



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**NOVA ROTA DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE
 NiMn_2O_4 USANDO O MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO**

ZILMA MENDES DE LIMA

**FORTALEZA - CE
2011**

ZILMA MENDES DE LIMA

**NOVA ROTA DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE
NiMn₂O₄ USANDO O MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO**

Dissertação de mestrado apresentada como pré-requisito para a obtenção do grau de Mestre, pelo Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki

FORTALEZA
2011

ZILMA MENDES DE LIMA

NOVA ROTA DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE
 NiMn_2O_4 USANDO O MÉTODO SOL-GEL PROTÉICO

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e um de janeiro do ano de dois mil e onze perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira
Universidade Federal do Ceará

A Deus.

À minha família.

Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre esteve presente em todos os momentos da minha vida e que nunca me deixou desistir.

Ao professor Sasaki que me deu a oportunidade de realizar esse trabalho.

Aos meus pais que com certeza estão muito felizes.

Aos meus irmãos que fazem parte da minha grande família.

Ao professor Lindomar que tanto me ajudou.

À minha grande amiga Joelma que sempre esteve presente dando toda ajuda necessária.

À família Anastácio Carvalho a qual eu considero minha família.

A todos os colegas que fazem parte do Laboratório de Raios-X, onde cada um contribuiu e me ajudou de forma significativa nesse trabalho: Joseane, Núbia, Nizomar, Paulo Victor Eufrásio, Yuri, Edipo, Paulo Victor, e um especial ao Erandir e Joel que foram de fundamental importância em alguns momentos de dificuldades.

À professora Selma e seu aluno Jonas do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica que tiveram toda a boa vontade em fazer as análises de TG.

À Tereza do Laboratório de Análises Térmica pela colaboração nas análises de DSC.

Aos professores Cristiano Meneses e Ricardo Emílio por aceitarem o convite para participarem da minha banca de defesa.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por ter aberto as portas para uma nova etapa acadêmica da minha vida.

A todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Esse trabalho consiste na obtenção de uma nova rota de síntese para o manganato de níquel (NiMn_2O_4) através do método sol-gel protéico, utilizando a gelatina comestível como precursor orgânico, bem como uma caracterização do mesmo. A síntese das nanopartículas foi realizada através da diluição de sais inorgânicos ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e gelatina em água destilada com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) em solução. Em seguida foi colocada em uma estufa com temperatura fixa de 100°C para que fosse seca. As amostras foram calcinadas numa faixa de temperatura de 600°C à 1000°C por um tempo pré-determinado. O forno utilizado na calcinação possui um formato tubular com sistema rotativo e inclinação ajustável, cujo principal objetivo é a obtenção de uma maior homogeneização das partículas. Foi realizada uma caracterização microestrutural cujos parâmetros calculados foram o tamanho e a microdeformação das nanopartículas. As técnicas empregadas para essa análise foram: a difração de raios-X com o uso do método Rietveld de refinamento de estrutura; a fluorescência de raios-X com o intuito de comprovar a estequiometria dos elementos presentes na síntese; medidas magnéticas com o objetivo de encontrar propriedades magnéticas do composto (NiMn_2O_4) e as análises térmicas TG e DSC para a determinação das perdas de massa e energia de ativação do material, durante o processo de sinterização. Todos os recursos e técnicas aplicadas na obtenção desse composto têm como objetivo otimizar o processo de sua obtenção; com diminuição de energia, tempo e custo.

Palavras-chave: Manganato de níquel, Nanopartículas, Sol-gel protéico.

ABSTRACT

This work presents a new route for the synthesis of nickel manganate (NiMn_2O_4) through the sol-gel protein method, using gelatin as an organic precursor. The synthesis of nanoparticles was performed by dilution of inorganic salts ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and gelatin in distilled water with the addition of sodium hydroxide (NaOH). This solution was then placed in an oven at a fixed temperature of 100°C to make it dry. The samples were calcined in a temperature range of 600°C to 1000°C for a predetermined time. The oven used in calcination has a tubular shape and is provided with rotation and adjustable tilt, whose main objective is to obtain a greater homogenization of the particles. Particle size and microstrain were calculated from the parameters obtained from the microstructural characterization. The technique used for this analysis were: the X-ray diffraction using the Rietveld method of structure refinement; the technique of X-ray fluorescence was applied in order to prove the stoichiometry of the elements present in the synthesis; magnetic measurements in order to find the magnetic properties of the compound (NiMn_2O_4) and the thermal analysis TG and DSC were performed to determine the loss of mass and energy variation of the material during the sintering process. The technique used to obtain nickel manganate allowed the optimization of the process. Thus obtaining the desired material with lower energy consumption, shorter time and lower cost than other processes commonly employed.

Keywords: Nickel manganate, nanoparticles, protein sol-gel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 - Estrutura do Espinélio (NiMn_2O_4)	8
FIGURA 3.1 – Reações envolvidas no processo de obtenção de pós cerâmicos via formação de polímeros orgânicos vítreos	13
FIGURA 3.2 - Estrutura tríplice hélice	18
FIGURA 3.3 - Fluxograma resumido do método Pechini e Sol-gel protéico.....	20
FIGURA 4.1 - Difração de raios-X em planos atômicos descrita por Bragg	22
FIGURA 4.2 - Esfera de Ewald.....	23
FIGURA 4.3 – Figura ilustrativa para o comportamento paramagnético quando $H = 0$ e $H \neq 0$, respectivamente.....	33
FIGURA 4.4 – Figura ilustrativa para o comportamento ferrimagnético	35
FIGURA 4.5 – Figura ilustrativa para o comportamento antiferromagnético quando $H = 0$ e $M \neq 0$	36
FIGURA 5.1 - Fluxograma de preparação das amostras	37
FIGURA 5.2 – Forno tubular bipartido com sistema rotativo e inclinação ajustável ..	39
FIGURA 5.3 - Difrátômetro de raios-X (Rigaku - DMAXB)	40
FIGURA 5.4 – Equipamento de Fluorescência de Raios-X (Rigaku - ZSX Mini II) ...	42
FIGURA 5.5 – Gráficos representativos do método OZAWA para obtenção da energia de ativação	43
FIGURA 6.1 – Curva característica da síntese (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +NaOH)	46
FIGURA 6.2 – Curva característica de TG (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +NaOH) para três taxas de aquecimento (15, 20 e 25 °C/min)	47
FIGURA 6.3 – Logaritmo de σ (taxa de aquecimento) em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da síntese (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +NaOH)	48
FIGURA 6.4 – Energia de ativação <i>versus</i> Massa para os processos termodegradativos da síntese (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +NaOH)	50
FIGURA 6.5 – DSC da síntese (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +NaOH)	51

FIGURA 6.6 – Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o NiMn_2O_4	54
FIGURA 6.7 – Curvas de magnetização FC e ZFC para $H = 100$ Oe	54
FIGURA 6.8 – Gráfico que representa o refinamento da amostra NiMn_2O_4 calcinada a 750°C por 6h	56
FIGURA 6.9 – Amostra calcinada a 600°C	57
FIGURA 6.10 – Amostra calcinada a 700°C	58
FIGURA 6.11 – Amostra calcinada a 750°C	58
FIGURA 6.12 – Amostra calcinada a 800°C	59
FIGURA 6.13 – Amostra calcinada a 900°C	59
FIGURA 6.14 – Amostra calcinada a 1000°C	60
FIGURA 6.15 – Percentual de massa do NiMn_2O_4 em função da temperatura.....	61
FIGURA 6.16 – Gráficos de Williamson-Hall extraídos das amostras calcinadas por 6h	62
FIGURA A - Gráficos obtidos pelo gráfico de W.H. para todas as famílias de planos nas diversas temperaturas de calcinação	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Propriedades físicas e químicas do níquel	6
TABELA 2.2 – Propriedades físicas e químicas do manganês	7
TABELA 6.1 – Parâmetros extraídos da regressão linear referentes aos processos termodegradativos da síntese (gelatina+NiCl ₂ .6H ₂ O+MnCl ₂ .4H ₂ O+NaOH) para o cálculo da energia de ativação	49
TABELA 6.2 – Análise de Fluorescência de Raios-X	52
TABELA 6.3 – Resultado da proporção molar de Ni e Mn	52
TABELA 6.4 - Parâmetros da célula unitária (a, b c, α, β, γ) e ICSD das fases encontradas nas amostras	55
TABELA 6.5 – Tamanho de partícula pela equação de Scherrer e pelo gráfico Williamson-Hall.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μ -XRF (Microfluorescência de Raios-X)
CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior)
DRX (Difração de Raios-X)
DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)
DTG (Termogravimetria Diferencial)
EDXRF (Florescência de Raios X por Dispersão de Energia)
FC (Resfriamento a campo nulo)
FCC (Cúbico de Face Centrada)
FRX (Fluorescência de Raios-X)
FWHM (Largura à Meia Altura)
ICSD (Base de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica)
LIF (Fluoreto de Lítio)
NTC (Controlador de Temperatura Negativa)
PET (Politereftalato de etileno)
PTC (Controlador de Temperatura Positiva)
SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica)
TAP (Bifitalato de tálio)
TG (Termogravimetria)
TXRF (Florescência de Raios-X por Reflexão Total)
UFC (Universidade Federal do Ceará)
WDXRF (Florescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda)
ZFC (Resfriamento a campo constante)

LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES

R = resistividade do material;

T = temperatura absoluta;

φ = constante do material (kelvin);

δ = fator de inversão;

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ = parâmetros de rede;

$d = d_{hkl}$ = distância interplanar entre os planos (hkl);

λ = comprimento de onda dos raios-X ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$);

n = número inteiro de comprimento de onda;

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

$K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ = linhas de emissão de raios-X;

$\vec{S}_0$ = vetor unitário da onda incidente;

S = vetor unitário na direção do feixe difratado;

$\vec{S}_l$ = função dos mínimos quadrados;

W_i = desvio para cada ponto do padrão de difração;

$I_i(\text{obs})$ = intensidade observada;

$I_i(\text{calc})$ = intensidade calculada;

S' = fator de escala;

K = representa os índices de Miller;

hkl = índices de Miller;

F_k = fator de estrutura para k-ésima reflexão de Bragg;

$2\theta_M$ = ângulo de espalhamento do monocromador para o feixe difratado;

P_K = função orientação preferencial;

$I_{i(\text{back})}$ = intensidade do background para o i-ésimo ponto;

N_n = fator de ocupação;

x, y e z = posições atômicas;

B = parâmetro térmico;

f_n = fator de espalhamento atômico para o n-ésimo átomo;

U, V e W = parâmetros refinados para o cálculo da FWHM (funções perfil);

NA, NB = parâmetros refinados para o cálculo do valor percentual que estão contribuindo para o perfil do pico (funções: Gaussiana e Lorentziana);

M = massa da célula unitária;
 Z = número de fórmulas por células unitárias;
 V = volume da célula unitária;
 x_j , y_j e z_j = coordenadas fracionárias da posição do j -ésimo átomo na cela unitária;
 η = parâmetro refinado que determina o percentual da contribuição de uma função;
 L = função lorentziana;
 G = função gaussiana;
 D = tamanho de partícula;
 β = largura a meia altura total do pico;
 β_{exp} = largura a meia altura do pico experimental;
 β_{inst} = largura a meia altura do pico instrumental de uma amostra padrão (LaB₆);
 κ' = constante que depende da reflexão e da forma do cristal;
 χ = susceptibilidade magnética;
 H = campo magnético externo;
 M = momento magnético;
 N = número de Avogadro;
 U_B = magneton de Bohr;
 C = constante de Curie;
 θ' = constante com dimensões de temperatura que obedece a lei de Curie.
 T_N = temperatura de Néel;
 ε = microdeformação;
 μ_{eff} = momento magnético efetivo;
 k = constante de Boltzmann;
 W' = massa fracionária de um material;
 R' = constante dos gases;
 b = grau de liberdade das moléculas;
 σ' = taxa de aquecimento.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT.....	VII
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS E CONSTANTES	XII
CAPÍTULO 1 - Introdução.....	1
1.1. Nanopartículas	1
1.2. Manganato de níquel	2
1.3. Objetivos	3
1.3.1. Objetivo geral	3
1.3.2. Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica	5
2.1. Níquel.....	5
2.2. Manganês.....	6
2.3. Aspectos estruturais do NiMn_2O_4	7
2.4. Obtenção do NiMn_2O_4	8
2.5. Aplicação do NiMn_2O_4	10
CAPÍTULO 3 – Os Métodos de Síntese de Pós Cerâmicos Nanoparticulados	12
3.1. Método Pechini.....	12
3.2. Método sol-gel convencional	15
3.3. Método sol-gel protéico	17
CAPÍTULO 4 – Técnicas de Caracterização.....	22
4.1. Difração de raios-X.....	22

4.1.1. Esfera de Ewald	23
4.1.2. Refinamento Rietveld	24
4.1.3 Tamanho de partícula: equação de Scherrer	28
4.1.4 Tamanho de partícula e microdeformação: gráfico Williamson- Hall	29
4.2. Fluorescência de raios-X	30
4.3. Análises térmicas	31
4.4. Magnetização	32
CAPÍTULO 5 - Experimental	37
5.1. Preparação das amostras	37
5.2. Forno	38
5.3. Descrição dos equipamentos	39
5.3.1. Difração de raios-X	39
5.3.2. Fluorescência de raios-X	41
5.3.3. Análises térmicas	42
5.3.4. Magnetômetro MPMS (SQUID)	44
CAPÍTULO 6 - Resultados e Discussão	46
6.1 – Análises térmicas	46
6.2 – Fluorescência de raios-X	51
6.3 – Medidas magnéticas	53
6.4 – Difração de raios-X	55
6.4.1 - Refinamento	55
6.4.2 – Concentração das fases para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas	57
6.4.3 – Tamanho de partícula	62
CAPÍTULO 7 – Conclusões e Sugestões de Continuidade	66
Apêndice	69
Referências	70

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 Nanopartículas

A cada dia cresce mais e mais o número de estudos sobre obtenção de nanopartículas. Isto é atribuído ao fato das inéditas propriedades físicas e químicas não encontradas no mesmo material de tamanho macro e microscópio, porém existentes nesta nova escala. Desta forma, novos métodos surgem todos os dias com o objetivo de possibilitar a obtenção de partículas com tamanhos nanométricos, com o mínimo grau de aglomeração, pequena faixa de distribuição de tamanho e com máximo de controle da morfologia. Entre os vários métodos existentes podemos citar: o método Pechini (PECHINI, 1967), o método sol-gel convencional (TANGERINO, 2010) e o método sol-gel protéico (MAIA, 2005). Neste trabalho o método utilizado foi o sol-gel protéico, fazendo o uso da gelatina comestível como precursor orgânico para o processo de polimerização, por se tratar de um método simples, econômico e eficaz (MEDEIROS, 2007).

Inúmeras características importantes estão presentes nas nanopartículas, uma das mais significativas é o aumento da área superficial em função do volume, uma vez que os átomos presentes na superfície realizam maiores interações físicas e químicas com o meio o qual estão contidos. Segundo Mamani (2009) esse fator influencia não só as propriedades das partículas isoladas como também a interação com outros sistemas. A área superficial elevada implica em um fator crítico no desempenho de catalisadores, promovendo grandes benefícios para o progresso da ciência. Nanopartículas de zeólitas, por exemplo, têm sido muito utilizadas como adsorventes para a purificação de gases (LUNA; SCHUCHARDT, 2001) e como secantes de solventes orgânicos (GIRÃO; MAIA; SILVA, 2002). Os catalisadores de zeólitas têm a capacidade de distinguir as moléculas dos reagentes uma das outras e fazer um controle seletivo de distribuição de produtos, dependendo das formas e tamanhos (JEWUR, 1985).

1.2 Manganato de níquel

NiMn_2O_4 é um semicondutor cerâmico, ou seja, é um material que possui um nível de condutividade entre os extremos de um isolante e um condutor. Nos últimos anos, esse composto vem sendo muito estudado, seja na forma de pó, seja na forma de filmes, devido principalmente sua grande aplicação no uso de termistores e catalisadores.

A seguir é feito um breve comentário sobre essas duas aplicações.

Os termistores são dispositivos termoelétricos produzidos a partir de um material cerâmico, onde a temperatura possui forte influência sobre suas propriedades. São muito utilizados como sondas de temperatura em aplicações industriais, em aparelhagem médica, em eletrodomésticos, em instrumentação para investigação científica, no setor automobilístico, em telecomunicações, em aplicações militares, entre outros (PENNSTATE, 2009).

A resistência elétrica dos termistores pode variar tanto diretamente como inversamente com o aumento da temperatura, dessa forma, os termistores podem se classificar como Coeficiente de Temperatura Positiva (PTC) ou Coeficiente de Temperatura Negativa (NTC). A equação que melhor representa a relação **resistência x temperatura** para esse dispositivo é dada pela equação (1.1):

$$R = R_0 \exp \left[\varphi \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (1.1)$$

onde R é a resistividade do material na temperatura T ; T é temperatura absoluta; φ é uma constante do material (em Kelvin).

Catalisador é uma substância que modifica a velocidade de uma reação química, sem que o mesmo apareça nos produtos finais. Dessa forma, a catálise é um processo de aceleração dessas reações provocada por adição do catalisador (*OSWALD apud MOORE*, 1976). As reações catalíticas são largamente estudadas uma vez que as ações promovidas pelas mesmas são de grande benefício para o progresso da ciência. Na química as nanopartículas são muito utilizadas em aplicações catalíticas, devido uma grande área superficial que essas minúsculas partículas possuem.

Atualmente diversos trabalhos sobre o NiMn_2O_4 vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de caracterizar o material e assim poder aplicá-lo de forma significativa na ciência e tecnologia. Os principais estudos estão relacionados principalmente a encontrar fase pura do material, assim como tamanhos nanométricos em condições de baixo custo e pouco tempo.

Schmidt *et al* (2003), Ashcroft, Terry e Gover, (2006) e Almeida *et al* (2008) são exemplos de pesquisadores que desenvolveram rotas diferentes para se obter NiMn_2O_4 , buscando sempre a otimização no produto final.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Obter nanopartículas de NiMn_2O_4 pelo método sol-gel protéico utilizando a gelatina comestível como precursor orgânico e realizar a caracterização micro-estrutural (tamanho e micro-deformação) pela equação de Scherrer e pelo gráfico de Williamson-Hall, utilizando a difração de raios-X; realizar um estudo das perdas de massa e variação de energia do referido composto.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos almejados neste trabalho são:

- a) Obter uma nova rota de síntese na obtenção de nanopartículas de NiMn_2O_4 com a adição de NaOH em solução;
- b) Através de análises térmicas, calcular a energia de ativação desse material;
- c) Alcançar uma boa homogeneização e uma estreita faixa de distribuição de tamanho das nanopartículas.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este tópico irá abordar conceitos e características dos principais elementos formadores do manganato de níquel, assim como o próprio composto, dando ênfase às suas importâncias, obtenções e aplicações.

2.1 Níquel

O níquel é um metal do grupo VIIIB da tabela periódica tendo número atômico 28, apresenta estados de oxidação que variam de (-1) a (+4), sendo o Ni (+2) o mais estável. É o vigésimo segundo elemento mais abundante em peso na crosta terrestre. Ele apresenta-se na cor branca-prateada e possui propriedades magnéticas. Este na forma metálica e massiva oferece grande resistência a oxidação, por isso usado na forma pura como proteção de peças metálicas. Possui grandes aplicações em ligas ferrosas e não-ferrosas para uso do setor industrial, fabricação de moedas, material militar, ligas elétricas, magnéticas, ligas de cobre-níquel entre outras. O Ni não reage com soluções alcalinas e por isso empregado nos equipamentos destinados à fabricação de NaOH (LEE, 2001).

A utilização do níquel na indústria siderúrgica chega a 70% nos países industrializados. Os 30% restantes são utilizados em ligas não-ferrosas, galvanoplastia e etc. Essa utilização está relacionada seguindo uma classificação de pureza do níquel. Desta forma na classe I estão os derivados de alta pureza ($\geq 99\%$ de níquel contido), nesta classe estão o níquel eletrolítico com 99,9% e o *carbonyl pellets* com 99,7% e na classe II os derivados contendo entre 20% e 96% de níquel onde podemos encontrar o ferroníquel, óxidos de níquel, matte, óxidos e sinter de níquel tendo estes, grande utilização na fabricação de aço inoxidável e ligas de aço (SILVA, 2001). A Tabela 2.1 mostra algumas propriedades químicas e físicas do níquel.

Tabela 2.1- Propriedades físicas e químicas do níquel.

Número Atômico	28
Peso Atômico	58,71
Ponto de Fusão	1.453 °C
Ponto de ebulição	2.732° C
Estados de Oxidação	+2, +3
Configuração eletrônica	(Ar) 3d ⁸ 4s ²

Fonte: [HTTP://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/ni.htm](http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/ni.htm)

2.2 Manganês

Manganês cujo símbolo é Mn, pertence ao grupo VIIB da tabela periódica, possui número atômico 25 e configuração eletrônica 4s² 3d⁵. Seus estados de oxidação variam de (-3) a (+7), quando todos os elementos são usados para formar ligações, sendo o estado (+2) o mais estável e comum. É o décimo-segundo elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre, sendo extraído predominantemente como o minério pirolusita (MnO₂). O metal puro apresenta reduzidas aplicações, desta forma 95% dos minérios de manganês produzidos são utilizados na indústria siderúrgica, para a produção de ligas, sendo a mais importante delas a de ferro-manganês. O Mn assemelha-se ao ferro em suas propriedades físicas e químicas. Entre seus vizinhos na tabela periódica, se apresenta como o mais reativo. Se fortemente aquecido, o metal maciço reage com muitos não-metais (O₂, N₂, Cl₂, e F₂, formando Mn₃O₄, Mn₃N₂, MnCl₂ e uma mistura de MnF₂ e MnF₃). Apresenta coloração cinza-clara e alto grau de dureza. Possui grande aplicação na produção de pilhas eletrolíticas, cerâmicas, ligas especiais, produtos químicos entre outros (LEE, 2001).

O minério de manganês é um recurso natural que ocupa papel importante no Brasil, seja pelas reservas existentes, seja pela essencialidade na produção de ferroligas e aço. A principal fonte de consumo é a indústria siderúrgica, onde apresenta cerca de 85% da demanda em nível mundial. Geologicamente o manganês está distribuído na forma de óxidos como a *pirolusita* (MnO₂), e a

hausmannita (Mn_3O_4). Os manganatos e permanganatos são os compostos de manganês que mais se destacam (SILVA, 2001).

Algumas propriedades físicas e químicas do manganês podem ser observadas na Tabela 2.2

Tabela 2.2 - Propriedades físicas e químicas do manganês

Número Atômico	25
Peso Atômico	54,93
Ponto de Fusão	1.244 °C
Ponto de ebulição	2.097° C
Estados de Oxidação	+2, +3, +4, +5, +6, +7
Configuração eletrônica	(Ar) $3d^5 4s^2$

Fonte: [HTTP://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/mn.htm](http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/mn.htm)

2.3 Aspectos estruturais do NiMn_2O_4

Manganato de níquel é um composto que possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio de fórmula química $\text{Mn}_\delta \text{Ni}_{1-\delta} [\text{Ni}_\delta \text{Mn}_{2-\delta}] \text{O}_4$, onde o δ determina o grau de inversão. Quando $\delta = 0$ o espinélio é normal, $\delta = 1$ é inverso e para $0 \leq \delta \leq 1$, tem-se um espinélio misto. O grau de inversão é um fator determinante para se obter as propriedades elétricas e magnéticas do material (ASHCROFT; TERRY; GOVER, 2006). Sua estrutura consiste de sítios tetraédricos ocupados pelo Ni e octaédricos ocupados pelo Mn distribuídos em uma geometria cúbica de face centrada (fcc).

A Fig. 2.1 mostra a estrutura cristalina do manganato de níquel, a qual pertence ao grupo espacial $Fd3m$ onde sua forma cúbica possui os seguintes parâmetros de rede: $a = b = c = 8,4028 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (RENAULT; BAFFER; HUBER, 1972).

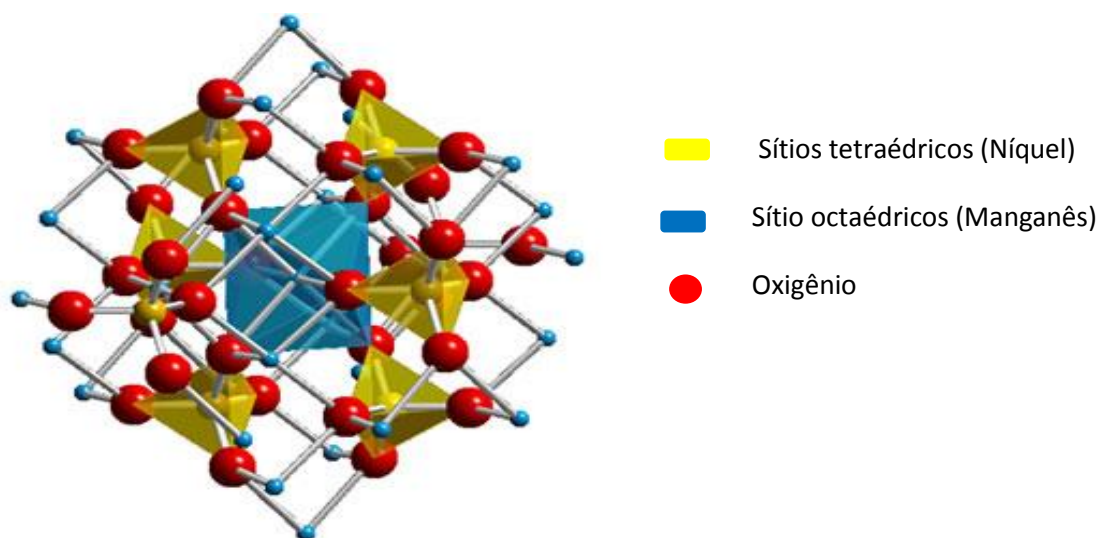


Figura 2.1 - Estrutura do Espinélio (NiMn_2O_4)
Fonte: SILVA, www.e-agps.info

2.4 Obtenção do NiMn_2O_4

Ao longo dos anos observa-se um crescente interesse nos estudos de materiais que se cristalizam com uma estrutura espinélio (SILVIA, 2006). O NiMn_2O_4 em particular, é um material bastante estudado em virtude de suas propriedades físicas como resistência térmica e atividades catalíticas.

Segundo a literatura vários métodos têm sido utilizados com o intuito de se obter a fase pura de NiMn_2O_4 , bem como tamanhos nanométricos do mesmo. Dentre os métodos existentes podemos citar trabalhos de alguns autores:

Almeida *et al* (2008) obtiveram nanopartículas de NiMn_2O_4 através da mistura de sais inorgânicos $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em gelatina dissolvida em água destilada (caracterizando uma solução sol-gel). O gel formado foi levado à estufa e seco a temperatura de 80°C por cinco dias. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 600°C a 1000°C permanecendo nessas temperaturas por um tempo de 6h. O tamanho médio das nanopartículas encontradas foi de 14nm a 44nm.

Segundo Ashcroft, Terry e Gover (2006) estudaram vários métodos de obtenção do NiMn_2O_4 e afirmam que um grande número de pesquisadores usam uma mistura de óxidos para produção do manganato de níquel. A pesquisa usando o método de reação do estado sólido entre o NiO e o MnO_2 mostrou que em todas as amostras foi detectado uma fase indesejável de NiO . Outra pesquisa mostrou que, na busca de eliminar a fase não esperada, foi aumentada a temperatura de calcinação, porém concluíram que em todas as amostras de NiMn_2O_4 obtidas por esse método apresentaram fases indesejáveis, conforme análises feitas DRX. Desta forma, o método de síntese de reação do estado sólido citado acima, é insatisfatório para a obtenção do NiMn_2O_4 puro.

No trabalho de Ashcroft, Terry e Gover (2006) obteve-se NiMn_2O_4 através da mistura dos acetatos tetra-hidratados, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. As massas dos acetatos foram misturadas e dissolvidas em água destilada e uma solução de hidróxido de sódio foi adicionada lentamente com o objetivo de se obter uma completa precipitação. A mistura foi agitada entre 4h e 8h e depois filtrada. Em seguida a amostra foi lavada várias vezes com água destilada para remover restos de material que não foram reagidos completamente, logo em seguida foi colocada para secar a 120°C durante 12h. As amostras preparadas foram calcinadas nas temperaturas 600°C – 1100°C permanecendo nessa temperatura por 48h numa taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os autores desse trabalho conforme as análises realizadas pela DRX e o refinamento das amostras, concluíram que em todas as temperaturas de calcinação foram encontradas fases indesejadas (Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e NiO) e que a presença delas diminuía com o aumento da temperatura. Para essas amostras os melhores resultados obtidos foram a partir de 800°C , onde o número de impurezas encontrado foi o menor possível. Para esse sistema foram obtidas partículas de NiMn_2O_4 com tamanhos de aproximadamente 100 nm.

Schmidt *et al* (2003) obtiveram NiMn_2O_4 através de decomposição térmica do co-precipitado do oxalato de níquel-manganês $\text{NiMn}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A fase pura foi encontrada a temperaturas acima de 800°C com tamanho médio de grão variando de $1\ \mu\text{m}$ à $5\ \mu\text{m}$ aproximadamente.

Fritscha *et al* (1998) estudando uma correlação entre a estrutura, a microestrutura e as propriedades elétricas de termistores (NTC) a base de manganato de níquel, obtiveram o referido composto (NiMn_2O_4) de fase pura através de uma co-precipitação da mistura de cloreto de níquel e cloreto de manganês com oxalato de amônia. Os precipitados obtidos foram filtrados e lavados. A fase única do espinélio foi conseguida com uma decomposição térmica dos precursores a 900°C .

Åsbrink *et al* (1997) obtiveram monocristais de NiMn_2O_4 através do aquecimento prolongado da mistura equimolar de NiO e Mn_2O_3 em um tubo fechado a vácuo por 45 dias a 1323 K. O objetivo desse trabalho foi estudar um monocristal de NiMn_2O_4 usando a difração de raios-X e algumas propriedades físicas desse material.

2.5 Aplicação do NiMn_2O_4

Entre as várias aplicações do NiMn_2O_4 , podemos destacar trabalhos elaborados por alguns autores a fim de mostrar suas experiências com o referido composto.

Schmidt, Basu e Brinkman (2004) afirmam que o manganato de níquel é um material cerâmico cuja resistência elétrica diminui exponencialmente com o aumento da temperatura e que o coeficiente de temperatura negativa (NTC) da resistência desse material o torna útil para o uso de sensores de temperatura como, os termistores.

Mehandjiev *et al* (2001) investigaram as atividades de NiMnO_3 e NiMn_2O_4 durante a decomposição catalítica do ozônio na oxidação do benzeno em baixas temperaturas ($20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$). A sensibilidade dos dois óxidos a venenos catalíticos, tais como óxidos de nitrogênio, durante a decomposição do ozônio foi comprovada para ambos. Com base nos resultados experimentais, os referidos autores

concluíram que os compostos obtidos (NiMnO_3 e o NiMn_2O_4) têm uma atividade elevada nas reações de oxidação do CO e do CH na presença do ozônio. E amostras com estrutura da *ilmenita* (ABO_3) possuem uma atividade catalítica mais elevada e que o oxigênio da superfície do NiMnO_3 é mais reativo na temperatura ambiente do que o do NiMn_2O_4 . Com isso, confirmou-se a hipótese de que quando o níquel e o manganês estão em coordenação octaédrica, a atividade do catalisador é mais elevada e a estabilidade para venenos catalíticos fica aumentada.

De acordo com Györgyfalva *et al* (2001), os termistores NTC baseados no NiMn_2O_4 , possuem grandes aplicações industriais e domésticas. São também bastante usados como dispositivos de proteção de materiais com auto-aquecimento.

CAPÍTULO 3 – OS MÉTODOS DE SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS NANOPARTICULADOS

Os processos de obtenção de nanopartículas estão sendo cada vez mais buscados e aprimorados. As propriedades dos materiais de tamanhos nanométricos exigem um controle redobrado nos cuidados específicos na preparação da síntese. Desta forma, destacam-se alguns cuidados como: rigoroso controle da composição química, homogeneidade química na distribuição de dopantes e minimização na formação de aglomerados, bem como um controle da fase cristalina desejada. Tais cuidados são essenciais para obtenção de bons resultados. Dentre os métodos existentes podemos citar: Método Pechini (formação de polímeros orgânicos vítreos) e o método sol-gel (Convencional e Protéico).

3.1 Método Pechini

Esse método consiste da complexação e polimerização em meio orgânico. Ele permite uma boa homogeneização química dos cátions, além de proporcionar um controle térmico adequado a fim de que a parte orgânica seja eliminada e a fase desejada seja obtida.

Segundo Mazali (2005), a rota envolvendo a formação de polímeros orgânicos vítreos foi proposta originalmente por Pechini (PECHINI, 1967). O processo explora a propriedade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos, como cítrico, láctico e glicólico, têm de formar quelatos com diversos cátions metálicos. Quando os quelatos são misturados a um álcool polihidroxilado (como o etilenoglicol) juntamente com o excesso de um ácido α -hidroxicarboxílico, sob aquecimento, ocorre uma reação de condensação entre o álcool e o quelato ácido que se poliesterifica formando uma resina. Um excesso de ácido α -hidroxicarboxílico é adicionado à solução de etilenoglicol e quelato ácido para possibilitar uma maior

ramificação da cadeia do éster, originando o poliéster ou polímero de cadeia longa, sem qualquer ponto de cristalização, onde o cátion constituinte da matriz e os dopantes ficam homoganeamente distribuídos. A decomposição térmica da resina gera um escurecimento, sendo que a 200°C tem-se a formação de uma espécie de borra, mas a estrutura ainda é mantida e os cátions não migram, evitando a segregação e a heterogeneidade da mistura. Em temperaturas mais elevadas (300°C – 600°C) a parte orgânica é eliminada, formando-se o pó inorgânico com estequiometria desejada. A Fig. 3.1 mostra as reações envolvidas neste processo.

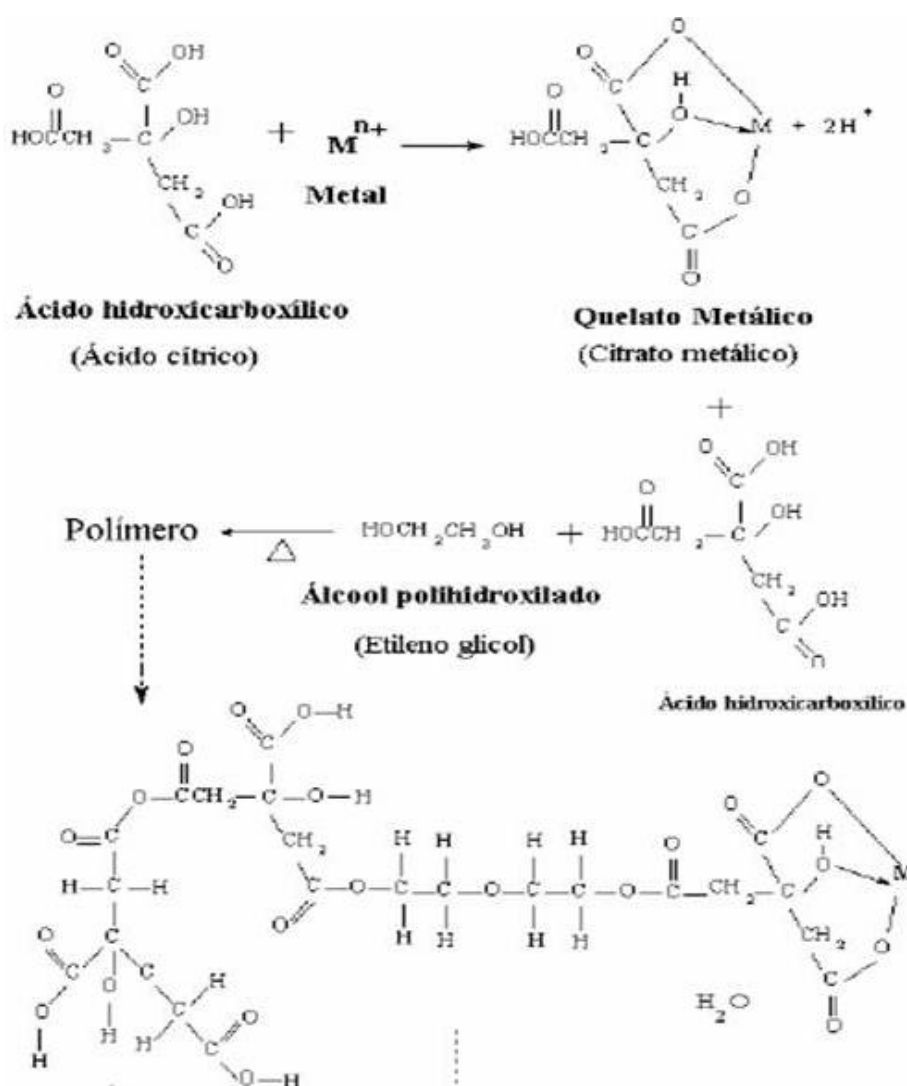


Figura 3.1 – Reações envolvidas no processo de obtenção de pós cerâmicos via formação de polímeros orgânicos vítreos.

Dentre as várias vantagens existentes nesse método podemos citar: eficácia na preparação de pós apresentando uma boa homogeneidade e reatividade química, facilidade no processo de inclusão de dopantes (CASTRO, 2005); controle da estequiometria em sistemas complexos a temperaturas relativamente baixas (MAIA, 2005).

Tendo em vista as vantagens citadas acima, bem como outras apresentadas pelo método, diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos utilizando este método.

Brito (2009), produziu nanopartículas de Titanato de Bário com o objetivo de caracterizar e promover uma modificação superficial das mesmas. O precursor polimérico foi obtido em duas etapas. A primeira etapa foi realizada com três composições diferentes: (BaTiO_3) , $(\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3)$ e $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3)$. A resina foi originada da proporção molar Ba-Sr: Ti: Ácido cítrico: Etilenoglicol $\rightarrow 1 : 1 : 4 : 16$. A segunda etapa foi preparada com o (BaTiO_3) com excesso de bário para avaliar o balanço estequiométrico com a dissolução do íon Ba^{2+} verificada no processo de lixiviação: $(\text{Ba}_{1,10}\text{TiO}_3)$, $(\text{Ba}_{1,20}\text{TiO}_3)$ e $(\text{Ba}_{1,30}\text{TiO}_3)$. Após essa preparação, foi feita a solubilização de Ti adicionado lentamente em etileno glicol a aproximadamente 90 °C por 30 minutos, em seguida foi adicionado todo o ácido lentamente para dissolução completa dos precipitados. Finalmente foi adicionada a relação Ba-Sr a partir dos carbonatos até a completa reação e solubilidade dos mesmos, sendo mantida a agitação por mais 30 minutos, a partir daí elevou-se a temperatura aproximadamente 140 °C para ocorrer a polimerização mantendo sob agitação por 2 horas. A resina obtida foi pré-calcinada em atmosfera oxidante com fluxo constante de ar natural e uma taxa de aquecimento de 2°C/min seguindo três patamares de 5 horas em 200°C, 300°C e 500°C para a decomposição total do polímero. Em seguida, o pó obtido foi macerado e calcinado na temperatura de 600°C a 950°C.

3.2 Método sol-gel convencional

O termo *sol-gel* é bastante utilizado para descrever a preparação de materiais cerâmicos, através de processos na preparação do *sol*. (RAHAMAN, 2003). *Sol* é descrito como uma suspensão de partículas coloidais, enquanto que *gel* refere-se a uma massa semi-rígida, que se forma, quando as partículas coloidais estão ligadas na forma de rede ou ainda quando as moléculas poliméricas estão interligadas. As partículas coloidais se caracterizam por serem densas e apresentarem dimensões que variam de (~ 1 a 1000 nm).

O método sol-gel convencional é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos que ocorre a temperaturas relativamente baixas usado para preparações de pós, monólitos e filmes, obtendo um nível de pureza e homogeneidade equivalentes aos processos feitos a altas temperaturas (TANGERINO, 2010). As reações químicas, que ocorrem durante a conversão da solução precursora para o estado de gel, exercem forte influência na estrutura e homogeneidade química do mesmo.

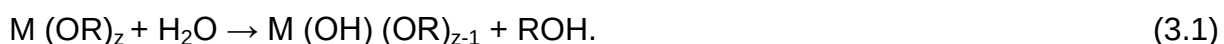
Conforme Brinker e Sherer (1990), os alcóxidos metálicos são comumente usados no processo sol-gel, devido a sua grande facilidade de reação com a água. Entre os mais utilizados estão os metais de transição (Ti, Zr), os quais são amplamente aplicados como precursores moleculares vítreos e cerâmicos. Os alcóxidos estão inseridos na classe dos compostos organometálicos, que têm um ligante orgânico ligado a um átomo de metal ou metalóide, cuja fórmula geral é $\mathbf{M}(\mathbf{OR})_z$ onde $\mathbf{M}$ é um metal de valência z , $\mathbf{O}$ oxigênio e $\mathbf{R}$ um grupo alquila.

A produção dos géis ocorre por meio de dois estágios: hidrólise e condensação. A hidrólise é a principal reação química que conduz à transformação de precursores aos produtos finais, isto é, os óxidos. A condensação é responsável pela polimerização desses precursores. Fatores físicos e químicos como: temperatura, pH, eletronegatividade do(s) metal(is) envolvido(s), concentração dos

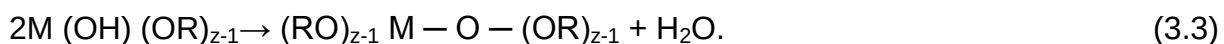
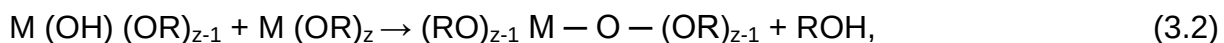
reagentes e catalisadores, têm grande influência sobre os processos de polimerização e conseqüentemente nas propriedades dos óxidos (SOL-GEL CHEMISTRY).

Os estágios envolvidos nesse método, de um modo geral, podem ser descritos pelas equações (3.1), (3.2) e (3.3) a seguir:

Inicia-se com uma reação de hidrólise na qual os grupos alcóxidos (OR) são substituídos por grupos hidroxilas (OH):



Subsequentemente ocorrem reações de condensação dos grupos hidroxila, responsáveis pela formação do sol e conseqüentemente a do gel.



Esse método possui uma boa eficiência por envolver temperaturas relativamente baixas e por alcançar uma boa homogeneização na solução final, porém apresenta sérias desvantagens como: alto custo dos reagentes e a solubilidade limitada dos alcoóis, fazendo com que a produção em grande escala torne-se inviável; riscos a saúde pelo fato das soluções possuírem elevado grau de toxicidade durante a calcinação.

Nassar, Younés e Sidney (2002) sintetizaram sílicas a partir do processo sol-gel com diferentes tipos de alcóxidos, utilizando a catálise ácida e básica com o objetivo de funcionalizá-las. Ao TEOS (tetraetilortossilicato) foram adicionados os alcóxidos MTMS (metiltrimetoxissilano) ou APTS (aminopropiltriethoxissilano) ou

TMOSCI (cloropropiltrimetoxissilano), o catalisador (HCl ou NH_4OH) e H_2O , utilizando o etanol como solvente. Esse procedimento foi realizado sob agitação magnética por trinta minutos. Os sóis foram deixados em repouso até formação dos sólidos, os quais foram triturados e secos a 50°C por 48h. As técnicas de absorção no infravermelho e análises elementar indicaram resultados positivos e satisfatórios na realização desse trabalho.

3.3 Método sol-gel protéico

O processo sol-gel protéico é uma variação do processo sol-gel, que usa um precursor protéico, diferente do método convencional que faz o uso do precursor alcóxido, como já foi dito anteriormente.

A idéia surgiu através do uso da água de coco (MACEDO; SASAKI, 2002), pelo fato de haver uma grande concentração de proteína e açúcar na sua composição. Através de vários estudos e fazendo uma analogia com resultados obtidos, a gelatina comestível está sendo usada como uma nova rota para obtenção dessas nanopartículas uma vez que, assim como a água de coco, ela também possui concentrações bastante significativas de proteína (MACEDO, 1998; MENESES, 2003).

Apresenta-se a seguir uma breve revisão sobre a gelatina, mostrando sua origem, composição, produção e algumas aplicações.

De acordo com o fabricante GELITA[®], a gelatina comestível é um alimento natural extraída de peles (suínas e bovinas) e ossos bovinos. A fabricação da gelatina é essencialmente feita da proteína (colágeno). O colágeno por sua vez é uma escleroproteína ou uma proteína fibrilar (proteína longa e filamentosa) que se constitui de aproximadamente 1.050 aminoácidos.

A gelatina é muito utilizada como agente de gelificação de dispersão dos alimentos, encapsulamento de drogas, cosméticos, fármacos e na formulação de embalagens biodegradáveis.

A gelatina é composta basicamente de 84% a 90% de proteína, 8% a 12% de água e de 2% a 4% de sais minerais. A produção da gelatina se dá através de dois processos: no primeiro tem-se a gelatina do tipo A (YAKIMETS, 2005), a qual é obtida através de peles suínas e tratadas em meio ácido (pH ~5,5) e no segundo processo a gelatina do tipo B, que é obtida de peles e ossos bovinos e tratadas em meio alcalino (pH ~9).

De acordo com Rivero, Garcia e Pinotti (2010), a gelatina é uma mistura de vários aminoácidos que se interagem por meio de ligações peptídicas com outras cadeias de aminoácidos através de ligações de hidrogênio dando origem a uma estrutura chamada de tripla hélice. Esta por sua vez em contato com estruturas idênticas adquire uma forma enovelada. Na Fig. 3.2 podemos ver uma ilustração da estrutura tripla hélice.

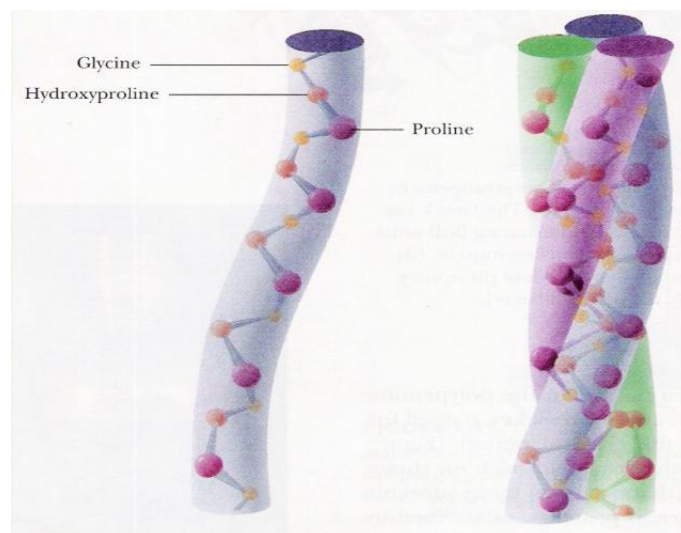


Figura 3.2 – Estrutura tríplice hélice
Fonte: CAMPBEL, 1999.

A cadeia polimérica da gelatina é composta basicamente por 18 aminoácidos, dos quais os de maior concentração são: a glicina e a prolina (MEDEIROS, 2007).

Pelo fato da gelatina possuir uma grande capacidade de biodegradabilidade e biocompatibilidade em ambientes fisiológicos, assim como suas propriedades, faz com que o uso desse produto no preparo de algumas sínteses, seja de grande interesse científico (PORTO, 2007).

De forma simplificada, o método sol-gel protéico consiste primeiramente da dissolução da gelatina em água a aproximadamente 40°C sob constante agitação. Nesse momento começa a etapa de desnovelamento da estrutura da gelatina, que antes era mantida através das ligações de hidrogênio e interações entre os grupos *R* (amina e ácido carboxílico) dos aminoácidos constituintes. Logo em seguida, adicionam-se os sais metálicos na solução de gelatina em proporção estequiométrica. A partir daí ocorrerão interações entre os íons metálicos e os grupos reativos da estrutura da gelatina. As proteínas são formadas por cadeias de aminoácidos que apresentam os grupos amina (NH₂) e o ácido carboxílico (COOH), os quais são os principais responsáveis pelas interações com os metais (JESUS, 2007).

As ligações polipeptídicas da cadeia polimérica são do tipo covalente estáveis e a dispersão dos íons metálicos se dá com a utilização de uma base forte (NaOH), que promove o reticulamento das ligações polipeptídicas proporcionando, assim, interações de Van der Waals entre os íons metálicos e os aminoácidos. A etapa seguinte é da secagem, que resulta na formação de uma estrutura com aspecto esponjoso, decorrente da eliminação de água e carbonização da estrutura polimérica da gelatina. O último passo é o da calcinação, onde ocorre a formação das estruturas cristalinas (NOGUEIRA, 2005).

Por tudo que já foi dito até o momento, pode-se concluir que o método sol-gel protéico assemelha-se ao método dos precursores poliméricos (Método Pechini), porém, uma das grandes diferenças está na ausência da etapa de

polimerização, Fig. 3.3. No método sol-gel protéico a cadeia polimérica existente, é a própria cadeia formada pelos aminoácidos. Desta forma o processo torna-se mais simples e rápido.

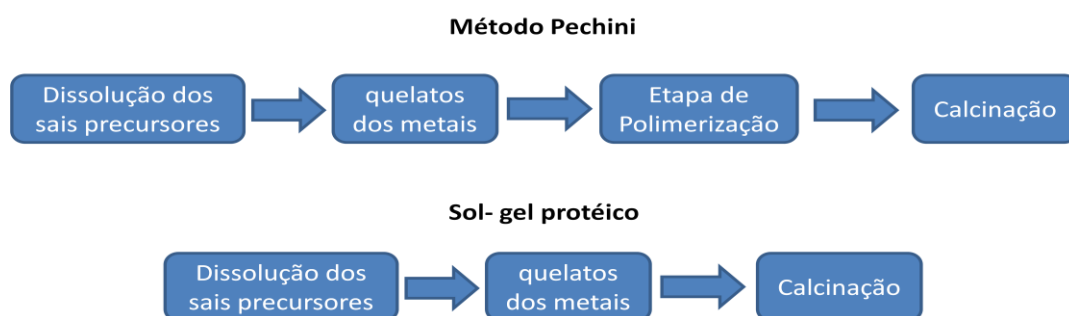


Figura 3.3 - Fluxograma resumido do método Pechini e Sol-gel protéico.

A seguir são apresentados alguns trabalhos que aplicaram o processo sol-gel protéico utilizando a gelatina comestível como precursor orgânico.

Maia (2005), sintetizou nanopartículas de NiO utilizando água destilada, gelatina comestível e cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e em algumas amostras foi adicionado NaOH. As amostras foram calcinadas nas temperaturas de 400°C , 500°C , 600°C e 700°C . Os tamanhos de partículas obtidos variaram de 13 nm a 126 nm.

Nogueira (2005), produziu aluminato de níquel (NiAl_2O_4) utilizando as misturas de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionadas a água e gelatina. As amostras foram calcinadas nas temperaturas (500°C , 600°C , 700°C , 800°C , 900°C e 1000°C), onde os tempos de permanência variaram de 3, 6, 9 e 12h, numa taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Os resultados obtidos foram bastante significativos uma vez que o maior tamanho de partícula encontrado foi de 39 nm; acima de 700°C as concentrações de NiAl_2O_4 foram superiores a 80 % em massa e em algumas séries as amostras apresentaram boa homogeneidade, constatado pelo gráfico de Williamson-Hall (WILLIAMSON-HALL, 1953).

Medeiros (2007), com o objetivo de obter nanopartículas de óxido de cromo (Cr_2O_3) preparou e caracterizou amostras numa mistura estequiométrica de cloreto de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), gelatina, hidróxido de sódio (NaOH) e água, divididas em dois processos, onde o primeiro diferencia do segundo pela a adição do NaOH . Amostras foram calcinadas nas temperaturas de: 300°C , 350°C , 400°C , 450°C e 500°C numa taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. O tamanho de partícula das amostras variou de 22 a 377 nm.

CAPÍTULO 4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica analítica onde o fenômeno de interação ocorre entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos constituintes da amostra analisada. Para que a difração de raios-X aconteça, algumas condições são necessárias. Tomando dois planos paralelos **A** e **B** como mostra a Fig. 4.1, separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} , e supondo que um feixe de raios-X paralelos, monocromático e em fase, com comprimento de onda λ , seja incidido sobre esses dois planos formando um ângulo θ , nesse momento dois raios **1** e **2** serão difratados pelos átomos **P** e **Q**. Se a diferença de caminho entre os dois feixes for igual a um número inteiro, n , de comprimento de onda, uma interferência construtiva irá ocorrer, nesse momento a condição de difração será satisfeita e obedecerá a Lei de Bragg, descrita pela Equação 4.1.

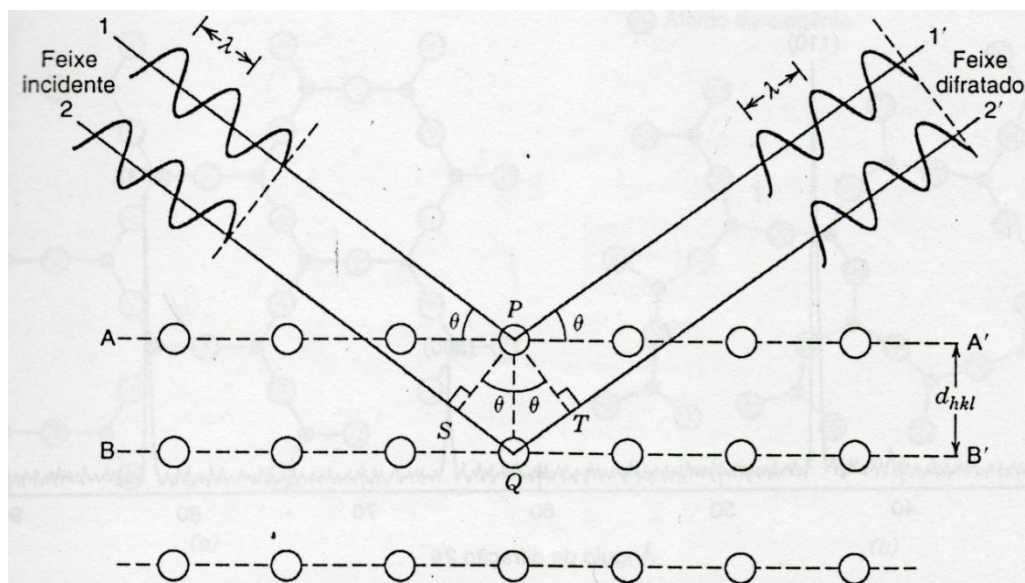


Figura 4.1 - Difração de raios-X em planos atômicos descrita por Bragg. (CALLISTER, 1999).

A lei de Bragg é representada matematicamente por:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (4.1)$$

onde n é um número inteiro; λ o comprimento de onda; d a distância interplanar e θ o ângulo entre o feixe difratado e o plano.

4.1.1 Esfera de Ewald

Outra forma de visualizar a difração de raios-X, no espaço recíproco e espaço real, é através da conhecida esfera de Ewald. Por meio desta é possível encontrar a direção dos raios difratados por um cristal (GUINIER, 1994).

No espaço recíproco o vetor $\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ na Fig. 4.2, é escrito como uma combinação linear dos vetores base da rede recíproca ($\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$) e os múltiplos inteiros: h , k e l são conhecidos como índices de Miller.

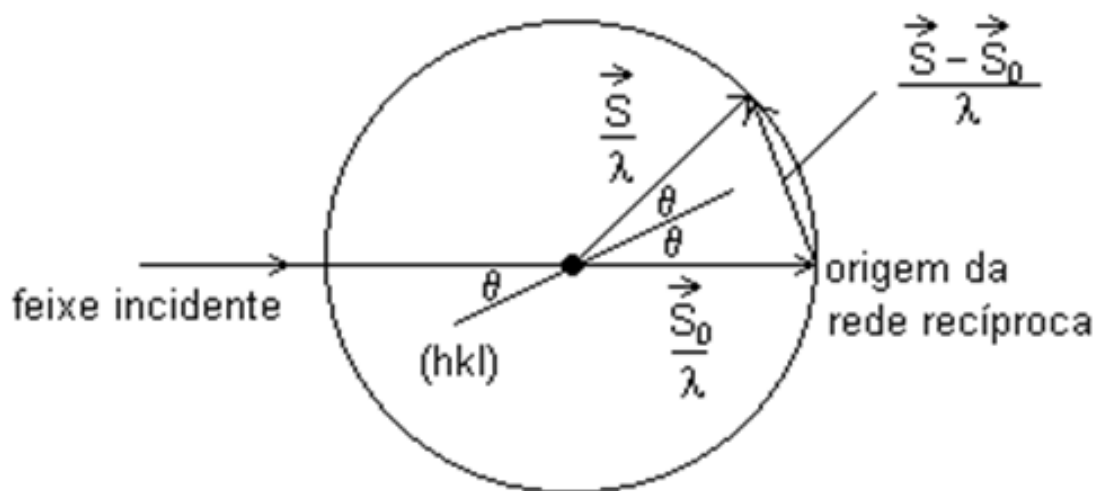


Figura 4.2 – Esfera de Ewald (GUINIER, 1994).

Analisando a esfera e executando alguns cálculos vetoriais é possível chegar ao valor da distância interplanar d pela lei de Bragg da Equação 4.1. Observando a Fig. 4.2, podemos analisar ainda que apenas os vetores que tocam a esfera podem produzir o efeito de difração:

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* . \quad (4.2)$$

Os vetores $\frac{\vec{S}_o}{\lambda}$ e $\frac{\vec{S}}{\lambda}$ são chamados de vetores de onda do feixe incidente e difratado, respectivamente.

4.1.2 Refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld é uma ferramenta poderosa para análise estrutural da maioria dos materiais cristalinos na forma de pó. O primeiro programa desenvolvido por Rietveld (RIETVELD, 1967) trazia consigo, alguns erros no resultado final dos cálculos para medidas de difração (erro de *background*), porém em 1969 o método Rietveld foi aperfeiçoado e se propagou no mundo inteiro (RIETVELD, 1969). A princípio o método era aplicado apenas em materiais analisados por difração de nêutrons, posteriormente depois de algumas adaptações, foi possível sua aplicação também em medidas obtidas por difração de raios-X (YOUNG *et al*, 1977).

Esse método tem como principal objetivo fazer ajustes, mais precisamente de parâmetros chamados estruturais e instrumentais, mediante um padrão já existente. Esses ajustes são feitos com o uso do método matemático chamado de mínimos quadrados, onde o programa procura minimizar a função S_r ,

que é definida como a soma sobre todos os pontos do padrão de difração da diferença da intensidade observada e a calculada:

$$S = \sum w_i (I_{i(\text{obs})} - I_{i(\text{calc})})^2, \quad (4.3)$$

onde, $I_{i(\text{obs})}$, $I_{i(\text{calc})}$ são a intensidade observada e a calculada para o i-ésimo ponto no padrão de difração; respectivamente e $W_i = 1 / I_{\text{obs}}$ corresponde ao desvio para cada ponto.

A função que representa o cálculo da intensidade no i-ésimo ponto é dada por:

$$I_i(\text{calc}) = s' \sum_K L_K |F_K^2| \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K + I_i(\text{back}), \quad (4.4)$$

onde S' é o fator de escala; K representa os índices de Miller (hkl) para cada reflexão de Bragg; L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e o de multiplicidade p expressos por:

$$L_K = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) p, \quad (4.5)$$

F_K é o fator de estrutura para a K-ésima reflexão de Bragg; $\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função perfil da reflexão; $2\theta_M$ é o ângulo de espalhamento do monocromador para o feixe difratado, P_K é a função orientação preferencial e $I_{i(\text{back})}$ a intensidade do *background* para o i-ésimo ponto:

$$F_K = F_{hkl} = \sum_{n=1}^N N_n f_n \exp \left[-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)], \quad (4.6)$$

onde N_n é o fator de ocupação; x_n , y_n e z_n são as posições atômicas, B é o parâmetro térmico e f_n é o fator de espalhamento atômico para o n -ésimo átomo.

É importante ressaltar que o refinamento precisa seguir uma sequência, onde normalmente os primeiros parâmetros que são refinados, chamados instrumentais são: fator de escala (entre as intensidades calculada e experimental), *background* (linha de base), W , NA e NB . Logo em seguida são ajustados os parâmetros estruturais, os quais estão relacionados com a amostra: parâmetros de rede (a , b , c) e quando necessários, α , β e γ ; posições atômicas (x , y , z), parâmetros térmicos (isotrópicos ou anisotrópicos) e por último o V e U os quais juntamente com o W são parâmetros de ajustes da largura a meia-altura (CAGLIOTTI, 1958) expressa na forma:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W = (FWHM)^2 \quad (4.7)$$

As larguras a meia altura dos picos de difração, extraídas do refinamento pelo método Rietveld são usadas para o cálculo do tamanho da partícula, bem como sua micro-deformação. Esses dois parâmetros microestrutural de cada amostra são calculados pelas equações de Scherrer e pelo gráfico Williamson–Hall que veremos no decorrer deste trabalho.

De acordo com Mccusker e colaboradores (1999), para obter um bom refinamento alguns critérios devem ser tomados em relação às medidas:

- Alinhamento e calibração do goniômetro;
- Preparação adequada da amostra, procurando boa homogeneidade (tamanho e forma);
- Tamanho da fenda;

- A velocidade de deslocamento angular com passos regulares de 0.01 a 0.05 em 2θ ;
- Intensidade da ordem de 10.000 contagens.

Vale ressaltar ainda que, as amostras analisadas neste trabalho foram refinadas utilizando o programa DBWS (BLEICHER; SASAKI; PAIVA-SANTOS, 2000). Esse é um programa escrito em linguagem Fortran e exibido em uma plataforma gráfica, cujo objetivo é refinar dados obtidos pelo difratômetro de raios-X, que possui duas linhas de emissão característica ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$).

A concentração de cada fase de uma amostra é dada após o refinamento sempre que a quantidade de amorfo for desprezível, desta forma a interfase DBWSTools determina a fração em massa de cada fase, supondo que a soma de todas as fases seja 100%, (YOUNG; LARSON; PAIVA-SANTOS, 2000) dada pela equação:

$$Wp = \frac{Sp (ZMV)p}{\sum_{i=1}^N Si (ZMV)i} , \quad (4.8)$$

onde p é o valor de i para uma fase particular entre N fases presentes, si é o fator de escala, M é a massa da célula unitária em unidade atômica de massa, Z é o número de fórmulas por células unitárias e V o volume da célula unitária.

A função perfil utilizada nos refinamentos foi a pseudo-Voigt , por apresentar uma maior aproximação no ajuste dos picos de difração. Ela é formada pela combinação de duas outras funções e é dada por:

$$pV(x) = \eta L(X) + (1 - \eta)G(X), \quad 27$$

(4.9)

onde η é um parâmetro refinado que determina o percentual da contribuição de cada função; L é a função lorentziana e G a função gaussiana.

O resultado do refinamento pelo método Rietveld é usado para o cálculo do tamanho da partícula, bem como sua micro-deformação. Os resultados são tirados das equações de Scherrer e pelo gráfico de Williamson–Hall que veremos no decorrer deste trabalho.

4.1.3 Tamanho de partícula: equação de Scherrer

De acordo com a literatura, a relação entre as larguras dos picos de difração com os tamanhos de partículas (D) ou cristalitos é expressa pela chamada equação de Scherrer (AZÁROFF, 1968):

$$D = \frac{k' \lambda}{\beta \cos \theta} , \quad (4.10)$$

onde k' é uma constante que depende da reflexão e da forma do cristal, no nosso caso k' assumirá valor 1 (JAMES, 1962); β é a largura do pico a meia altura corrigida pela largura instrumental dada por:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} , \quad (4.11)$$

onde β_{exp} é a largura total ; β_{inst} é a largura do pico de difração de uma amostra padrão de LaB_6 (SRM 660-NIST, 1989).

O tamanho de partícula para cada amostra foi calculado após o refinamento dos parâmetros U, V e W retirados de uma amostra padrão: hexaboreto de lantânio (LaB_6) para que fosse corrigido a largura dos picos de difração das amostras.

4.1.4 Tamanho de partícula e microdeformação: gráfico Williamson-Hall

O gráfico de Williamson-Hall (WILLIAMSON-HALL, 1953) é um método utilizado para se obter uma média do tamanho de partícula, microdeformação e homogeneidade das mesmas. Esses parâmetros são extraídos da equação:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k'}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta, \quad (4.12)$$

onde β é a largura corrigida do pico de difração da amostra (FWHM); k' é uma constante que depende da reflexão e da forma do cristal ($k' = 1$); λ é o comprimento de onda; D é o tamanho da partícula; $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$ é a microdeformação. A microdeformação pode ser entendida como sendo a variação relativa do parâmetro de rede ou distância interplanar causada pelos defeitos.

Pode-se observar que a equação acima pode ser escrita de uma forma geral:

$$Y = A + BX, \quad (4.13)$$

onde A é o coeficiente linear e B o coeficiente angular. Desta forma, podemos calcular o tamanho de partícula e a microdeformação pelos valores A e B, respectivamente, onde: $A = 1 / D$ e $B = 4\varepsilon / \lambda$.

4.2 Fluorescência de Raios-X

A Fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica não destrutiva capaz de quantificar e identificar os elementos químicos existentes numa determinada amostra, cristalina ou não.

Quando raios-X ou raios gama são emitidos por uma fonte radioativa sobre uma determinada amostra, causando a emissão de fluorescência, o espectro da fluorescência é detectado por um detector responsável pela conversão dos fótons emitidos pelos elementos presentes na amostra, por dispersão de energia ou por comprimento de onda. Os elementos são identificados pelo comprimento de onda e suas concentrações pela intensidade da radiação envolvida. À medida que um elemento é excitado, elétrons dos níveis atômicos mais internos são lançados para níveis de energia mais externos, ocorrendo vacâncias. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Desse modo, a Fluorescência de raios-X em síntese pode ser dividida em três fases: excitação dos elementos presentes na amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e a detecção desses raios-X (ITEPAN, 2003).

A FRX basicamente dividi-se em duas variantes analíticas diferentes: a dispersão por comprimento de onda (*WDXRF-wavelength dispersive of X-ray fluorescence*) e por dispersão em energia (*EDXRF-energy dispersive of X-ray fluorescence*), sendo a segunda subdividida em duas subvariantes: a fluorescência de raios-X por reflexão total (*TXRF-total energy X-ray fluorescence*) e a microfluorescência de raios-X (*μ-XRF-microfluorescence X-ray fluorescence*) (SILVA, 2004).

4.3 Análises Térmicas

Análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir mudanças de uma propriedade física de uma substância ou material em função da temperatura, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica (CANEVAROLO Jr, 2004; WENDLANDT, 1976).

A análise térmica possui aplicação em uma vasta variedade de materiais contribuindo assim, para o desenvolvimento de um grande número de estudos. Pesquisas mostram que, em muitos casos, apenas uma única técnica de análise térmica não é capaz de fornecer informações suficientes sobre determinado material, dessa forma torna-se indispensável associar outras técnicas analíticas para que o estudo seja completo.

Das diversas análises térmicas existentes e fazendo um estudo paralelo com a definição citada anteriormente, a termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) podem ser consideradas técnicas termoanalíticas mais importantes e dessa forma as mais aplicadas (WENDLANDT, 1976).

A TG é a técnica utilizada para medir variações de massa em função da temperatura e/ou tempo sob determinada atmosfera. A análise é feita por meio de uma termobalança de alta precisão, que permite um trabalho sob as mais diversas condições experimentais: **fatores instrumentais** (taxa de aquecimento; atmosfera do forno; forma, tamanho e composição do cadinho) e **características da amostra** (massa da mostra, tamanho da partícula). A DTG corresponde à derivada primeira da TG. A partir dessa curva é possível determinar com mais precisão a temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima, assim como a proporcionalidade entre a área do pico sob a curva e a variação de massa.

A DSC é a técnica que mede a diferença entre o fluxo de calor da amostra e o material de referência enquanto ambas estão submetidas a uma temperatura programada e uma atmosfera específica. Existem basicamente dois tipos de DSC: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência (HAINES, 1995). No primeiro tipo a amostra a ser analisada e a referência são aquecidas com o uso de uma mesma fonte de calor. A diferença do fluxo de calor entre a amostra e a referência é medida por termopares. Esse sinal é convertido e uma diferença de energia é captada por meio de um sensor calorífico. Já no segundo tipo, a amostra e a referência são colocadas em compartimentos separados e com fontes de aquecimento individuais, porém submetidas a uma mesma variação de potência. Os eventos registrados pela DSC são mostrados através de picos (exotérmicos e endotérmicos).

4.4 Magnetização

Antes de falarmos da técnica de magnetização empregada neste trabalho, serão apresentadas as propriedades magnéticas dos materiais.

Alguns materiais possuem magnetização espontânea, outros para torna magnéticos é necessário a aplicação de um campo magnético externo que a partir daí tornam-se magnetizados, embora, em alguns desses materiais essa magnetização permaneça apenas por alguns instantes e sob determinadas condições. Segundo Buzinaro (2009) estes comportamentos dependem da configuração eletrônica dos átomos presentes no material. Muitos materiais possuem suas camadas eletrônicas preenchidas, levando a um cancelamento dos momentos magnéticos, porém existem outros materiais que possuem suas camadas eletrônicas incompletas promovendo desta forma, a existência de um momento magnético resultante não nulo. Esses momentos magnéticos podem ou não interagir entre si, de forma que, quando a interação acontece, diferentes estados ordenados

podem ser produzidos, dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos.

O comportamento magnético de um material pode ser descrito conforme a presença de um campo magnético H externo. Suas propriedades magnéticas são caracterizadas não só pela magnetização M e seu sinal, mas também como M varia em função de H , onde a relação entre eles se dá da seguinte forma: $M = \chi H$, sendo χ a suscetibilidade magnética desse material (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Será feita uma rápida abordagem dos três comportamentos magnéticos dos sólidos apresentados nesse trabalho.

Paramagnetismo é um comportamento magnético que alguns materiais apresentam, onde na ausência de um campo magnético externo, as orientações dos momentos magnéticos atômicos são aleatórias, de maneira tal que o material não possui magnetização líquida, ou seja, quando $H = 0$, $M = 0$, porém à medida que um campo magnético é aplicado, o material começa a se magnetizar no mesmo sentido do campo aplicado, ver Fig. 4.3.

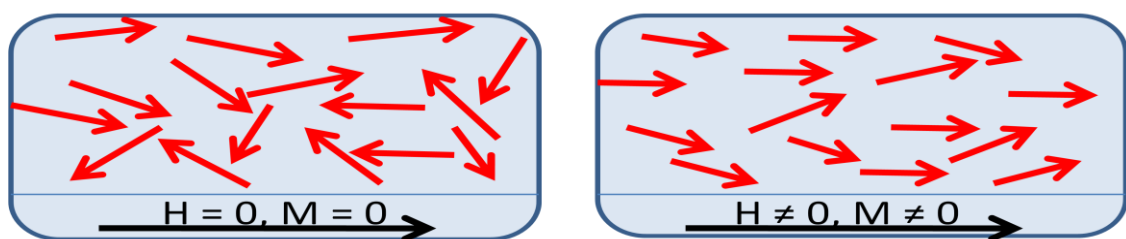


Figura 4.3 – Figura ilustrativa para o comportamento paramagnético quando $H = 0$ e $H \neq 0$, respectivamente.

Nesse comportamento magnético, os dipolos magnéticos se alinham com o campo externo dando origem a uma susceptibilidade magnética, (CALLISTER, 1999) que apesar de pequena é positiva.

Nos materiais paramagnéticos, o aumento da temperatura provoca uma agitação nos seus momentos magnéticos, causando desalinhamento dos mesmos, tendo como consequência uma diminuição da magnetização.

De acordo com Cullity e Graham (2009), as primeiras medições de susceptibilidade para uma grande variação de temperatura foram feitas por Pierre Curie em 1895. Ele descobriu que a susceptibilidade variava inversamente com a temperatura absoluta para materiais paramagnéticos e ainda não dependia do campo aplicado, como mostra a equação 4.14:

$$\chi = C/T, \quad (4.14)$$

onde C é a constante de Curie. Essa relação é chamada de lei de Curie. Mais tarde foi demonstrado que a lei de Curie é apenas um caso especial de uma lei mais geral chamada de lei de Curie-Weiss, dada por:

$$\chi = C/(T - \theta'), \quad (4.15)$$

onde θ' é uma constante com dimensões de temperatura que obedece a lei de Curie.

O momento magnético efetivo (μ_{eff}) é expresso em função da constante de Curie (C) e é dado pela equação:

$$\mu_{\text{eff}} = \left(\sqrt{\frac{3k.C}{N}} \right) * U_B, \quad (4.16)$$

onde k é a constante de Boltzmann, C a constante de Curie, N o número de Avogrado e U_B o magneton de Bohr.

Os materiais ferrimagnéticos apresentam uma magnetização espontânea na temperatura ambiente, como os ferromagnéticos, e este fato por si só o torna industrialmente importante (CULLITY; GRAHAM, 2009). Assim como os ferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos apresentam fenômenos de saturação e histerese magnética. A magnetização espontânea desses materiais desaparecem acima de uma temperatura crítica T_c , conhecida como temperatura de Curie.

A característica ferrimagnética é muito encontrada em materiais cerâmicos, onde os íons apresentam momentos magnéticos diferentes, ver Fig. 4.4.

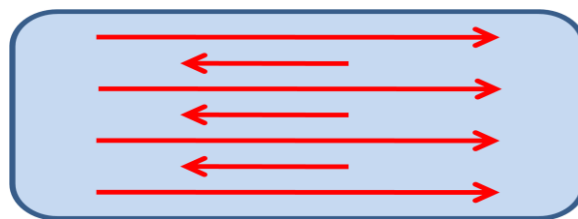


Figura 4.4 – Figura ilustrativa para o comportamento ferrimagnético.

Antiferromagnetismo é um fenômeno onde ocorre o antiparalelismo do momento magnético entre átomos ou íons adjacentes nos materiais que não são ferromagnéticos. O ordenamento de um material antiferromagnético pode ser visto na Fig. 4.5.

Materiais que possuem essa característica apresentam uma susceptibilidade positiva e pequena que varia com a temperatura. A princípio possuem um comportamento similar aos materiais paramagnéticos, porém seu estado de ordenação mostra-se bem diferente, sendo portanto, estudados separadamente. A susceptibilidade magnética χ de um antiferromagnético varia com a temperatura, de forma que quando um material for submetido a uma temperatura e a mesma atingir um valor crítico conhecida por temperatura de Néel

(T_N), o material passa a adquirir comportamento diferente, de modo que se a temperatura for acima de T_N , o material caracteriza-se como paramagnético e pode ser aplicada a lei de Curie-Weiss e quando a temperatura for abaixo de T_N , o material passa a ser antiferromagnético.

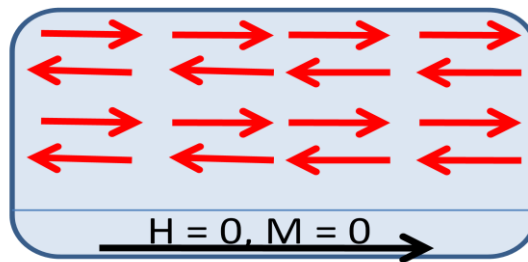


Figura 4.5 – Figura ilustrativa para o comportamento antiferrognatismo quando $H = 0$ e $M = 0$.

CAPÍTULO 5 – EXPERIMENTAL

5.1 Preparação das amostras

Este capítulo descreve os detalhes experimentais da síntese das amostras de NiMn_2O_4 obtidas pelo método sol-gel protéico, como mostra a Fig. 5.1.

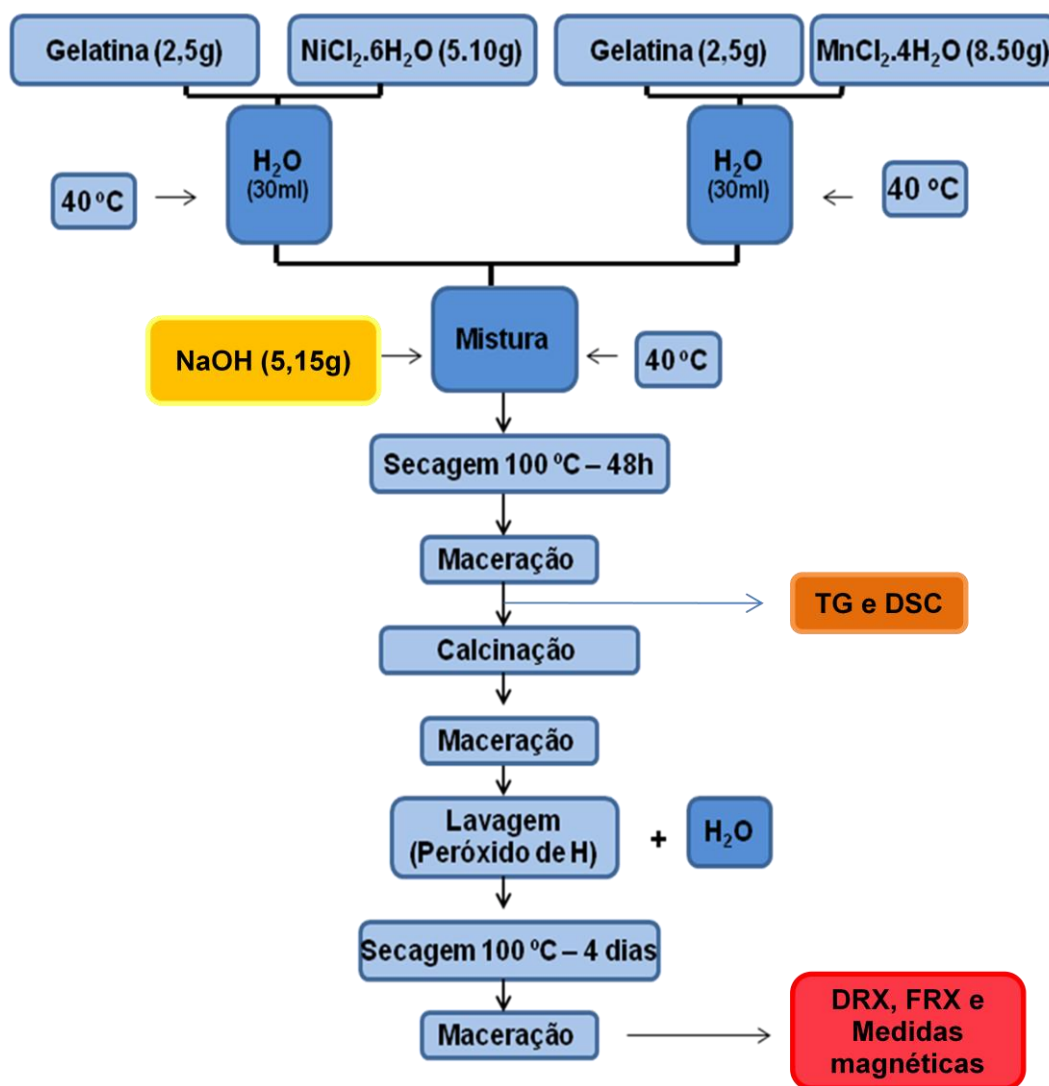


Figura 5.1 - Fluxograma de preparação das amostras.

Em um béquer foi dissolvido 2,5 g de gelatina da marca Sargel, fornecida pela fabricante GELITA[®], em 30 ml de água destilada a uma temperatura de aproximadamente 40° C em agitação constante, em seguida foram adicionados 5,10 g de cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Em outro béquer, foram também dissolvidos 2,5 g de gelatina (mesma marca e fabricante) em 30 ml de água destilada a uma temperatura de 40° C em agitação constante, logo em seguida foram adicionados 8,50 g de cloreto de manganês tetra hidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). As duas soluções foram misturadas em um único béquer e então foram adicionados 5,15 g de hidróxido de sódio (NaOH) com o intuito de proporcionar uma maior dispersão dos íons na cadeia polimérica da gelatina, sendo mantida a mesma temperatura e agitação. Ao terminar esse procedimento as amostras foram secas em uma estufa a 100°C por 48h. Após a secagem foram maceradas e logo em seguida calcinadas nas temperaturas de 600°C, 700°C, 750°C, 800°C, 900°C e 1000°C mantidas por 6h, usando uma taxa de aquecimento de 15°C/min. Uma vez calcinadas, as amostras foram novamente maceradas e tratadas com peróxido de hidrogênio com objetivo de retirar resto de matéria orgânica ainda existente, em seguida foram lavadas com água destilada em agitação para a completa retirada dos sais. Para finalizar, as amostras foram maceradas tornando-se prontas para serem analisadas.

5.2 Forno

As amostras foram calcinadas utilizando um forno tubular bipartido com sistema rotativo (20 rot./min) e inclinação ajustável com o objetivo de promover uma boa homogeneidade do pó. O fluxo de ar utilizado foi de 5 mL/min. O forno trabalha com uma temperatura máxima de 1300°C, ver Fig. 5.2.



Figura 5.2 – Forno tubular bipartido com sistema rotativo e inclinação ajustável

5.3 Descrição dos equipamentos

5.3.1 Difração de raios-X

As medidas de DRX das amostras foram realizadas usando um difratômetro da marca Rigaku, mostrado na Fig. 5.3, que opera a 40 kV e 30 mA com radiação de cobre. Utiliza fendas fixas na *geometria Bragg-Brentano*. O intervalo angular de varredura foi de 17° - 91° com velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$ e um passo de $0,02^\circ$ (2θ).



Figura 5.3 - Difratorômetro de raios-X (Rigaku - DMAXB).

As medidas passaram primeiramente por um processo de identificação de fases e posteriormente foram feitos os refinamentos pelo Método Rietveld (RIETVELD, 1969) usando os programas: ConvX, HighScore (PHILIPS, 2001) e a interfase DBWSTools (BLEICHER; SASAKI; PAIVA-SANTOS, 2000). A base de dados ICSD de estruturas cristalinas foi fornecida pela CAPES.

O ConvX (CONVERT) é responsável pela conversão do arquivo no formato .dat para um formato .rd (exibido em duas colunas lido pelo HighScore) e .dat (exibido em dez colunas, lido pelo DBWSTools).

HighScore é um programa gráfico usado com objetivo de encontrar as fases descritas pelo padrão de DRX. A identificação das fases é feita da seguinte forma: no HighScore abre-se o arquivo (.rd) que foi convertido no ConvX, em seguida faz-se a identificação dos picos presentes na amostra, logo após realiza-se uma busca pelas fases correspondentes. Nesse momento, várias fases aparecem como possíveis “candidatas”, então começa a busca das fases que mais se assemelham com as desejadas. Vale ressaltar que nesse momento é necessário conhecimento da síntese e bom senso por parte de quem está identificando. Depois de encontrada a(s) fase(s) correta(s), começa o processo de refinamento.

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) é uma base de dados de estrutura cristalina de materiais inorgânicos monocristalinos ou policristalinos.

O DBWSTools (BLEICHER; SASAKI; PAIVA-SANTOS, 2000) é uma interface gráfica desenvolvida para realizar refinamentos pelo método Rietveld por difração de raios-X ou de nêutrons. Por meio do Tools, como é cotidianamente chamado, é possível fazer ajustes estruturais e instrumentais das medidas realizadas pelos difratômetros.

5.3.2 Fluorescência de raios-X

Foi utilizada a fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF), pelo uso de um conjunto de monocromadores e a equação de Bragg para selecionar os fótons de raios-X característicos de cada elemento atômico. O modelo do equipamento usado foi ZSXMini II fabricado pela Rigaku (Japão), disponível no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). A excitação dos fótons ou transições atômicas é provocada por um espectro de banda de raios-X gerado por um tubo de raios-X com alvo de Pd, operado a uma tensão de 40 kV e 1,20 mA. O equipamento possui três monocromadores (LiF, PET e TAP) responsáveis pela dispersão em comprimento de onda dos fótons de raios-X gerados pelos elementos químicos presentes na amostra. A Fig. 5.4 mostra a imagem do equipamento.



Figura 5.4 – Equipamento de Fluorescência de Raios-X (Rigaku - ZSX Mini II).

5.3.3 Análises térmicas

As amostras foram submetidas às análises térmicas TG e DSC com o objetivo de fazer um estudo sobre as reações de decomposição para determinação de parâmetros termodinâmicos. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA 851^E do Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, onde três amostras foram submetidas a taxas de aquecimento de 15, 20 e 25 °C/min em atmosfera de ar sintético e fluxo de 50 mL/min, condicionadas num cadinho de platina. A medida de DSC foi realizada no equipamento Shimadzu do Laboratório de Termoanálise do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC nas seguintes condições: taxa de aquecimento de 15°C/min, atmosfera de Argônio e fluxo de 50 mL/min, utilizando cadinho de alumínio.

As energias de ativação da síntese (gelatina+NiCl₂.6H₂O+MnCl₂.4H₂O+NaOH) foram calculadas através da termogravimetria com o uso do método Ozawa (OZAWA, 1965), ver Fig. 5.5.

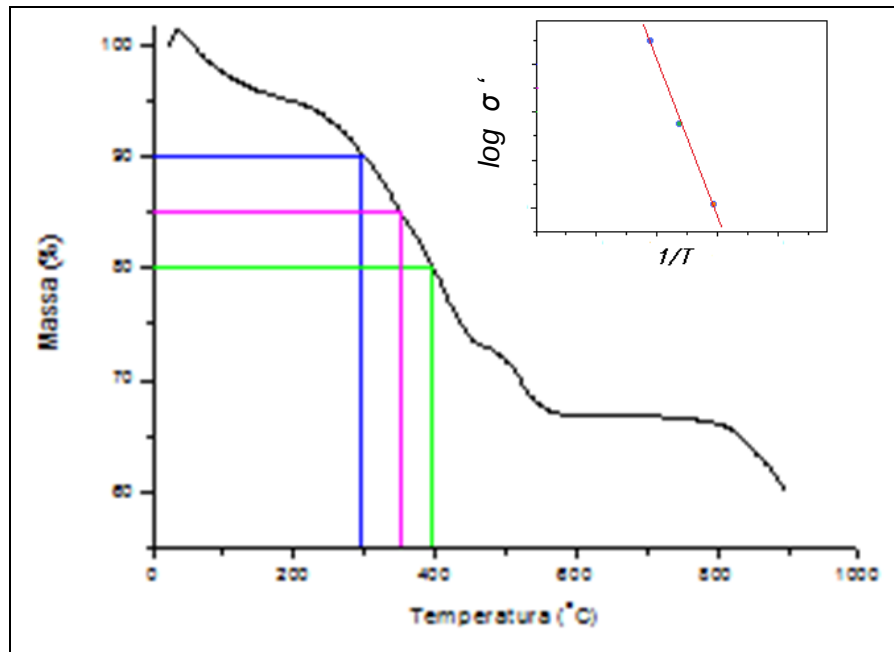


Figura 5.5 – Gráficos representativos do método OZAWA para obtenção da energia de ativação.

Segundo o método de Ozawa, a massa fracionária (W') de um material é expressa como uma função da fração quantitativa de sua estrutura ou da quebra de ligação, a qual é representada por $W' = f(x)$, onde x varia conforme a equação cinética ordinária (5.1):

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_{t_0}^t \exp\left(-\Delta \frac{E_a}{RT}\right) dt, \quad (5.1)$$

onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação e $g(x)$ é a fração residual de massa da amostra.

Para se obter os parâmetros cinéticos, constrói-se um gráfico da taxa de aquecimento *versus* o inverso da temperatura absoluta para determinadas massas residuais, conforme a equação (5.2).

$$E_a = -\frac{R'}{b} \frac{\Delta \log \sigma'}{\Delta(\frac{1}{T})}, \quad (5.2)$$

onde E_a é a energia de ativação (J/mol); R' a constante dos gases, 8,314(J/mo); b o grau de liberdade (constante = 0,457/K); σ' a taxa de aquecimento (K/min) e T a temperatura dada em Kelvin.

5.3.4 Magnetômetro MPMS (SQUID)

As medidas de magnetização realizadas neste trabalho, foram extraídas do equipamento Magnetômetro MPMS-7 *evercool* da Quantum Design, do Laboratório de Medidas Magnéticas do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. Esse equipamento faz uso de um sensor *dc* do tipo SQUID.

O MPMS é um sistema de instrumentação de alta tecnologia, projetado para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras em um largo intervalo de temperatura (1,9 a 800 K) e campos magnéticos (-70 KOe a 70 KOe), cujas medidas são realizadas de forma rápida e precisa.

SQUID é um dispositivo supercondutor de interferência quântica (CULLITY; GRAHAM, 2009). Esse dispositivo quando utilizado como um magnetômetro atua como um fluxometro de alta sensibilidade, consegue medir fluxo magnético de 10^{-6} a 5 u.m.a. Ele é usado como uma técnica para caracterização magnética em função da temperatura e campo magnético.

O equipamento que utiliza a técnica SQUID possui basicamente os seguintes componentes:

- Sistema de controle de temperatura: o controle de temperatura é obtido através controle do fluxo de calor no espaço da amostra;
- Sistema de controle magnético: fornece um campo magnético altamente estável e reversível (0 à ± 7 tesla);
- Sistema de detecção do SQUID (bobina de detecção eletrônica de amplificação de sinal, filtros de ruído e o sensor SQUID RF);
- Sistema operacional de computador: as operações de aquisição de dados são operadas por computador.

As medidas são baseadas no princípio da indução magnética. Ao mover a amostra através de uma bobina supercondutora, ocorrerá uma variação do fluxo magnético no interior da espira onde uma voltagem será induzida. Nesse momento, o valor da voltagem induzida é coletado através de sensores ligados ao equipamento e um programa do SQUID faz uma varredura em todo o sistema coletando um conjunto de dados capaz de construir um gráfico da voltagem induzida versus a posição da amostra (OLIVEIRA, 2005). O SQUID nada mais é que um conversor de fluxo magnético em tensão, ou seja, uma pequena variação de fluxo difícil de ser detectada é transformada em uma variação de tensão de possível medição.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análises Térmicas

A curva termogravimétrica característica do material precursor das nanopartículas de NiMn_2O_4 (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + NaOH) com sua respectiva derivada está disposta na Fig. 6.1, onde podem ser vistas as perdas de massa envolvidas durante todo o processo, nas suas respectivas temperaturas. Essa curva foi obtida com uma taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

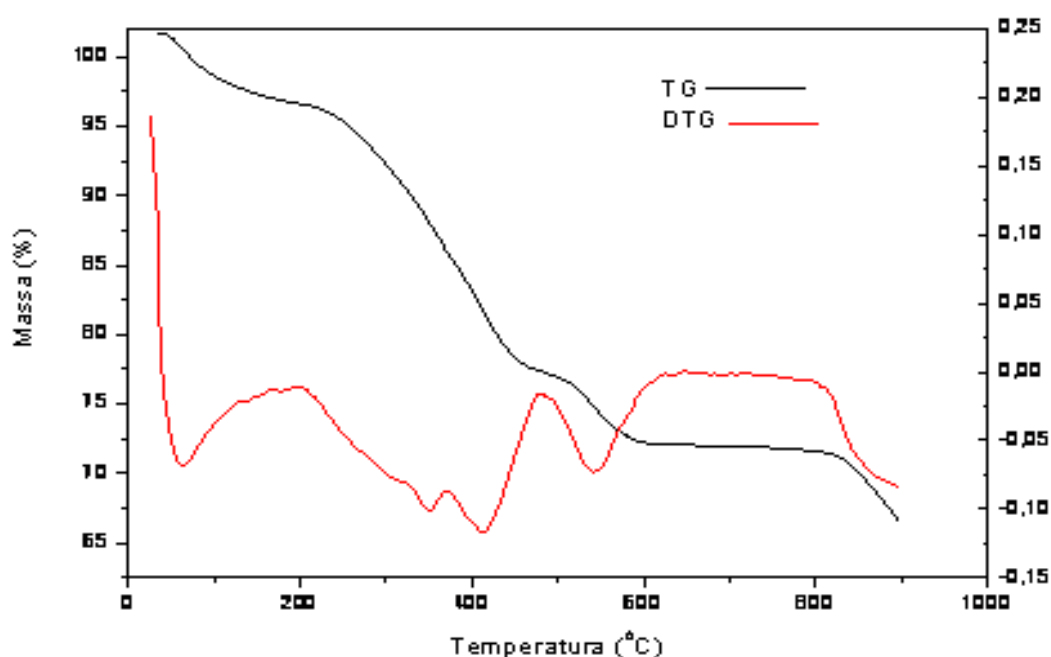


Figura 6.1 – Curva característica do material (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + NaOH)

Percebe-se uma perda de massa inicial até aproximadamente 200°C , referente à saída da água. Em um segundo evento a perda de massa dá-se entre as temperaturas de 200°C e 400°C aproximadamente, faixa de temperatura na qual foi realizado o tratamento baseado no método de Ozawa, como descrito anteriormente, e que é atribuída à quebra da cadeia polimérica da gelatina. As estruturas químicas dos aminoácidos mais significativos são a prolina e a glicina. Esses aminoácidos

apresentam grupos funcionais como hidroxilas que devido a sua acentuada polaridade interagem com os íons Ni^{2+} e Mn^{2+} na mistura reacional, conforme já relatado. Já os grupamentos amina tanto da prolina quanto da glicina atuam como bases de Lewis, resultando em interações que provocam energias distintas das mencionadas para as hidroxilas, como sugere o resultado de DSC. Nas temperaturas entre 400°C e 600°C pode ser visto um terceiro evento onde a perda de massa está relacionada, possivelmente, com a liberação de CO_2 e a partir de 600°C começa a formação da fase desejada (NiMn_2O_4), onde a curva se apresenta estável nas temperaturas de 700°C a 800°C, com produtos apresentando fase única. Aumentando a temperatura nota-se uma queda de massa que é o resultado da liberação excessiva de oxigênio que estaria provavelmente, relacionado com a formação das fases de NiO e Mn_3O_4 , nas temperaturas de 900°C e 1000°C como será comprovado nas análises de difração de raios-X.

O estudo feito para encontrar a energia de ativação com base no método Ozawa tem como princípio o processo termodegradativo da síntese (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +NaOH), que foi realizado em três diferentes taxas de aquecimento, ver Fig. 6.2.

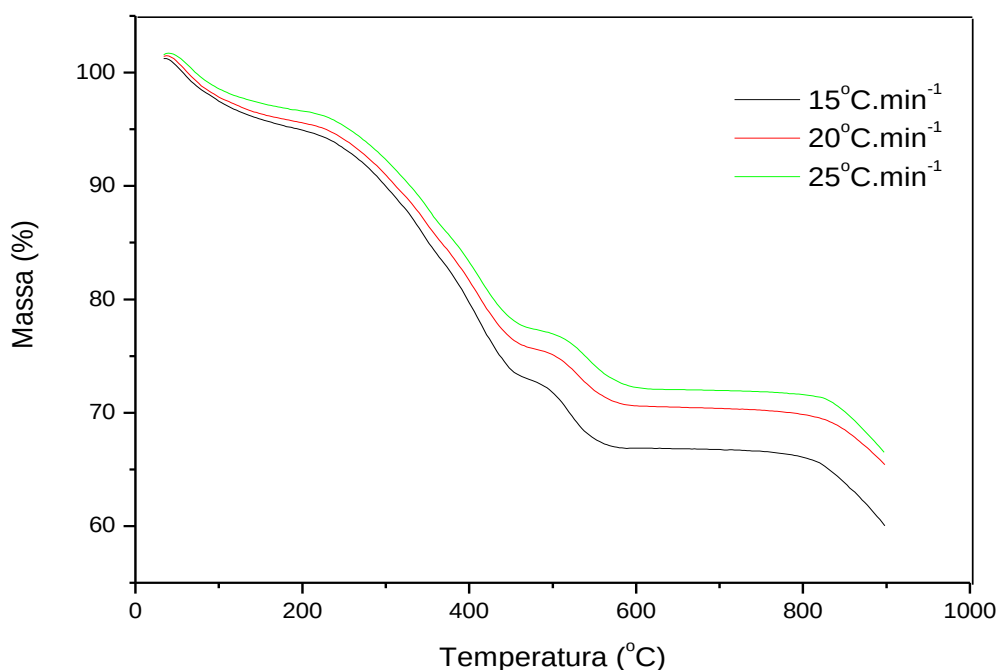


Figura 6.2 – Curva característica de TG (gelatina+NiCl₂.6H₂O+MnCl₂.4H₂O+NaOH) para três taxas de aquecimento (15, 20 e 25 °C.min⁻¹).

As curvas sofreram um deslocamento médio de temperatura da ordem de aproximadamente 332,5°C, deslocando-se para valores de temperatura mais altos com o aumento da taxa de aquecimento, a qual a amostra foi submetida. Este fato implica na velocidade de degradação da gelatina, que é influenciada também pela presença dos íons Ni²⁺ e Mn²⁺.

Dados retirados dessas observações resultaram em um gráfico formado pelo inverso da temperatura versus o logaritmo da taxa de aquecimento, Fig. 6.3.

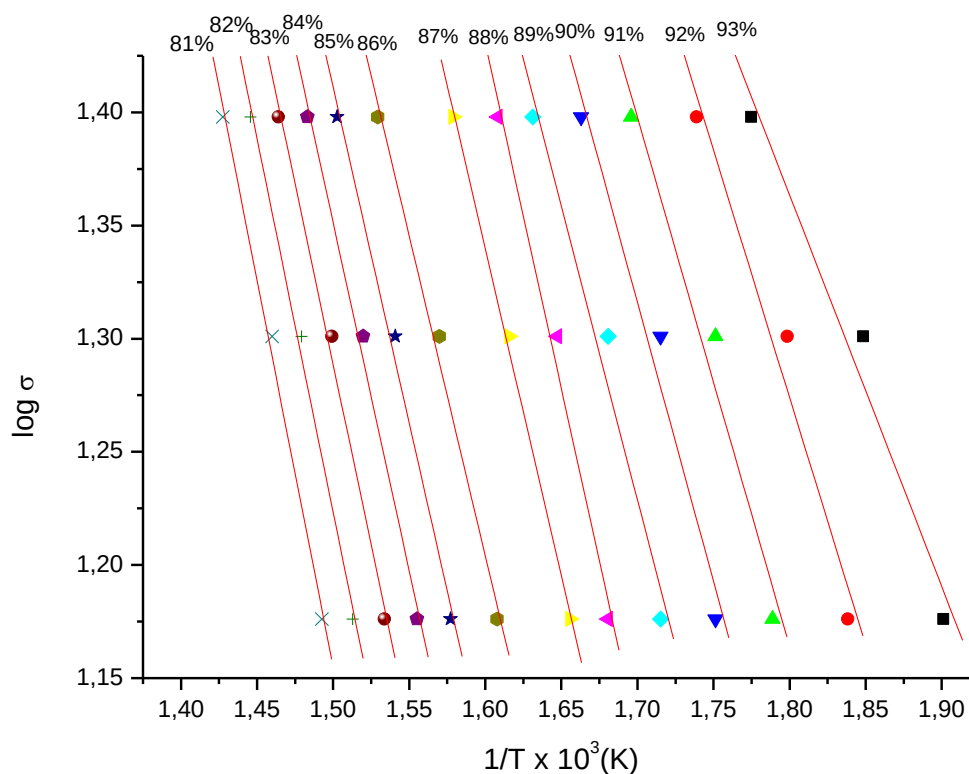


Figura 6.3 – Logaritmo de σ' (taxa de aquecimento) em função do inverso da temperatura para cada perda percentual de massa dos processos termodegradativos da síntese (gelatina+NiCl₂.6H₂O+MnCl₂.4H₂O+NaOH).

A inclinação das retas, Fig. 6.3 foi obtida por regressão linear dos pontos correspondentes a cada massa residual da amostra. Desta forma foi possível retirar os seguintes valores: o coeficiente angular das restas (B') que é representada pela

equação: $B' = \frac{\Delta \log \sigma'}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}$; o fator pré-exponencial (A) que está relacionado com o grau de dispersão dos íons refletindo, portanto em alterações de entropia no sistema; a regressão linear (r) e o desvio padrão (SD).

A energia de ativação, conforme a equação (5.2) é obtida da relação $E_a = -(R'/b) \cdot \text{tg}\theta$, onde a $\text{tg}\theta$ é a inclinação da reta e R'/b (ou $8,314 / 0,457$) é uma “constante” que vale aproximadamente 18,2 J/mol.

Tratamentos matemáticos resultaram em dois valores médios para a energia de ativação ($E_{a1} = 43,54$ kJ e $E_{a2} = 55,86$ kJ) retirados da Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Parâmetros extraídos da regressão linear referentes aos processos termodegradativos da síntese (gelatina+NiCl₂.6H₂O+MnCl₂.4H₂O+NaOH) para o cálculo da energia de ativação.

Massa (%)	B'	A	r	SD	E _a (kJ/mol)
93	-1729,22	4,47	-0,98	0,02627	31,45
92	-2184,40	5,20	-0,98	0,02948	39,73
91	-2336,61	5,36	-0,98	0,02864	42,50
90	-2464,03	5,50	-0,98	0,02794	44,82
89	-2596,48	5,64	-0,98	0,02722	47,23
88	-3050,93	6,31	-0,99	0,01876	55,50
87	-2888,72	5,96	-0,99	0,00749	49,55
86	-2829,33	5,73	-0,99	0,00144	51,47
85	-2968,08	5,86	-0,99	0,01356	53,99
84	-3075,40	5,96	-0,99	0,01292	55,94
83	-3185,56	6,06	-0,99	0,01226	57,94
82	-3298,61	6,71	-0,99	0,01159	60,00
81	-3414,61	6,27	-0,99	0,01091	62,11

Mediante os valores médios das energias de ativação obtidos, foi feito um gráfico que mostra a variação dessa energia em função da massa residual da síntese (gelatina+NiCl₂.6H₂O+MnCl₂.4H₂O+NaOH), Fig. 6.4.

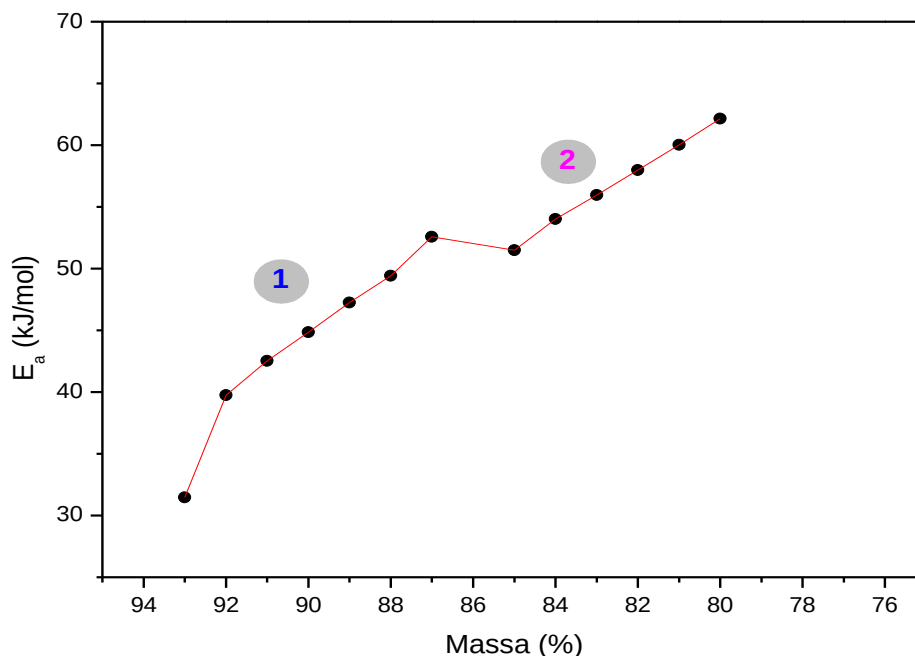


Figura 6.4 – Energia de ativação *versus* percentual de Massa para os processos termodegradativos da síntese (gelatina+NiCl₂.6H₂O+MnCl₂.4H₂O+NaOH).

Foram observados dois patamares distintos de energia onde, no primeiro a energia de ativação média apresenta-se menor que no segundo. Esse resultado é atribuído às diferentes formas de interações que podem ser por polarização dos grupamentos hidroxila e amina. Conforme foi visto no tópico (3.3), a gelatina apresenta dois aminoácidos mais significativos: a glicina e a prolina. A glicina por se tratar de uma estrutura primária exige menor energia envolvida para dispersão de suas ligações, caracterizando assim o nível de energia (1). Já a prolina compõe-se de uma estrutura secundária e necessita, portanto de um pouco mais de energia no processo de degradação térmica, logo pode ser atribuída ao nível (2) de energia. Mesmo havendo patamares distintos de energia, os seus valores médios são da ordem dos encontrados para interações do tipo Van der Waals.

A Fig. 6.5 mostra o resultado da análise de DSC.

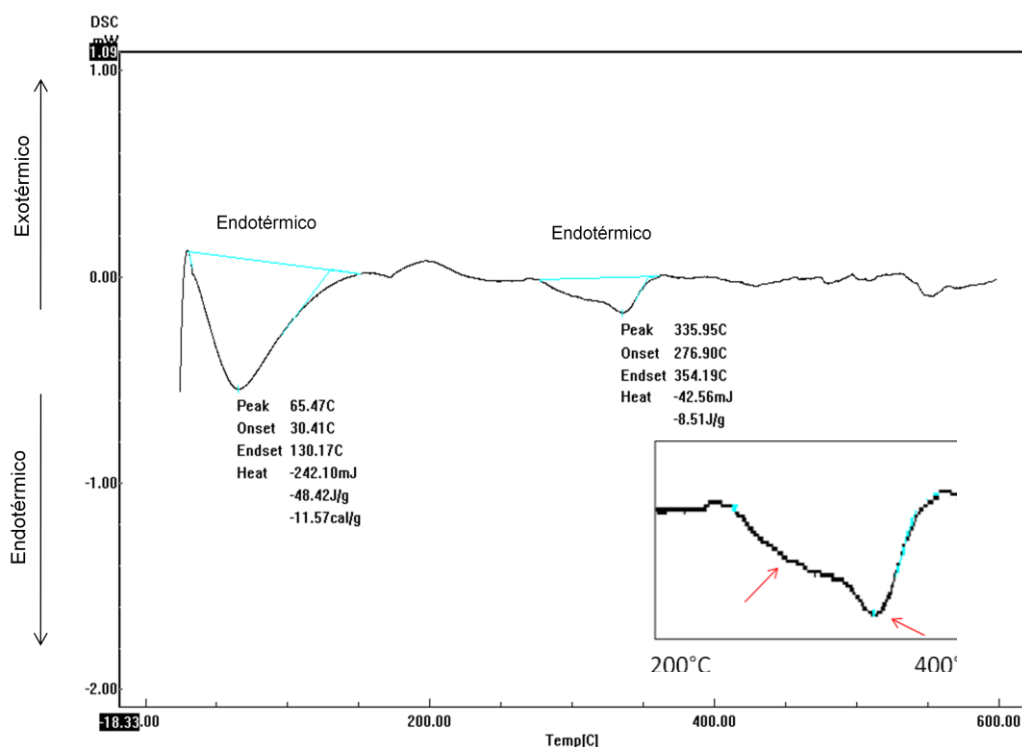


Figura 6.5 – DSC da síntese (gelatina+NiCl₂.6H₂O+MnCl₂.4H₂O+NaOH)

Na faixa de temperatura na qual se determinou a energia de ativação (E_a), 200°C – 400° observou-se na curva de DSC dois eventos endotérmicos que estariam relacionados a mudanças na conformação dos modelos de aminoácidos presentes na gelatina.

6.2 Fluorescência de Raios-X

A técnica de fluorescência de raios-X foi aplicada em três amostras para determinar as concentrações dos elementos Mn e Ni e impurezas (do Flúor ao Urânio). Tendo como principal objetivo, verificar se mesmo depois de muitas reações sofridas pelo composto, a estequiometria ainda permanecia a mesma. As análises foram realizadas somente nas amostras calcinadas a 700°C, 750°C e 800°C, por apresentarem fase única, comprovadas na DRX.

A Tabela 6.2 mostra o resultado quantitativo dos elementos encontrados no NiMn_2O_4 realizado no Laboratório de Raios-X.

Tabela 6.2 - Análise de Fluorescência de Raios-X

700°C		750°C		800°C	
Elemento	Massa (%)	Elemento	Massa (%)	Elemento	Massa (%)
Mn	65.517	Mn	63.000	Mn	64.359
Ni	33.027	Ni	36.481	Ni	34.690
Si	0.6130	Cl	0.1792	Si	0.2508
Ca	0.4162	Al	0.1534	Ca	0.1905
P	0.1719	Si	0.1499	Fe	0.1690
K	0.1411	P	0.0364	Al	0.1188
Cl	0.1134			Cl	0.0885
				K	0.0796
				P	0.0536

Tendo o conhecimento do valor da massa atômica do Ni e Mn e dos valores obtidos na tabela acima, foi possível calcular a proporção molar do composto na tentativa de verificar sua estequiometria. Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Resultado da proporção molar de Ni e Mn

Proporção molar		
Temp. (°C)	Ni	Mn
700	1	2,12
750	1	1,96
800	1	1,98

Através da análise de Fluorescência pode ser observado que as quantidades de Mn e Ni somadas equivalem a aproximadamente 100% do total, o que já seria esperado, assim como uma boa aproximação da razão de 2:1 (NiMn_2O_4) também é comprovada. Desta forma, conclui-se que a amostra ficou com uma estequiometria muito próxima do valor calculado. As pequenas impurezas podem ser atribuídas aos sais encontrados na gelatina e nos reagentes ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Em relação à pequena diferença encontrada para o manganês, esta pode ser atribuída ao momento da preparação, por exemplo, na pesagem dos reagentes.

6.3 Medidas magnéticas

Algumas medidas magnéticas foram aplicadas no NiMn_2O_4 com o objetivo de enriquecer ainda mais esse trabalho. Vale ressaltar que essas medidas foram realizadas em uma amostra calcinada a 800°C (fase pura).

A Fig. 6.6 mostra o gráfico do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura (2 – 400 K), para um campo magnético constante $H = 100$ Oe. A constante de Curie foi estimada por uma regressão linear aplicada na equação: $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma}{(T - \theta)}$ (CULLITY; GRAHAM, 2009) na variação de 300 – 400 K. O valor da constante encontrado foi de $C = 5,6$ emu / mol. O ajuste está destacado por uma reta em vermelho no gráfico, onde a partir daí foi possível obter o momento magnético efetivo $\mu_{\text{eff}} = 6,7$ μB . Esse valor é bem próximo dos valores encontrados na literatura, 6,9 μB (ASBRINK, 1997) e 7,1 μB (ALMEIDA, 2008).

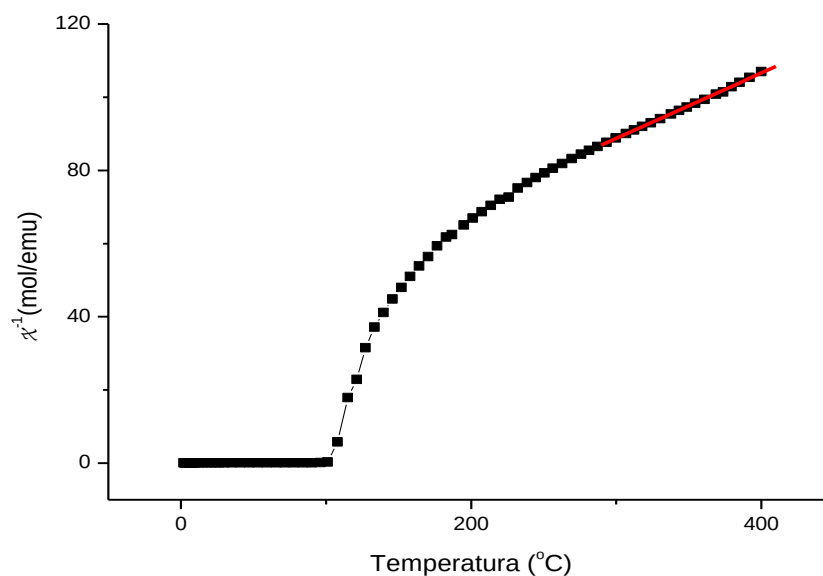


Figura 6.6 – Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o NiMn_2O_4 .

A Fig. 6.7 mostra as curvas de magnetização ZFC e FC obtidas para o NiMn_2O_4 sob uma campo constante $H = 100$ Oe. Pode-se perceber uma junção das duas curvas a uma temperatura de aproximadamente 110 K, caracterizando assim, uma transição ferrimagnética para o referido composto.

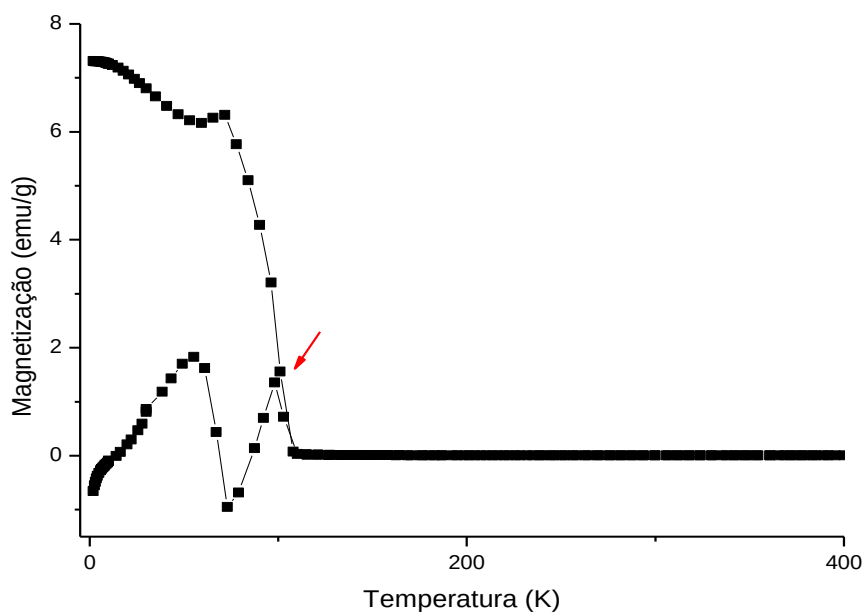


Figura 6.7 – Curvas de magnetização ZFC e FC para $H = 100$ Oe.

6.4 Difração de Raios-X

6.4.1 Refinamento

A caracterização das amostras obtidas iniciou-se por difração de raios-X, utilizando o método Rietveld como ferramenta de refinamento das medidas.

A identificação das fases foi realizada fazendo uma comparação com padrões difratométricos das fases disponibilizadas pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

Os parâmetros da célula unitária das fases encontradas nas amostras podem ser vistos na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Parâmetros da célula unitária (a, b c, α , β , γ) e ICSD das fases encontradas nas amostras.

Fase	Referências	ICSD	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ
NiMn ₂ O ₄	Renault et al., 1972	9403	Fd-3m	8,400	8,400	8,400	90°	90°	90°
NiO	Schmahl et al., 1968	61324	Fm-3m	4,177	4,177	4,177	90°	90°	90°
Mn ₃ O ₄	Faulring, et al., 1992	165105	Fd-3m	8,405	8,405	8,405	90°	90°	90°

A Fig. 6.8 mostra o resultado do refinamento aplicado numa amostra calcinada a 750°C. O ajuste foi feito utilizando a interfase DBWSTools, onde pode ser vista a intensidade relativa dos picos, obtida através do resultado observado (bolas pretas), calculado (linha vermelha) e a diferença entre calculado e observado (linha verde) em função do ângulo de varredura (2θ), com valor RW-P igual a 10.7%.

Esse parâmetro é ressaltado pelo fato de ser o mais significativo entre os demais do refinamento, uma vez que é um reflexo do método dos mínimos quadrados, apresentado na equação 4.3.

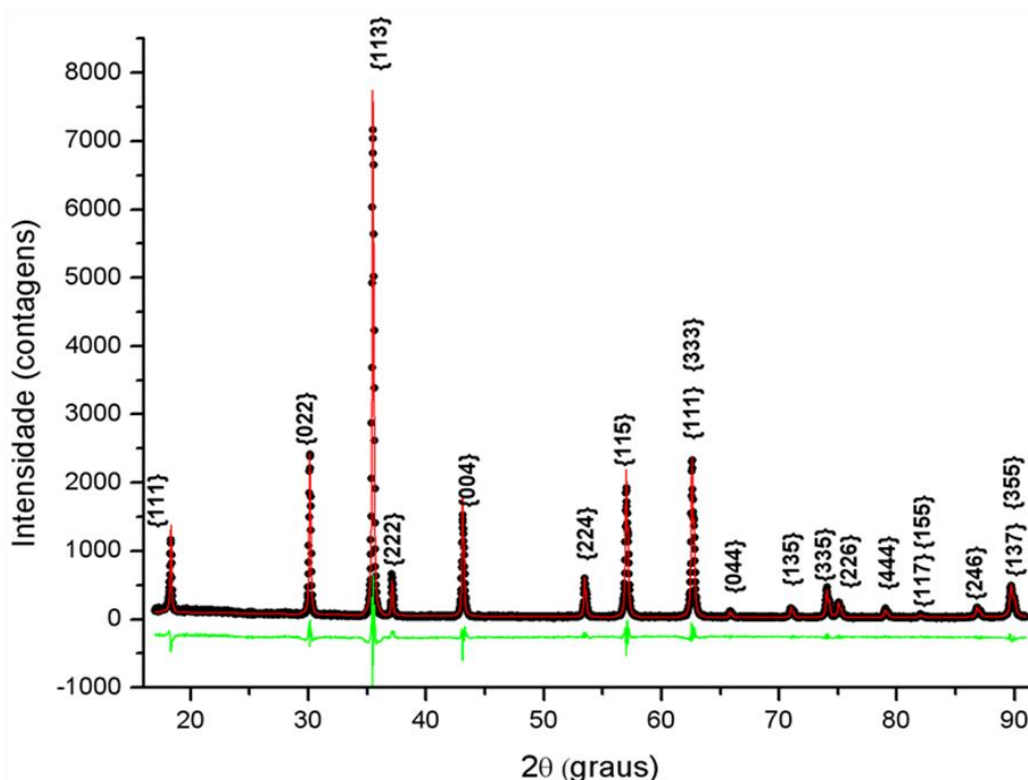


Figura 6.8 – Gráfico que representa o refinamento da amostra NiMn_2O_4 calcinada a 750°C por 6 horas.

No refinamento desta amostra assim como de todas as outras foi obedecida uma sequência, como já mencionada no tópico 4.1.2 deste trabalho, onde primeiro foram refinados os parâmetros instrumentais: fator de escala, *background*, W, NA e NB. Em seguida os parâmetros estruturais: parâmetros de rede (a, b, c), alfa, beta e gama (quando necessários); posições atômicas (x, y, z), parâmetros térmicos e por fim os parâmetros V e U (ajustes da largura a meia-altura). As amostras foram analisadas para $2\theta = 17^\circ$ a 91° por observar que os picos mais significativos encontravam-se nesse intervalo. Essa medida apresentou 100% da fase de NiMn_2O_4 .

6.4.2 Concentração das fases para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas

As amostras analisadas neste trabalho foram calcinadas em seis temperaturas (600, 700, 750, 800, 900 e 1000°C). Algumas temperaturas apresentaram concentração de fases distintas como pode ser observado nas Figuras 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14 respectivamente.

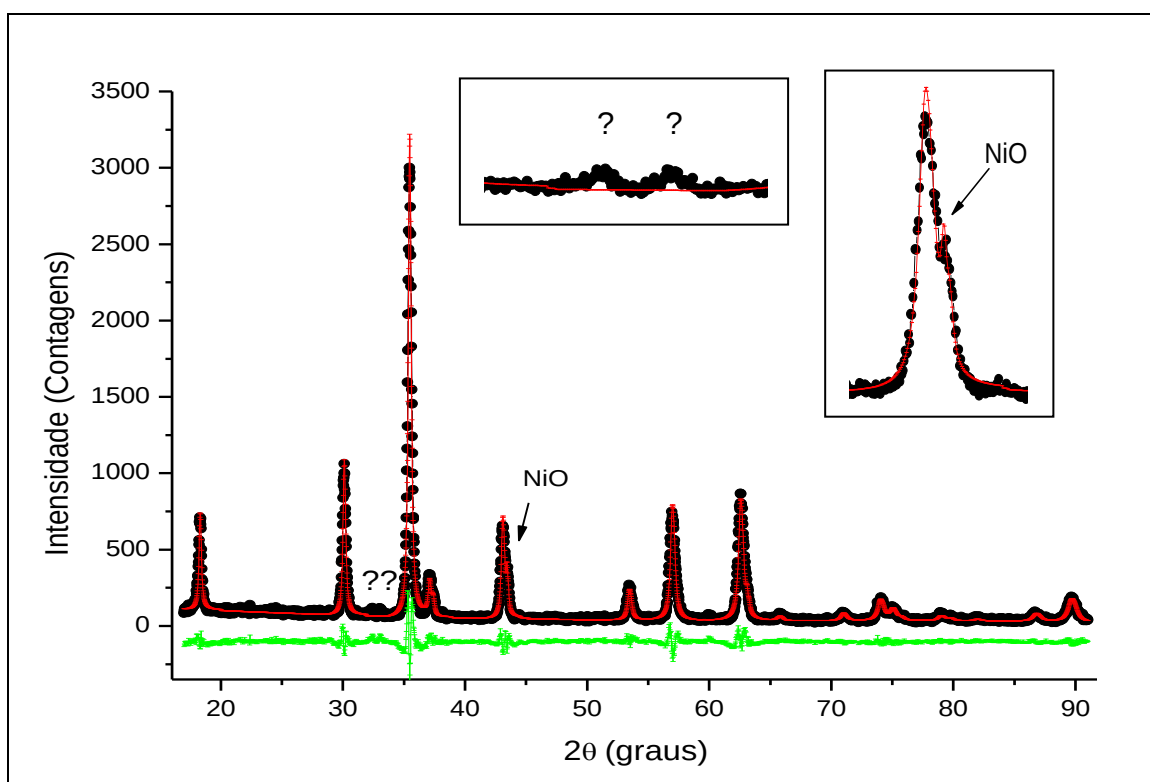


Figura 6.9 – Amostra calcinada a 600°C

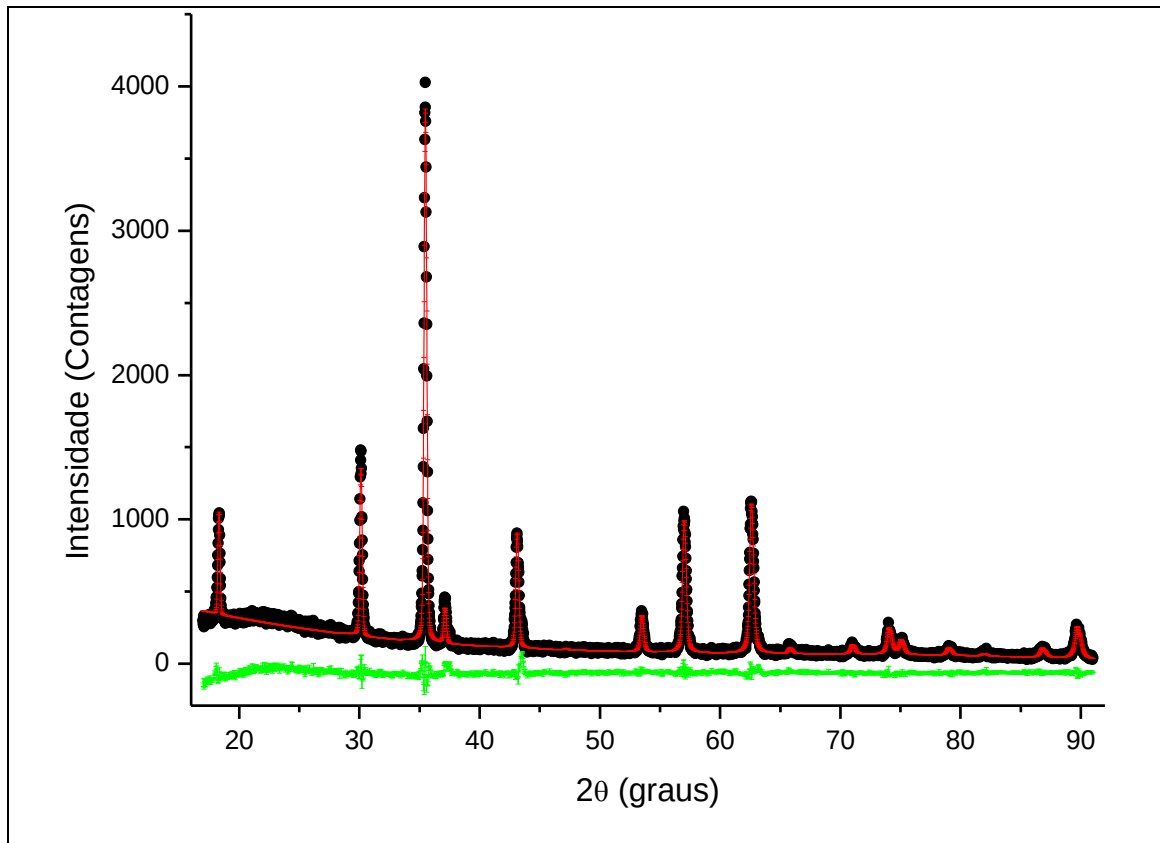


Figura 6.10 – Amostra calcinada a 700°C

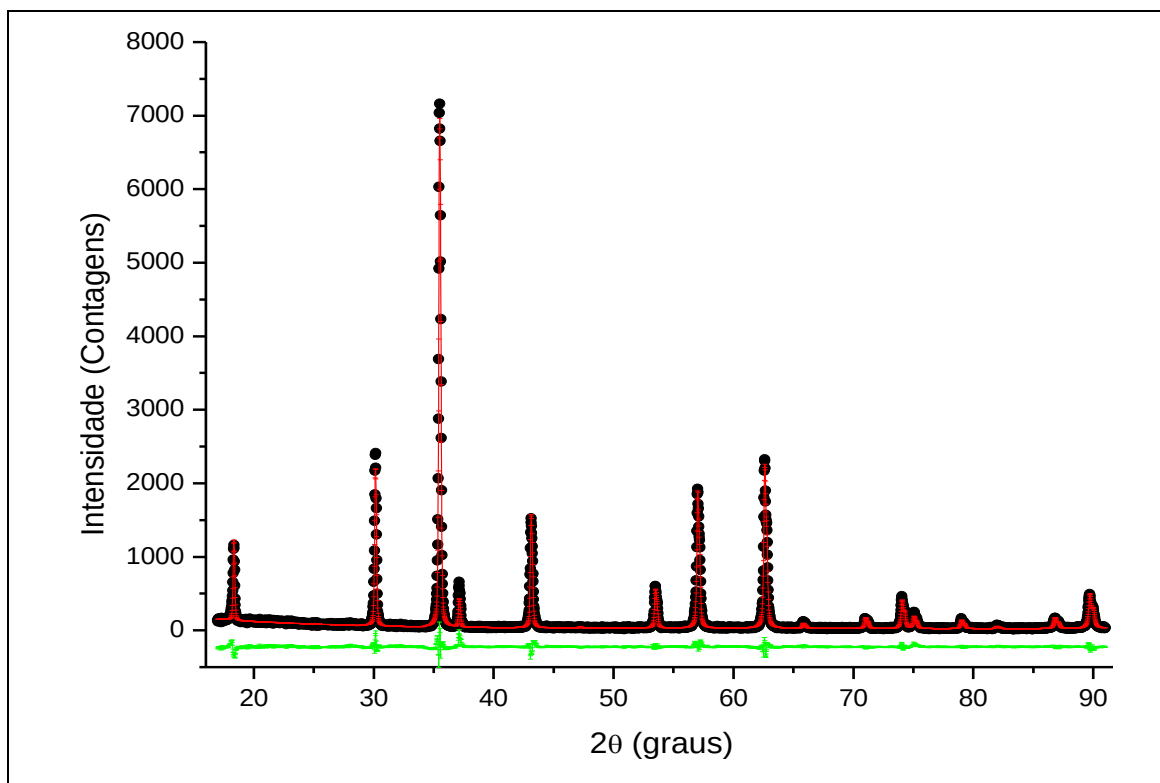


Figura 6.11 – Amostra calcinada a 750°C

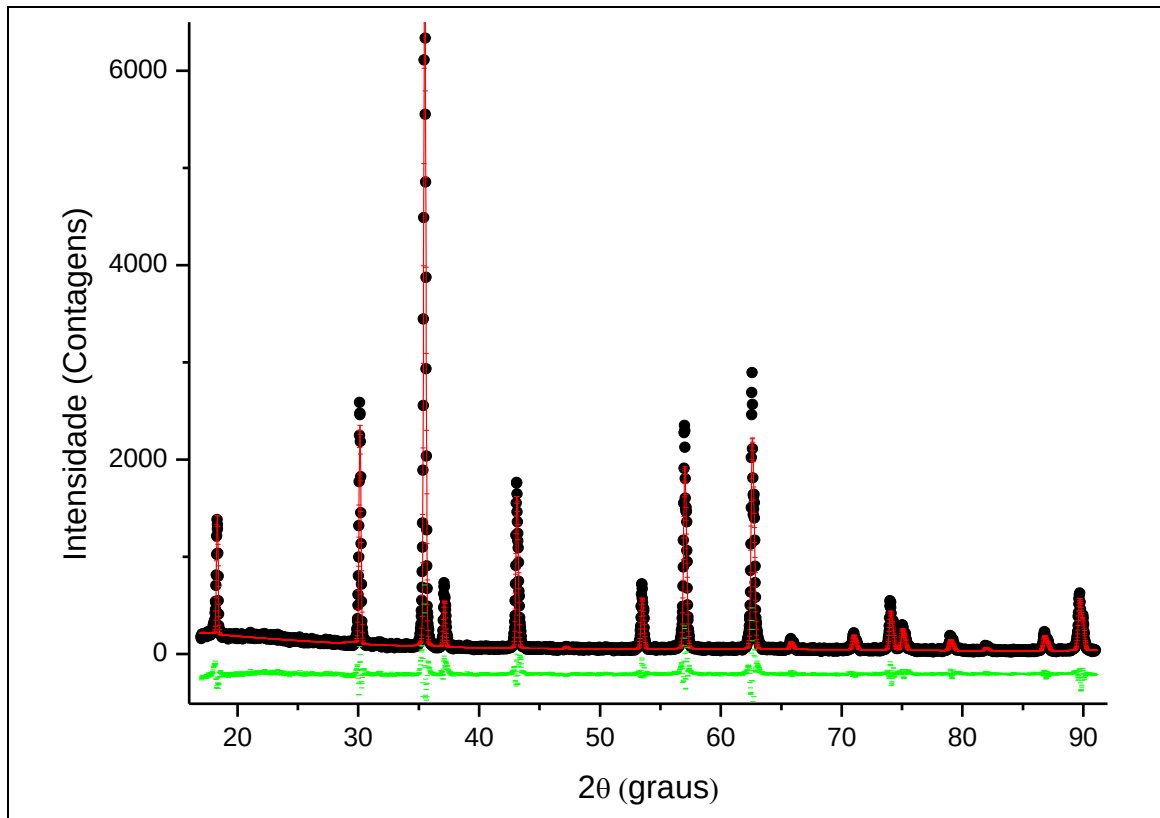


Figura 6.12 – Amostra calcinada a 800°C

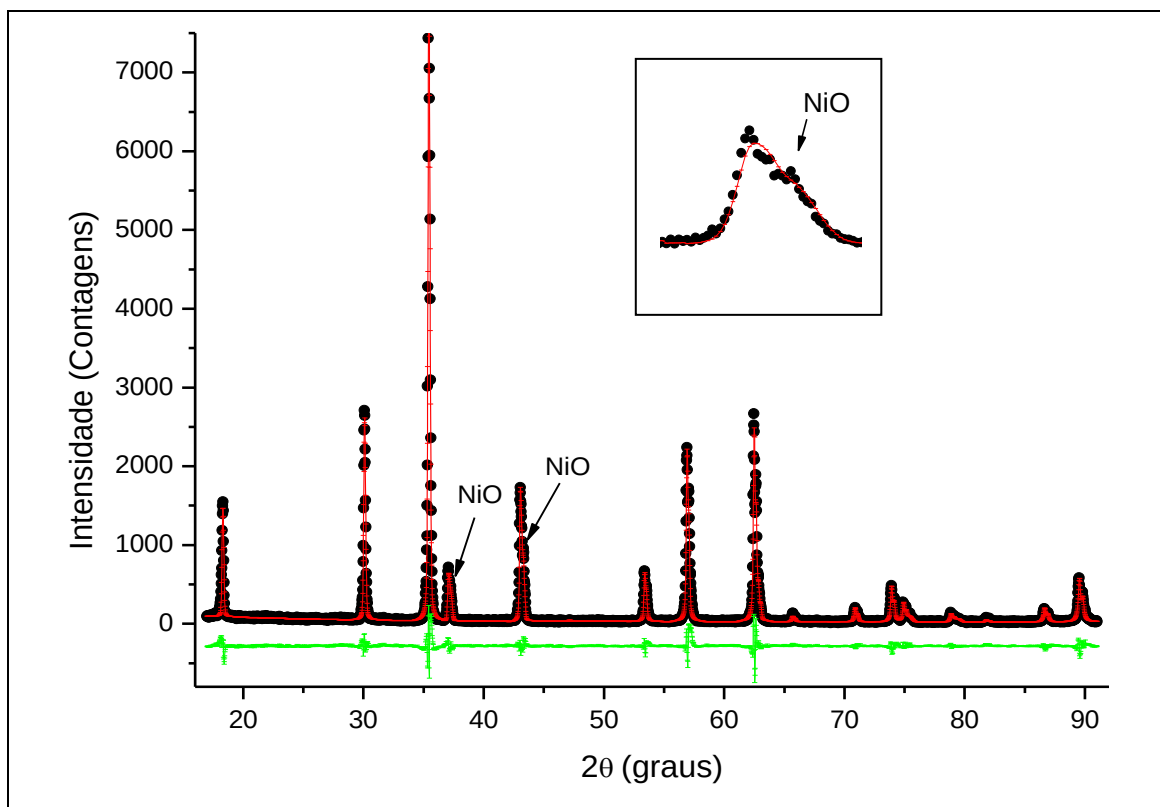


Figura 6.13 – Amostra calcinada a 900°C

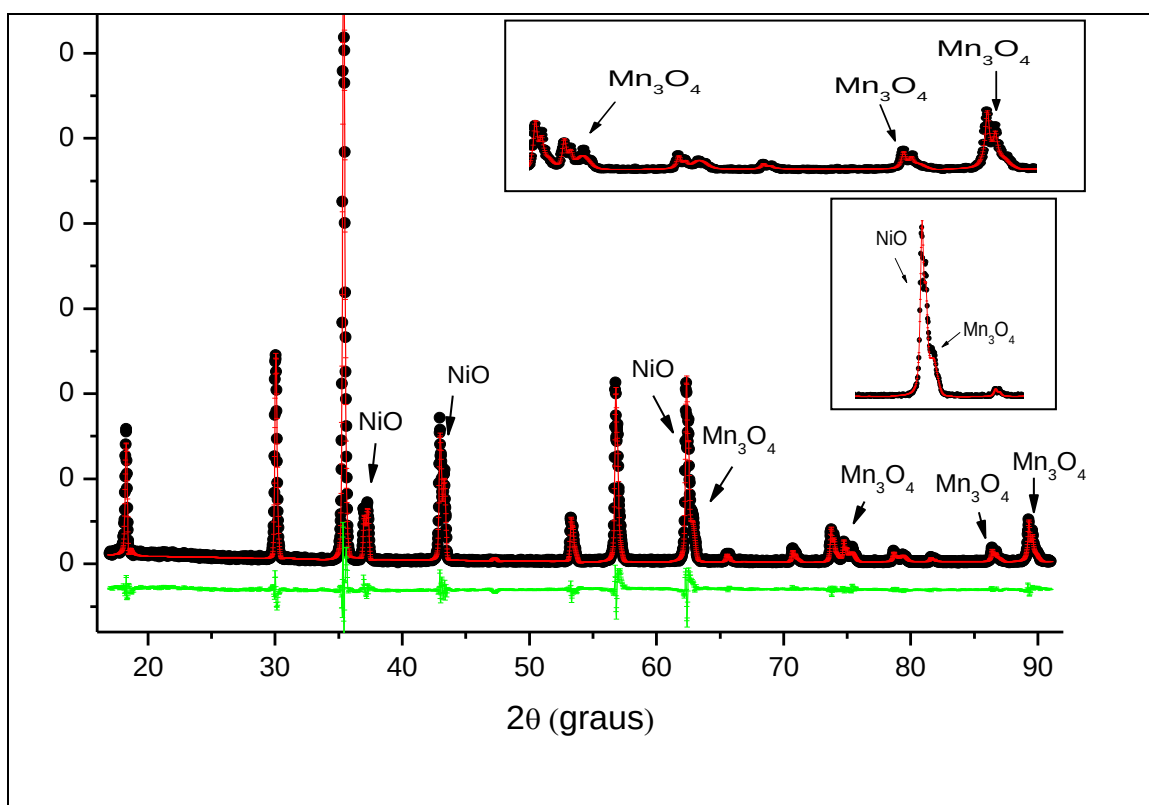


Figura 6.14 – Amostra calcinada a 1000°C

Nota-se que para a amostra calcinada a 600°C, apareceu um pico de difração da fase de NiO e dois picos não identificados, mostrando que nessa temperatura não houve energia suficiente para a completa formação da fase de NiMn_2O_4 . Com o uso da equação (4.8) foram calculadas as concentrações da fase majoritária de NiMn_2O_4 e NiO que foram de aproximadamente 96% e 4%, respectivamente. Já no intervalo de 700 a 800°C observou-se uma “região” ótima de temperatura para obtenção do manganato puro, e isso foi comprovado quando uma amostra calcinada a temperatura intermediária de 750°C também apresentou fase única de NiMn_2O_4 , o que demonstra que para a rota escolhida a fase pura pode ser obtida numa faixa de temperatura bem definida e estreita. Com o aumento da temperatura, acredita-se ter ocorrido um excesso de energia envolvida na reação, provocando a decomposição da fase de NiMn_2O_4 em óxido de Ni à 900°C e essa decomposição também aconteceu a 1000°C onde o Mn também sofreu uma segregação, levando à formação de mais uma fase (Mn_3O_4).

A adição do NaOH na preparação dessa nova rota teve um papel importantíssimo na redução da temperatura de formação da fase pura, onde toda a formação foi “arrastada” de uma faixa de temperatura mais alta ($\geq 800^{\circ}\text{C}$), (ALMEIDA, 2008) para uma mais baixa ($700^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$). O NaOH por ser uma base forte, promove reticulamento das ligações polipeptídicas da cadeia polimérica, propiciando interações entre os íons metálicos e os aminoácidos presentes na mistura. No caso da mistura (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +NaOH) a presença do hidróxido de sódio promove uma reação mais rápida, tornando-o assim, um catalisador da reação.

A Fig. 6.15 mostra o gráfico da região de temperatura onde se obteve fase única da mistura (gelatina+ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ +NaOH). Nele pode ser visto que o percentual de massa da fase desejada variou com o aumento da temperatura.

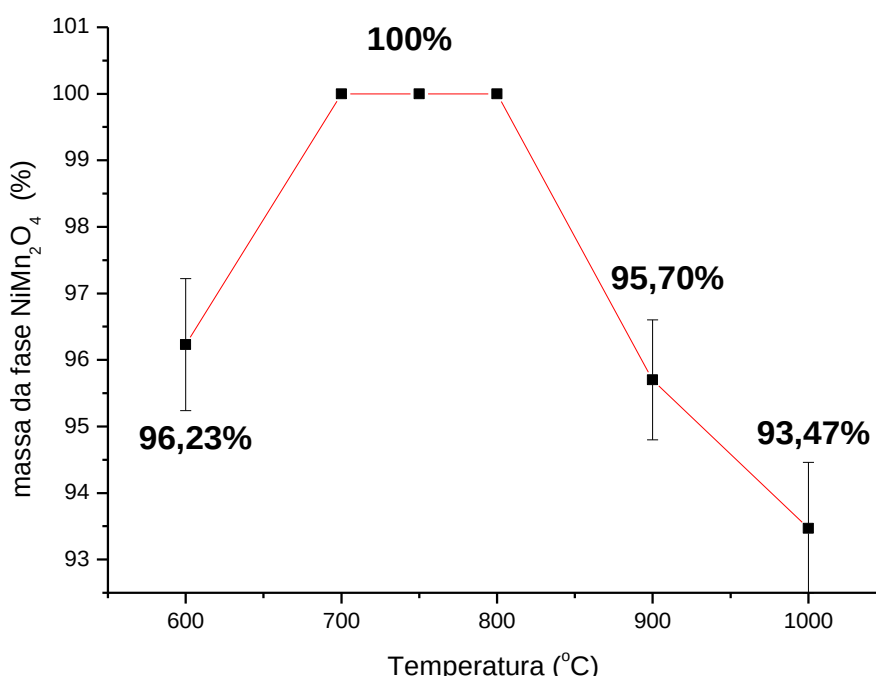
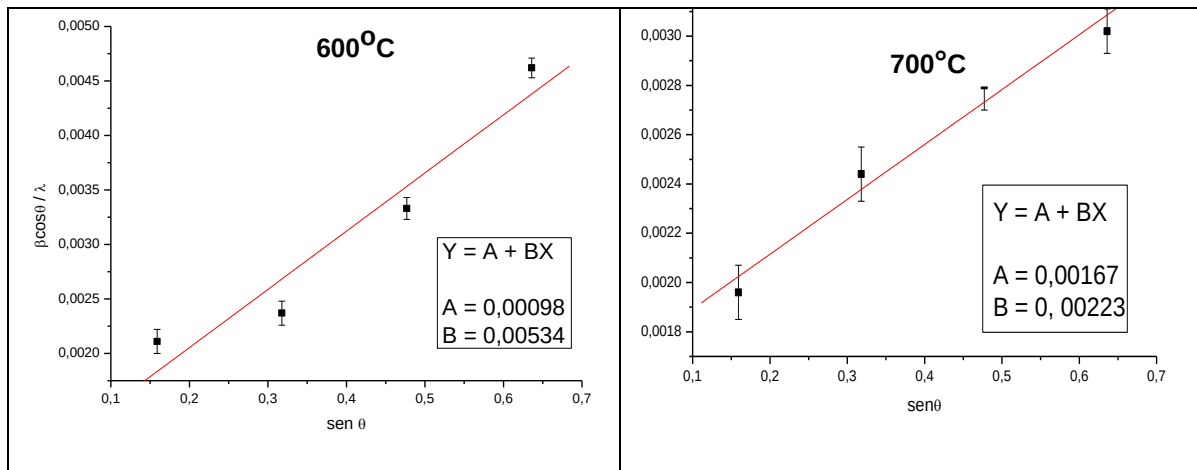


Figura 6.15 – Percentual de massa do NiMn_2O_4 em função da temperatura

6.4.3 Tamanho de partícula

Os resultados do tamanho de partícula serão apresentados por famílias de planos e pela média desses valores. Todas as amostras tiveram seus tamanhos de partícula calculados pela equação de Scherrer e pelo gráfico de Williamson-Hall (W. H.) com o intuito de fazer uma comparação dos resultados encontrados pelos dois métodos.

Como os gráficos de W.H. não se mostraram homogêneos para todas as famílias de planos nas diversas temperaturas de calcinação, foram construídos novos gráficos utilizando apenas as famílias de planos de mesma direção cristalográfica. A Fig. 6.16 mostra os gráficos de W. H. obtidos para as famílias de planos {111}, {222}, {333} e {444} para as 6 temperaturas de calcinação.



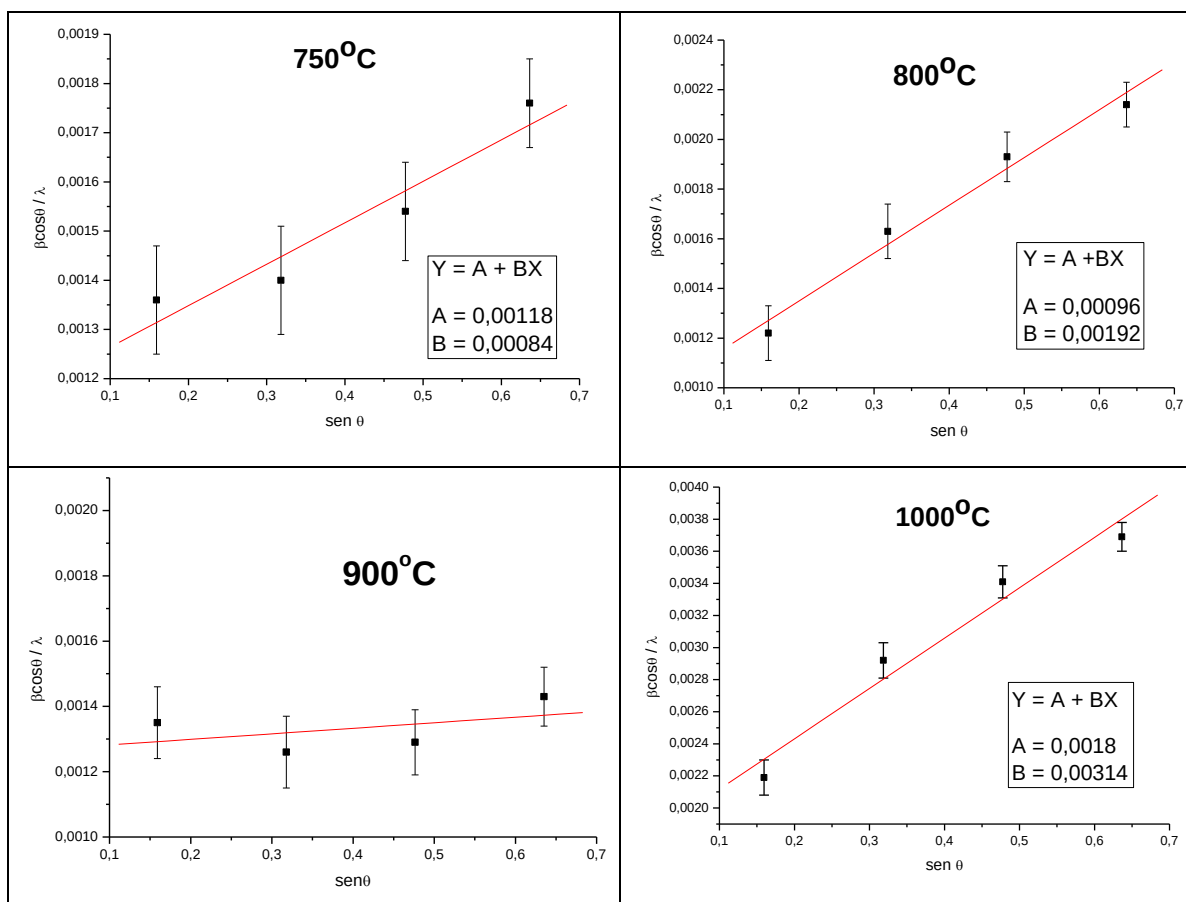


Figura 6.16 – Gráficos de Williamson-Hall extraídos das amostras calcinadas por 6h.

A homogeneidade de uma amostra é extraída pelo ajuste dos pontos experimentais por uma reta, obedecendo a equação $Y = A + BX$, onde A é o coeficiente linear dado por $1/D$ e D o tamanho médio da partícula; B é o coeficiente angular e igual a $4\varepsilon/\lambda$, onde ε é a microdeformação e λ é o comprimento de onda, que nesse trabalho é igual a $1,54056 \text{ \AA}$. Pela Fig. 6.16 observa-se que apenas a amostra calcinada a 600°C não se apresentou homogênea para essas 4 famílias de planos selecionadas, levando-se em consideração o erro para cada ponto. Esse resultado pode estar relacionado à baixa temperatura de calcinação. De um modo geral, os resultados obtidos são considerados satisfatórios e podem ser atribuídos, além da adição de NaOH na solução, à utilização de um forno tubular com um sistema rotativo e com inclinação ajustável na calcinação, onde foi possível obter pós com tamanhos de partícula homogêneos.

Os gráficos de W.H. obtidos para todas as famílias de planos e para todas as temperaturas estão dispostos no apêndice, que se encontra no final deste trabalho.

O gráfico de W.H. fornece além da homogeneidade; a microdeformação e o tamanho de partícula, conforme mencionado no tópico 4.1.4.

As amostras que se apresentaram homogêneas tiveram seus tamanhos corrigidos descontando a contribuição da microdeformação no cálculo pela equação de Scherrer. Sabendo que o tamanho de partícula por Scherrer é dado por: $D = k'\lambda / \beta \cos\theta$, então o β utilizado foi $\beta_D = \beta_{\text{corr}} - \beta_\epsilon$, onde β_D é a contribuição da largura do pico a meia altura em relação ao tamanho, β_{corr} é a largura do pico a meia altura corrigida pela largura instrumental (ver equação 4.2) e β_ϵ é a contribuição da largura do pico a meia altura em relação a microdeformação.

A Tabela 6.5 mostra os resultados obtidos para os tamanhos e microdeformação para todas as temperaturas de calcinação.

Tabela 6.5 - Tamanho de partícula pela equação de Scherrer e pelo gráfico Williamson-Hall
Tamanho (nm) e Microdeformação (ϵ) de Partícula

Temp.(°C)	Família de planos cristalográficos {hkl}				(Scherrer)	W. H.
	{111}	{222}	{333}	{444}	Média	D; ϵ (%)
600**	47(2)	42(2)	30(1)	21(1)	35(2)	-
700	61(2)	56(2)	55(2)	59(1)	58(2)	60(3); (0,08 $\pm$ 0,02)
750	81(3)	87(2)	85(3)	79(3)	83(3)	85(6); (0,03 $\pm$ 0,02)
800	107(4)	95(3)	94(2)	102(2)	99(3)	104(6); (0,07 $\pm$ 0,01)
900	76(3)	82(4)	82(4)	75(3)	79(4)	79(7); (0,006 $\pm$ 0,002)
1000	56(2)	48(1)	46(1)	49(1)	50(1)	56(3); (0,10 $\pm$ 0,40)

(**) Amostra não homogênea

Foi encontrado um tamanho para cada família de plano cristalográfico com seus respectivos erros e logo em seguida foi calculada a média dos tamanhos

por Scherrer. Os tamanhos por W. H. foram retirados da regressão linear aplicada para cada família de planos com sua respectiva microdeformação e erro. Vale ressaltar que a amostra calcinada a 600°C por não apresentar-se homogênea, não foi possível retirar sua microdeformação nem o tamanho pelo gráfico W. H. e consequentemente não foram feitas as correções e calculado o tamanho pela equação de Scherrer.

Pode-se observar que para essa rota de síntese o tamanho de partícula não seguiu uma linearidade em relação à variação da temperatura como mostra outros trabalhos (ALMEIDA, 2008). O tamanho de partícula aumentou até uma determinada temperatura, onde então passou a diminuir. Acredita-se ser uma característica específica para a rota utilizada, possivelmente pelo uso de um forno diferente do usado nesse trabalho. Fica visível a aproximação e variação de tamanho de partícula encontrada pela equação de Scherrer e pelo gráfico Williamson-Hall.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Pelos resultados apresentados, o processo sol-gel protéico foi bem sucedido na obtenção do manganato de níquel com adição de NaOH. Além disso, a rota escolhida evidenciou-se de forma prática, simples e eficaz, quando comparados com outras rotas existentes.

A monofase desejada foi conseguida a temperaturas menores do que encontradas na literatura (ASHCROFT *et al*, 2006; ALMEIDA, 2008). A temperatura de formação da fase pura de manganato de níquel foi deslocada para uma faixa de temperatura menor, evidenciando uma redução de energia necessária para formação do composto (NiMn_2O_4).

Com a nova rota utilizada nesse trabalho, ou seja, com a adição do NaOH na síntese e o uso de um forno com sistema rotativo para calcinação das amostras, pode-se perceber que a fase única não está mais relacionada a uma temperatura específica, e sim, a uma faixa bem definida de temperatura. As amostras que não apresentaram fase pura, tiveram um percentual muito baixo de impureza como mostrado na Fig. 6.15.

O tamanho de partícula apesar de apresentar valores maiores que os de outros trabalhos, ainda assim continua dentro de uma escala nanométrica, porém não apresentou um comportamento linear do gráfico W. H. que demonstre homogeneidade. Acredita-se ser uma característica própria da nova rota aplicada.

A adição do NaOH na mistura favoreceu as interações acontecidas entre os íons metálicos e os aminoácidos da gelatina, proporcionando não só tamanhos nanométricos como também redução de temperatura para a fase desejada (NiMn_2O_4).

O forno tubular, bipartido, rotativo e inclinável utilizado na calcinação das amostras, foi de fundamental importância para a homogeneidade de algumas famílias de planos cristalográficos, paralelos aos planos (111). Com essa homogeneidade, para a direção [111] foi possível calcular tamanhos de partícula pelo gráfico de W. H., além disso, correções foram feitas descontando a contribuição da microdeformação para a equação de Scherrer resultando valores próximos de tamanho com o uso dos dois métodos.

A análise termogravimétrica teve sua importância atribuída a necessidade de se conhecer parâmetros inerentes à estabilidade térmica do material em estudo. Através do método Ozawa foi possível analisar variações de energias em duas regiões de temperatura da síntese da amostra, das quais dois patamares de energia até então desconhecidos, tornaram-se evidentes.

Com a medida de DSC foi possível determinar dois eventos endotérmicos os quais acredita-se estarem relacionados a dissociação dos dois aminoácidos presentes e majoritários na estrutura da gelatina.

Os valores encontrados para a constante de Curie e momento magnético efetivo mostraram-se coerentes aos valores existentes na literatura (ASBRINK *et al*, 1997).

O magnanto de níquel mostrou-se magnético a temperaturas acima de 110K.

As medidas obtidas pela FRX ajudaram a verificar a permanência da estequiometria do composto, a qual se comportou conforme o esperado.

As sugestões serão apresentadas com o objetivo de complementar e dar continuidade a esse trabalho:

- Realizar análise de difração de nêutrons para comprovar o tipo de espinélio do NiMn_2O_4 ;

- Verificar o efeito da variação do pH no tamanho da partícula do NiMn_2O_4 ;
- Fazer um estudo da quantidade de amostra a ser colocada para calcinação visando uma produção em grande escala;
- Aumentar a quantidade de gelatina para estudar o efeito no tamanho de partícula e na quantidade de fases obtidas.

APÊNDICE

Resultados obtidos pelo gráfico W. H. para todas as famílias de planos nas diversas temperaturas de calcinação.

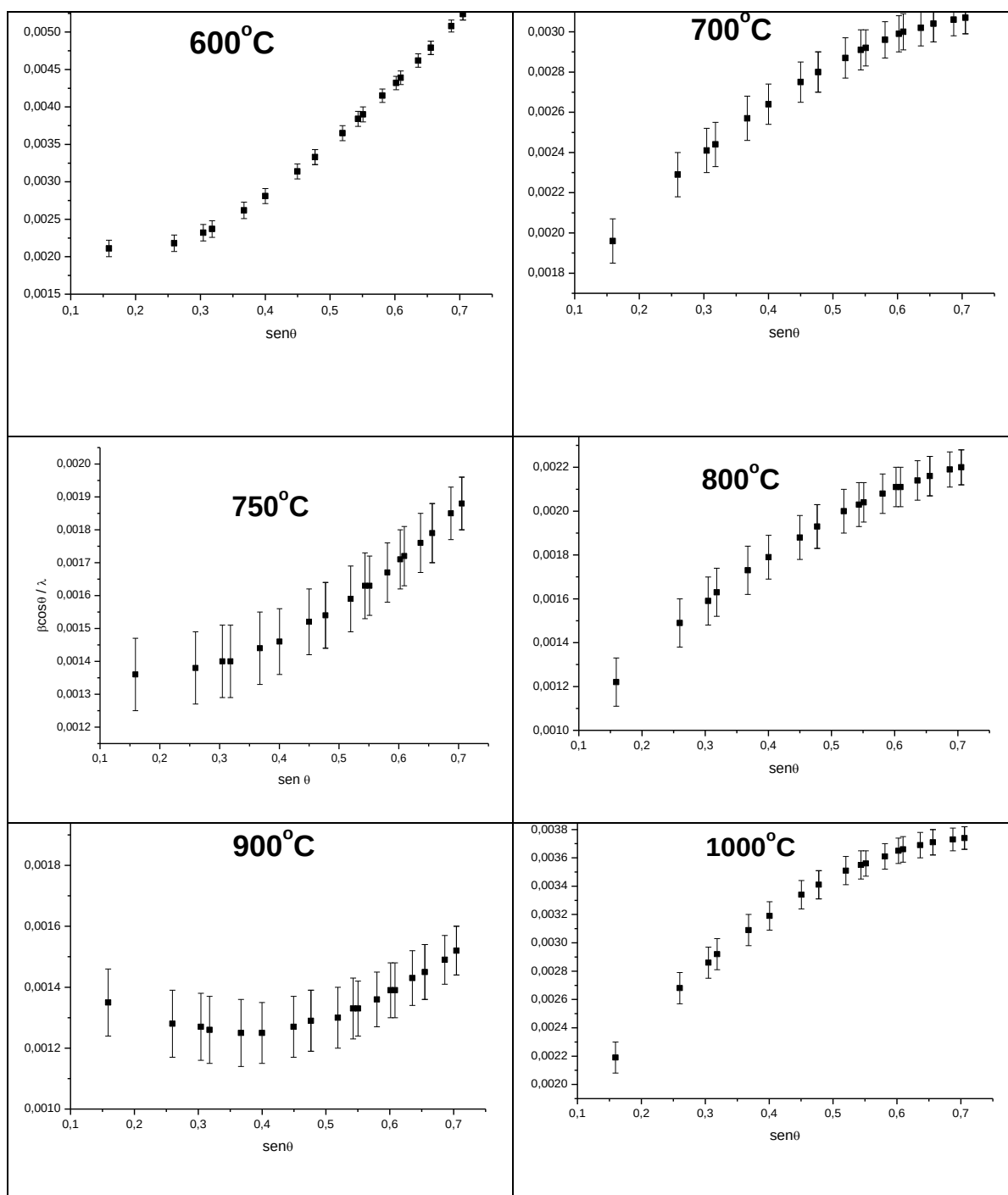


Figura A - Gráficos obtidos pelo gráfico de W. H. para todas as famílias de planos nas diversas temperaturas de calcinação.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, J. M. A.; MENESES, C. T.; MENEZES, A. S.; JARDIM, R. F.; SASAKI, J. M. Synthesis and characterization of NiMn_2O_4 nanoparticles using gelatinas organic precursor. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 304–307, 2008.

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 $T_c = 145$ K. **J. phys. Chem. Solids**, v. 58, p. 725-729, 1997.

ASHCROFT, G.; TERRY, I.; GOVER, R. Study of the preparation conditions for NiMn_2O_4 grown from hydroxide precursors. **Journal of the Europe Ceramic Society**, v. 26, p. 901-908, 2006.

AZÀROFF, L. V. **Elements of x-ray crystallography**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; PAIVA-SANTOS, C. O. “Development of a graphic interface for the Rietveld refinement using DBWS”. **J. of Applied Cryst.**, 33, 1189 (2000).

BRINKER, C. J.; SHERER, G. **Sol-gel science – The physics and chemistry of sol-gel processing**. London: Academic Press Limited, 1990.

BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. 136p. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BUZINARO, M. A. P. **Caracterização magnética das cromitas $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$** . 90p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments Methods**, v. 3, p. 223-228, 1958.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. Tradução: SOARES, S. M. S. 5ª ed. Salt Lake: LTC, 1999.
 CAMPBELL, Mary K. **Biochemistry**. 3ª.ed. Philadelphia: Harcourt Brace College Publishers, 1999.

CANEVAROLO Jr.; VICENTE, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos. **Cerâmica**, v. 51, p. 407-411, 2005.

CONVERT - **ConvX**. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/convx/>>. Acesso em: 03/abr/2009.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introductions to magnetic materials**. 2ª ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009.

FRITSCH, S.; SARRIAS, J.; BRIEU, M.; COUDERC, J. J.; BAUDOUR, J. L.; SNOECK, E.; ROUSSET, A. Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors. **Solid State Ionics**, v. 109, p. 229–237, 1998.

GELITA® – The gelatine group. Disponível em: <<http://www.gelita.com>>. Acesso em: 30/mar/2009.

GIRÃO, J. H. S.; MAIA, L. G. D.; SILVA, L. R. D. Avaliação da capacidade dessecante de duas zeólitas obtidas da modificação hidrotérmica de um caulim vermelho do Ceará, Brasil. **Cerâmica**, v. 48, p. 231-233, 2002. ISSN 0366-6913. doi: 10.1590/S0366-69132002000400011.

GUINIER, A. **X-ray diffraction**. New York: Dover Publications, Inc. 1994.

GYÖRGYFALVA, G. D. C. CSETE.; REANEY, I. M. Decomposition of NiMn_2O_4 spinel: an NTC thermistor material. **Journal of the European Ceramic Society**, v.21, p. 2145–2148, 2001.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis**. London: Blackie Academic & Professional, 1995.

PHILIPS ANALYTICAL B.V. **X'Pert HighScore**. Almelo, The Netherlands. Koninklijke Philips Electronics N.V., 2001.

ITEPAN, N. M. **Aplicação da técnica de fluorescência de raios-X na marcação com Mn, Sr e Cu, do parasitóide e do Hospedeiro: *Muscidifurax uniraptor* kogan & legner, 1970 (Hymenoptera: Pteromalidae) e *Musca domestica* L., 1758 (Diptera: Muscidae)**. 41p. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2003.

JAMES, R. W. **The optical principles of the diffraction of X-rays**. London: G. Bell and Sons Ltd, 1962.

JESUS, F. A. A. **Desenvolvimento de detectores cerâmicos nanoestruturados de germanato de bismuto**. 94p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2007.

JEWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. **Química Nova**, v. 8, n.2, p. 99-105, 1985.

LaB6 – **Certificate of Analysis. Standard Reference Material 660** – National Institute of Standards & Technology, 1989.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução: TOMA, H. E.; ARAKI, K.; ROCHA, R. C., 2ª reimpressão. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MACÊDO, M. A. **Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água de coco processada (ACP)** – Patente requerida no 9804719-1/BR, 1998.

MACEDO, M. A.; SASAKI, J. M. **Processo de Fabricação de pós Nanoparticulados**. PI 0203876-5/BR, 2002.

MAIA, A. O. G. **Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. 121p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MAMANI, J. B. **Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel**. 184p. Tese (Doutorado). Instituto de Física, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2009.

MAZALI, I. O. **Revista Científica do Imapes**. Processos químicos de síntese de pós inorgânicos para produção de cerâmicas avançadas, v. 3, n.3, p. 20-26, 2005.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOÜER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50, 1999.

MEDEIROS, A. M. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método sol-gel protéico**. 84p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e Ciências de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

MEHANDJIEV, D.; NAYDENOV, A.; IVANOV, G. Ozone decomposition, benzene and CO oxidation over NiMnO_3 -ilmenite and NiMn_2O_4 -spinel catalysts. **Applied Catalysis A**, v.206, p.13-18, 2001.

MENESES, C. T. **Propriedades elétricas e estruturais de óxidos de manganês obtidos via processo sol-gel protéico**. 108p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2003.

MOORE, W. J. **Físico-Química**. Tradução: CHUN, H. L.; JORDAN, H. I.; FERRERONI, M. C. 4ª. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1976.

NASSAR, E, J.; YOUNÉS, M.; SDNEY, J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 27-31, 2002.

NOGUEIRA, N. A. S. **Sinterização de nanopartículas de NiAl_2O_4 por gelatina comestível**. 89p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

OLIVEIRA, T. M. **Picos de magnetização em supercondutores do tipo II**. 118p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

OZAWA, T. New method of analyzing thermogravimetric data. **Bull Chem**, v. 38, n.11, p. 1881-1886, 1965.

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

PENNSSTATE – Department of mechanical and Nuclear Engineering. Disponível em: <<http://www.mne.psu.edu/sommer/me445/ntcnnotes.pdf>>. Acesso em 27 out. 2009.

PORTO, L. C. **Filmes formados por gelatina e poli(acrilamida-co-ácido acrílico): efeito da composição, do plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água**. 81p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2^a ed. Missouri-Rolla: Taylor & Francis Group-LLC, 2003.

RENAULT, N.; BAFFER, N.; HUBER, M. ICSD: **Inorganic Crystal Structure Database**, 1972. Disponível em: <<http://icsd.fiz-kalsruhe.de/w10001.dotlib.com.br/viscalc/jsp/listView.action?SESSIONID=A81019F24166C46120B6BB857F27D10C>>. Acesso em: 10 abr. 2009.

RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder-difraction peaks for structure refinement. **Acta crystallographica**, v.22, p. 151-152, 1967.

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

RIVERO, S.; GARCIA, M. A.; PINOTTI, A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 11, p. 369–375, 2010.

SCHMIDT, R.; BASU, A.; BRINKMAN, A. W. Production of NTCR thermistor devices based on NiMn₂O₄. **Journal of the Europe Ceramic Society**, v. 24, p. 1233-1236, 2004.

SCHMIDT, R.; STIEGELSCHMITT, A.; ROOSEN, A.; BRINKMAN, A. W. Screen printing of co-precipitated NiMn_2O_4 for production of NTCR thermistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1549–1558, 2003.

SILVA, A. G. P. Disponível em: <www.e-egps.info>. Acesso em: 30 mar. 2009.

SILVA, C. S. **Balanço mineral brasileiro**, 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/niquel.pdf>>. Acesso em: 20 ago. 2009.

SILVIA, M. R. S. **Pigmentos a base de ortotitanato de magnésio dopado com Cobalto, Ferro ou Manganês**. 79 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

SILVA, R. M. C.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. A. Fluorescência de raios X por dispersão em energia. **Publicação Técnica**. Londrina, 19p, 2004.

SOL-GEL CHEMISTRY. Disponível em: <<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>>. Acesso em: 10 ago. 2009.

TANGERINO, C. M. B. **Síntese e aplicação de partículas de vidro alumino-boro-silicato em resinas fotocuráveis**. 120p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Biblioteca de Ciências e Tecnologia. **Normas para apresentação de trabalhos acadêmicos**, Fortaleza, 2007.

WENDLANDT, W. W.; COLLINS, L. W. Thermal Analysis. **Benchmark papers in Analytical Chemistry**, v. 2, 1976.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram, **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22-31, 1953.

YAKIMETS, Y.; WELLNER, N.; SMITH, A. C.; WILSON, R. H.; FARHAT, I.; MITCHELL, J. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. **Polymer**, v. 46, p. 12577-12585, 2005.

YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. **J. Appl. Crystallography**, v. 10, p. 262-269, 1977.