

## **1 INTRODUÇÃO – NANOTECNOLOGIA**

Em 1959, o físico Richard Feynman em uma palestra intitulada "Há mais espaços lá embaixo" (FEYNMAN, 1960), sugeriu a manipulação dos átomos como forma de construir novos materiais. Esta palestra é considerada como o ponto inicial da nanociência ou nanotecnologia. O objetivo da nanotecnologia é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas.

A nanotecnologia está ligada à manipulação da matéria em escala nanométrica, ou seja, uma escala da ordem do bilionésimo do metro. Na escala nanométrica, os átomos revelam características peculiares, podendo apresentar tolerância à temperatura, cores, reatividade química, condutividade elétrica.

Materiais nanoestruturados são materiais que apresentam, pelo menos em uma dimensão, o tamanho na ordem de nanômetros. Citam-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos. O grande diferencial dos materiais nanoestruturados é potencializar as propriedades físicas e químicas dos materiais, que proporciona um imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Dentre as aplicações já desenhadas e que terão maior impacto sobre nossas vidas, tem-se a nanobiotecnologia, os nanofármacos (novos mecanismos para administração de medicamentos mais seguros e menos prejudiciais ao paciente dos que os disponíveis atualmente), a nanoeletrônica (gravação e leitura magnéticas, aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores). Com nanomateriais é possível criar materiais mais leves, resistentes e desenvolver sistemas catalíticos.

A nanociência quando aplicada à vida recebe o nome de nanobiotecnologia, segundo artigo da COMCIÊNCIA, a nanobiotecnologia possibilitará a invenção de dispositivos ultrapequenos que devem examinar, manipular ou imitar os sistemas biológicos. Sendo possível o crescimento de ilhas pancreáticas e conseqüentemente a reversão dos efeitos da diabetes, por exemplo outros nanodispositivos poderiam funcionar como kits de reparo de neurônios para pessoas com mal de Parkinson ou

doença de Alzheimer. Ainda os nanoímãs de transporte de drogas quimioterápicas que seriam capazes de percorrer todo o organismo para encontrar e destruir vírus ou células cancerosas sem que estas drogas afetem os tecidos normais.

A nanotecnologia tem sido motivo de muitas investigações no Brasil, um exemplo disso é o desenvolvimento de uma matriz de polímero poroso na forma de micro-esferas, que contêm nanopartículas magnéticas em sua estrutura nanoporosa que são atraídas por um imã e acabam arrastando consigo o óleo espalhado em ambientes aquáticos, esse mecanismo poderá ser empregado na despoluição de águas.

Na área de materiais o potencial da nanociência e da nanotecnologia (N&N) é imenso. Novas cerâmicas, polímeros e borrachas serão desenvolvidos, com propriedades superiores aos já existentes. Nesse contexto essa dissertação tem função de contribuir no avanço da pesquisa de novos materiais, especificamente o aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) nanoparticulado, que apresenta grande potencial para aplicação em pigmentação e catalise.

Esse trabalho possui a seguinte estrutura:

No capítulo 2 encontra-se uma apresentação do material estudado – Aluminato de Níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ); são apresentados alguns métodos de obtenção no capítulo 3 dentre eles o método sol-gel protéico que foi o utilizado no trabalho; o capítulo 4 traz uma explanação sobre a análise de difração de raios-X; o método Rietveld de refinamento de estruturas encontra-se no capítulo 5; o capítulo 6 apresenta a parte experimental da pesquisa; os resultados e a discussão estão no capítulo 7; o capítulo 8 traz algumas conclusões e sugestões para trabalhos posteriores e o capítulo 9 apresenta as referências bibliográficas usadas na dissertação.

## 2 ALUMINATO DE NÍQUEL

### 2.1 Os Elementos Níquel e Alumínio

#### 2.1.1 Níquel

Há muito tempo mineiros alemães usavam o níquel na fabricação de moedas, o metal era conhecido como “Kupfernickel” que significa falso cobre, assim deriva do alemão o nome níquel.

O níquel foi isolado pela primeira vez pelo barão sueco Axel Fredrik Cronstedt em meados de 1751. Em 1804 Richter conseguiu uma amostra do metal bastante pura, o que possibilitou uma descrição de suas propriedades. Em 1870, Fleitmann descobriu que a adição de uma pequena quantidade de magnésio tornava o níquel maleável.

O níquel é um metal de transição, cujo símbolo químico é Ni, pertence ao grupo VII da tabela periódica, o mesmo do ferro e do cobalto. É o vigésimo quarto elemento mais abundante na terra (estima-se cerca de 0,01% na crosta terrestre), apresenta cor branca prateada com tons amarelos. Apresenta comportamento ferromagnético, o que o torna um ímã quando na presença de campos magnéticos. Metal de relativa resistência à oxidação e à corrosão, é mais duro que o ferro e forma ligas com diversas utilizações na indústria. O níquel natural corresponde a uma mistura de isótopos estáveis. Seu principal comportamento ferromagnético se acentua acima dos 358°C e reage com lentidão aos ácidos fortes. Cristaliza em duas formas alotrópicas regulares: hexagonal e cúbica.

O níquel forma uma grande quantidade de compostos e complexos nos quais apresenta vários estados de oxidação -1, 0, +1, +2, +3 e +4. O estado de oxidação +2 é o mais comum, conhecendo-se um grande número de compostos em que o metal se encontra neste estado, entre eles podemos citar: o hidróxido (Ni(OH)<sub>2</sub>) , o óxido (NiO) , sais de todos os ácidos inorgânicos e de grande número de ácidos orgânicos. A Tabela 2.1 apresenta as principais propriedades físicas e químicas 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 <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>

Fonte: : <http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/ni.htm>

### 2.1.2 Alumínio

A pedra – ume, um sal de alumínio e potássio, foi empregada tanto na Grécia como na Roma antiga em tinturaria e com adstringente em medicina.

Geralmente é dado a Friedrich Wöhler o reconhecimento isolado do alumínio, fato que ocorreu em 1827, entretanto o alumínio na forma impura havia sido descoberto antes pelo físico e químico Hans Christian Orsted.

Apesar do alumínio ser um metal encontrado em abundância na crosta terrestre (8,1%) raramente é encontrado livre, geralmente encontra-se na forma de silicatos. O alumínio é um elemento químico de símbolo Al. Na temperatura ambiente é sólido, sendo o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre. Sua leveza, condutividade elétrica, resistência à corrosão e baixo ponto de fusão lhe conferem uma multiplicidade de aplicações, especialmente na aeronáutica. O alumínio possui densidade 2,7 que funde a 660° C e é um bom condutor de calor e eletricidade. Em estado puro, é bastante mole e maleável. Embora seja muito oxidável, não se altera em contato com a água nem com o ar, pois sua superfície é protegida por uma fina camada de óxido. É trivalente em seus compostos, como a alumina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou o cloreto AlCl<sub>3</sub>. As aplicações industriais do alumínio são relativamente recentes, sendo produzido em escala industrial a partir do final do século XIX. A Tabela 2.2 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do alumínio.

**Tabela 2.2** Propriedades físicas e químicas do alumínio.

Número Atômico	13
Peso Atômico	26,98
Ponto de fusão	660°C
Ponto de Ebulição	2.450°C
Estados de Oxidação	+3
Configuração Eletrônica	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>

Fonte: <http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/al.htm>

## 2.2 Aluminato de Níquel

Segundo Jeevanandam (2002), o Aluminato de Níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) é um óxido de cátions mistos, com estrutura espinélio normal onde o alumínio ocupa os sítios octaédricos e o níquel os sítios tetraédricos.

O NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é um material bastante promissor em vários campos de atuação, quando totalmente cristalino, apresenta uma coloração verde-azulada que o torna provável pigmento. Para Yong *et al.* (2004), o NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é estável em altas temperaturas e possui boas propriedades catalíticas por apresentar alta área superficial.

Óxidos que apresentam a estequiometria espinel tem sido alvo de crescente interesse tecnológico em função das várias aplicações já pesquisadas, tais como: CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em pigmentos (CHO e KAKIHANA, 1999), ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em catalisadores (KUSTOVA *et al.*, 2000), supercondutores de LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MOSHOPOULU, 1999), eletrodos de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (HUANG *et al.*, 2000) e outros.

Segundo Bondioli *et al.* (1998), os óxidos e as estruturas espinélios contendo metais de transição são muito utilizados na indústria de pigmentação porque apresentam ótimas propriedades, capacidade de coloração e baixo custo. As estruturas espinélios são altamente estáveis com grande resistência a ácidos e a álcalis e possuem altos pontos de fusão; possuem boa inércia química e térmica. Por essas características, os espinélios se destacam na aplicação como pigmentos cerâmicos.

Para Bondioli *et al.* (1998), os pigmentos são divididos basicamente em dois grupos: pigmentos orgânicos e inorgânicos, sendo que cada grupo pode ser subdividido em pigmentos naturais, aqueles encontrados na natureza, e pigmentos

sintéticos os que são produzidos por processos químicos. Nesse contexto o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  produzido por processo sol-gel seria um pigmento inorgânico sintético.

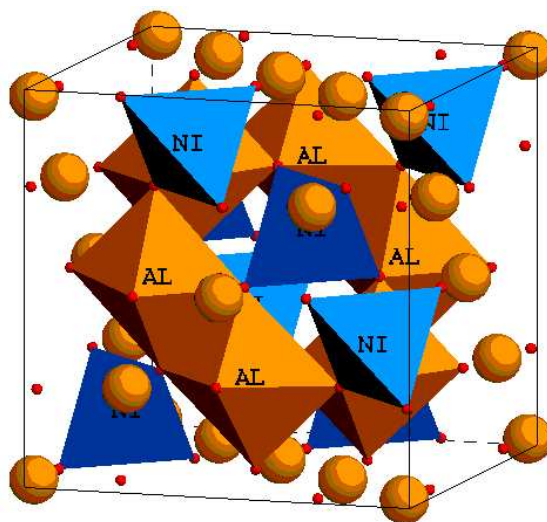
Os pigmentos inorgânicos sintéticos podem ser produzidos com um elevado grau de pureza química e uniformidade; podem ser estudados e formulados para originarem colorações dificilmente obtidas com pigmentos inorgânicos naturais; apresentam maior estabilidade térmica e química o que permite a coloração de materiais obtidos a elevadas temperaturas; como desvantagem são mais caros que os pigmentos naturais.

A tendência de um pigmento a solubilizar-se na matriz durante a aplicação industrial depende da área superficial específica, e, portanto da distribuição granulométrica do pigmento. Quanto mais fino é o pigmento, mais fácil ocorrer essa solubilização na matriz, comprovando a importância do desenvolvimento de pigmentos nanométricos.

### 2.3 Estrutura Espinélio

Segundo Poletti *et al.* (1994) citado por Gama *et al.* (2003), a estrutura espinélio é uma estrutura cúbica, com grupo espacial de simetria  $Fd\bar{3}m$ , com fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , onde  $A$  representa cátions nos sítios tetraédricos (8 átomos no sítio a – 8a), e  $B$  são os cátions nos sítios octaédricos (16 átomos no sítio d – 16d). Os ânions oxigênios apresentam 32 átomos no sítio e – 32e. Para Sickafus *et al.* (1999), existem 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária cúbica, sendo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos, contudo apenas 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura espinélio, totalizando 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos; o que resulta em 56 sítios tetraédricos vazios e 16 octaédricos. Conforme os autores Barth e Posnjak (1931), Sickafus *et al.* (1999) e Shriver *et al.* (1994), esta estrutura cristalográfica pode acomodar uma desordem de cátions considerável, fazendo com que possua propriedades física e química únicas. Os autores Cormack *et al.* (1988) e Shriver *et al.* (1994), confirmam a possibilidade de duas configurações de estrutura cristalográfica do espinélio, a primeira uma estrutura normal onde um único cátion  $A$  da célula unitária ocupa o sítio tetraédrico e

dois cátions B ocupam sítios octaédricos, sendo a distribuição de cátions de acordo com a fórmula  $A(B_2)O_4$  (figura 2.1), a outra configuração apresenta distribuição inversa  $B(AB)O_4$ , onde o parêntesis representa a posição que ocupa sítios octaédricos.



**Figura 2.1** Célula unitária da estrutura espinélio,  $AB_2O_4$ .

## 2.4 Síntese de Nanopartículas de $NiAl_2O_4$

Atualmente são usados diversos métodos de obtenção de nanopartículas de aluminato de níquel ( $NiAl_2O_4$ ). Para Areán *et al.* (2000), o método mais conhecido de obtenção de óxidos espinéis na indústria cerâmica envolve reações de estado sólido onde o óxido metálico é mecanicamente misturado e na seqüência finamente dividido formando pós; esse processo requer altas temperaturas e bastante tempo, às vezes dias. Os óxidos assim gerados apresentam baixas áreas superficiais, que torna o material inviável como catalisador, uma aplicação que requer alta área superficial. O autor afirma que o método sol-gel convencional para obtenção de partículas espinel de  $NiAl_2O_4$  proporcionou áreas superficiais bem mais altas. Opinião compartilhada por Cesteros *et al.* (1999), que define o aluminato de níquel espinel como multidisciplinar, devido as várias aplicações estudadas, entre elas encontra-se a possibilidade de uso como catalisador devido a boa resistência a álcalis e ácidos, ao alto ponto de fusão e principalmente a elevada área superficial.

Lieberthal e Kaplan (2001), estudaram nanocompósitos de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com reforço de níquel e de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) e concluíram que o níquel proporcionou um incremento na resistência do compósito reforçado com níquel, e para o compósito feito com aluminato o incremento na resistência foi ainda mais significativo.

Segundo Jeevanandam *et al.* (2001), nanopartículas de aluminato de níquel podem ser obtidas usando o método precursor com auxílio de irradiação de ultrassom. Nesse processo foram obtidas partículas de 13nm e de área superficial de 108  $\text{m}^2/\text{g}$ . Para os autores a distribuição homogênea do metal com o hidróxido é crucial para formação de pequenas partículas durante a Calcinação. Afirmam Amini e Torkian (2002), que a co-precipitação de uma mistura de níquel tendo com precursor o hidróxido de alumínio sujeita radiação de microondas leva a formação do aluminato de níquel espinel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). Para Peelamedu *et al.* (2001), reações anisotérmicas feitas sob ação de um campo microondas favorecem a cinética de formação do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Segundo Halevy *et al.* (2002), pressões elevadas (10~Gpa) podem causar mudança na estrutura do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , podendo a distribuição de cátions deixar de ser direta ( $\text{A}(\text{B}_2)\text{O}_4$ ) para ser distribuição inversa  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ .

Gama *et al.* (2003), constataram que a síntese e caracterização do pigmento cerâmico  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  pelo método Pechini (1967), método de síntese pelos precursores poliméricos, foi viável para a preparação do pigmento cerâmico  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Ribeiro *et al.* (2003), que compararam os resultados dos pós de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  obtidos pelo método Pechini e por reação de combustão, concluiu que ambos geram pós com partículas bem pequenas, sendo que o pó policristalino gerado por reação de combustão apresentou tamanho de partícula de 15,18 nm, já o pó obtido pelo método Pechini apresentou partículas cristalinas com tamanho de 71,31 nm.

Nesse trabalho uma outra forma de obtenção de nanopartículas de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  será abordada, trata-se de um método químico conhecido por método sol-gel protéico, o qual será detalhado no capítulo seguinte.



### **3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOPARTICULAS**

#### **3.1 Método Pechini**

A técnica do complexo polimérico, conhecida originalmente como método Pechini, consiste em uma síntese que possibilita a obtenção de óxidos muito puros. Este processo originado por Pechini nos anos 60, envolve a habilidade de certos ácidos fracos (ácidos carboxílicos) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos como Ti, Zr, Cr, Mn, Pb etc. Estes quelatos passam por um processo de poliesterificação quando aquecidos em álcool polihidroxi com a formação de uma resina de poliéster. Como os íons são imobilizados nessa resina, evita-se que haja segregação de metal durante o processo. O mais relevante, nesse processo, é a obtenção de um precursor polimérico homogêneo, composto de moléculas poliméricas ramificadas, em que os cátions estão uniformemente distribuídos (KAKIHANA,1996), com a mesma estequiometria de metais dos óxidos finais (LESSING, 1989). Oliveira (2003) preparou e caracterizou, aplicando método Pechine, nanopartículas de titanato de lítio e zinco dopado com níquel. Este método apresenta vantagens interessantes em relação a outros métodos de síntese por ser de simples preparação e permitir a obtenção de óxidos mistos de pureza muito elevada.

#### **3.2 Método Sol-Gel**

O interesse pelo método sol-gel para produção de materiais cerâmicos teve início na metade do século 19 com os estudos dos pesquisadores Ebelmen (1846) e Graham (1864) sobre géis a base de sílica, entretanto longos períodos de secagem dos géis eram necessários o que desmotivou o interesse tecnológico. Apenas em 1939 a indústria alemã Schott Glaswerke (GEFFEKEN e BERGER, 1939) reconheceu que os alcóxidos metálicos poderiam ser usados em escala industrial na formação de camadas delgadas de óxidos com propriedades ópticas capazes de alterar a reflectância e absorção dos substratos sobre os quais os óxidos são formados.

Nos anos 50 e 60, Roy *et al.* (ROY, 1969), usaram o método sol-gel para sintetizar um grande número de cerâmicas a base de óxidos envolvendo os elementos químicos Al, Si, Ti e Zr, que não podiam ser obtidas pelos métodos tradicionais de produção cerâmicas, reconhecendo assim o potencial do processo sol-gel para o alcance de altos níveis de homogeneidade em géis coloidais.

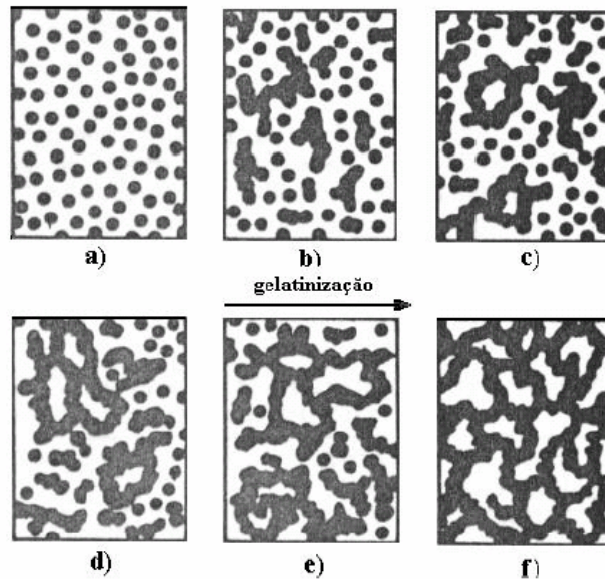
Na década de 70 foi grande o aumento nas aplicações do processo sol-gel nas mais diversas áreas da tecnologia, Dislich (1971) e Levene e Thomas (1972) provaram a viabilidade de preparar vidros multicomponentes usando esse método. No final da década, após demonstração de Yoldas (1975) e Yamane et al. (1979) que monolitos podiam ser produzidos através da secagem cuidadosa de géis, vários grupos de pesquisas aplicaram o processo sol-gel na produção de corpos monolíticos de sílica usados como preformas na fabricação de fibras ópticas.

Na década de 70, Mackenzie (1988) enfatiza que cerâmicas e vidros deixaram de ser materiais convencionais e passaram a ser considerados “materiais da era espacial”. Atualmente aspectos gerais do processo sol-gel já são conhecidos e muitas pesquisas aplicam com sucesso o método.

### 3.2.1 Método Sol-Gel Convencional

É uma técnica que pode produzir, em baixas temperaturas, cerâmicas e vidros com pureza e homogeneidade equivalentes aos processos convencionais realizados em altas temperaturas. Nesse processo uma suspensão coloidal transforma-se em gel devido às ligações formadas entre as partículas, gerando uma rede tridimensional. Após essa transformação a estrutura sólida permanece porosa e permeada de fase líquida (FLORY,1953). Segundo Iler (1979), a figura 3.1 ilustra as modificações sofridas durante o processo sol-gel. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (figura 3.1a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio (temperatura, pH, outras) essas partículas podem ligar-se formando cadeias ramificadas e tridimensionais (figuras 3.1b e 3.1c), denominadas microgel. Essas cadeias crescem até cerca da metade do volume total da rede (figuras 3.1d). Nesse ponto a

viscosidade do sistema é muito alta, atingindo assim o ponto gel e passa a comporta-se como sólido elástico. Partindo do ponto gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (figura 3.1e), culminando com a formação de uma estrutura contínua por toda a rede (figura 3.1f).



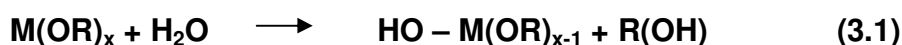
**Figura 3.1** Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel.

Nesse processo sol-gel convencional as reações químicas envolvidas consistem na hidrólise do precursor e nas reações de condensação (LIVAGE *et. al.* 1989).

Em geral, o processo sol-gel envolve a transição de um sistema no estado líquido "sol" (solução coloidal) em uma fase de "gel" sólida. A preparação do sol geralmente é feita utilizando sais metais inorgânicos ou compostos metálicos orgânicos como os metais alcóxidos. Em um processo sol-gel típico, o precursor é submetido a reações de hidrólise e reações de polimerização para formar o sol. Uma das mais conhecidas reações de transição do estado sol para o gel é aquela que utiliza um organometálico hidrolizável, chamado metal alcóxido,  $M(OR)$  (OR é um grupo alcóxido). Este composto ao entrar em contato com a água sofre uma hidrólise (Eq. 3.1) capaz de provocar reações de adição (Eq. 3.2) gerando estruturas mais complexas (condensação), que podem levar a formação de polímeros. Inicia-se com

adição da água que solvata o metal alcóxido. O metal realiza ligações com a hidroxila liberando um hidrogênio para a formação de um álcool. Este metal alcóxido logo em seguida se liga a outro através de uma ponte de oxigênio, liberando um hidrogênio. Este tende no sol a se ligar a uma hidroxila e formar a água, que então volta a reagir com um outro metal alcóxido. As pontes e o número de ligações do metal alcóxido dependem do metal e do grupo alcóxido.

Hidrolização (BRINKER E SCHERER,1989):



Condensação ou reação de adição (BRINKER E SCHERER,1989):



O processo sol-gel para a fabricação de óxidos inorgânicos tem sido conduzido atualmente por duas metodologias: alcóxido e dispersões coloidais, esse último formado a partir de sais orgânicos ou inorgânicos. Usaremos uma variante do segundo método em nosso trabalho porque ele apresenta algumas vantagens em relação ao método alcóxido, como por exemplo, nos alcóxidos a solubilidade limitada destes alcóois e ao alto custo dos reagentes, inviabilizam assim a aplicação do processo em larga escala. Além disso, a grande redução de volume associada aos processos de gelificação e secagem de géis, as dificuldades na remoção de resíduos orgânicos indesejáveis, os períodos elevados de reação, os riscos à saúde devido a toxicidade das soluções e a sensibilidade das mesmas ao calor, umidade e luz podem ser citadas como desvantagens adicionais.

### 3.2.2 Método Sol-Gel Protéico

O processo sol-gel protéico vem sendo utilizado na produção de filmes finos por pesquisadores do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe desde 1998 (MACÊDO, 1998; MENESES, 2003) e na produção de pós (MACÊDO e SASAKI, 2002), sendo o meio protéico a água de

coco. Nesse contexto podemos citar alguns trabalhos. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocromáticos (MACÊDO, 1994); processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água de coco processada (MACÊDO, 1998); filmes finos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (MENEZES, 2004).

O Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará vem usando a gelatina comestível como precursor orgânico na Calcinação de óxidos. Maia (2005) desenvolveu o trabalho Calcinação de nanopartículas de NiO por gelatina comestível. Medeiros *et. al.* (2004) fez a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cromo, usando gelatina comercial. Nesse trabalho usamos como meio protéico a gelatina comestível tipo Sargel, fornecida pela Gelita.

#### 3.2.2.1 Gelatina Comestível

A gelatina comestível (GELITA) é um alimento natural, geralmente fabricado a partir de matérias-primas que contêm alto teor de colágeno proveniente das peles suína e bovina, de ossos bovinos e peixes. A proteína (colágeno) contida nas peles e nos ossos é matéria-prima para a fabricação de gelatina. Estes materiais são retirados exclusivamente de animais aprovados para o consumo humano por autoridades veterinárias.

#### 3.2.2.2 Os Processos de Fabricação da Gelatina

##### Pré-Tratamento

Depois da limpeza cuidadosa da matéria-prima, inicia-se o processo de preparação para a extração de gelatina, que varia de acordo com a fonte da matéria-prima envolvida.

## Purificação

A solução de aproximadamente 5% de gelatina obtida no processo de extração passa por filtros de alta performance que retiram todo e qualquer resíduo de gorduras e fibras que ainda possa estar presente nesta solução. A pré-purificação é completada através de filtros capazes de reter partículas extremamente pequenas e de filtros de placas de celulose, similares aos utilizados em indústrias de bebidas. A solução filtrada passa, então, por colunas contendo resinas de troca iônica, onde cálcio, sódio, resíduos de ácidos e outros sais presentes na solução são eliminados.

## Concentração

Evaporadores a vácuo, de múltiplos estágios com pré-aquecimento, são usados para esterilizar a solução de gelatina e ao mesmo tempo remover, gastando um mínimo de energia, a água da solução diluída, e concentrar a gelatina até que esta atinja uma consistência de mel. Esta solução altamente viscosa passa novamente por placas de celulose para o polimento da gelatina e remoção de quaisquer partículas finas remanescentes.

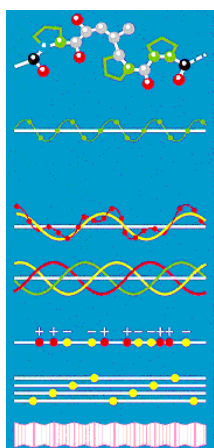
## Secagem

Com a ajuda de um esterilizador de alta temperatura, a solução de gelatina altamente concentrada passa por mais uma esterilização de segurança. Os passos seguintes são, então, refrigeração e solidificação. Neste último processo a gelatina é "extrusada" contra uma tela de aço inoxidável e ganha a forma de "espaguete", sendo distribuída uniformemente sobre a esteira de secagem. O ar usado para secagem é filtrado, lavado, desumidificado e descontaminado. Na saída do túnel de secagem, a gelatina é quebrada e moída em partículas de tamanho uniforme.

### 3.2.2.3 A Composição Química da Gelatina

O colágeno natural é uma escleroproteína, classificada bioquimicamente como uma proteína fibrosa, baseada em uma cadeia de polipeptídeos que compreende

aproximadamente 1.050 aminoácidos. Três destas cadeias formam um helicóide triplo (tríplice hélice - figura 3.2). A tripla hélice é formada nas zonas de junção da prolina/hidroxyprolina através de pontes de hidrogênio e apresenta um comprimento de aproximadamente 180nm.



**Figura 3.2** Estrutura polipeptídica do colágeno.

A superposição de vários helicóides triplos produz as fibras de colágeno que são estabilizadas por meio de ligações cruzadas lateralmente e formam uma estrutura de rede tridimensional. Esta estrutura é responsável pela insolubilidade do colágeno que através de uma hidrólise parcial bastante forte é transformado em colágeno solúvel, resultando em gelatina ou em colágeno hidrolisado. Um terço dos aminoácidos do colágeno, e conseqüentemente da gelatina, é formado por glicina; outros 22% de prolina e hidroxiprolina e os restantes 45% são distribuídos em 17 aminoácidos diferentes.

**Tabela 3.1** Composição de gelatinas comestíveis comerciais.

84 - 90%	proteína
8 - 12%	água
2 - 4%	sais minerais

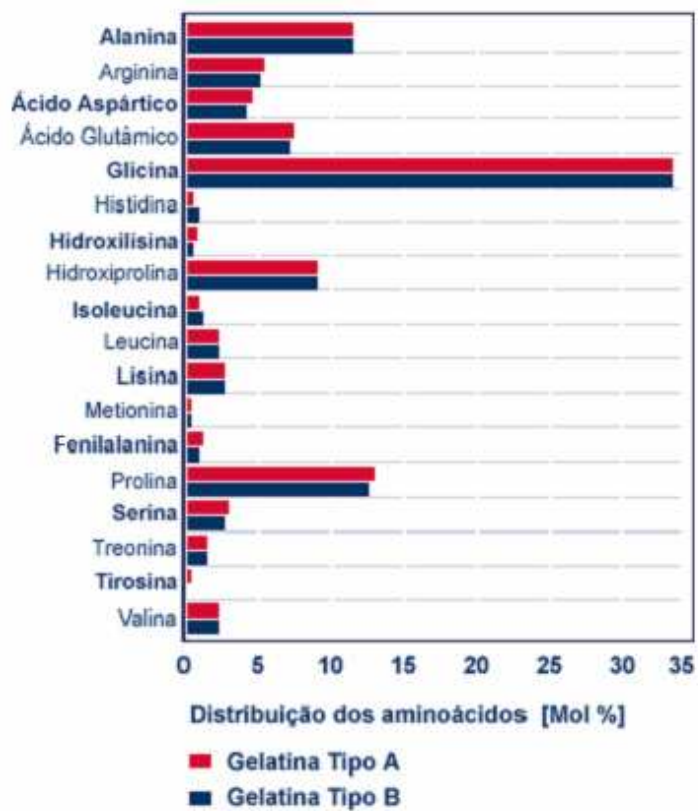
**Fonte:** [www.gelita.com](http://www.gelita.com)

As gelatinas não contêm carboidratos, gorduras, colesterol ou purina e são livres de qualquer tipo de conservantes.

No processo industrial a produção da gelatina é feita por dois métodos ácido e alcalino. Do processo ácido resulta gelatina do Tipo A cuja matéria-prima (principalmente da pele suína) é submetida a um processo de pré-tratamento em ácido por três dias. Este tratamento prepara a matéria-prima para o processo subsequente de extração, desse processo resulta uma gelatina com menos ligações químicas. Do processo alcalino resulta a gelatina do Tipo B, que é um processo mais lento que o anterior estendendo-se por um período de várias semanas e vai transformando lentamente a estrutura do colágeno (rompendo as ligações parcialmente). Este processo somente pode ser aplicado quando a matéria-prima for osseína ou raspa bovina.

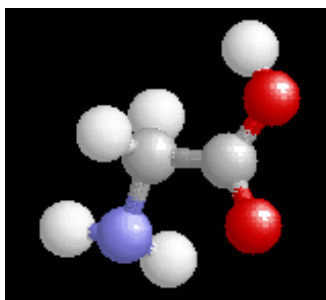
Uma característica especial da gelatina é o seu alto teor em aminoácidos básicos e ácidos. Dos aminoácidos ácidos (ácido glutâmico e ácido aspártico), cerca de um terço apresenta-se em forma de amida, como glutamina e asparagina. Dos aminoácidos que contêm enxofre (básicos), a metionina é o único presente, porém em pequena proporção. A cisteína está completamente ausente. Na Figura 3.3 temos uma amostra da concentração de todos os aminoácidos presentes na gelatina comestível.



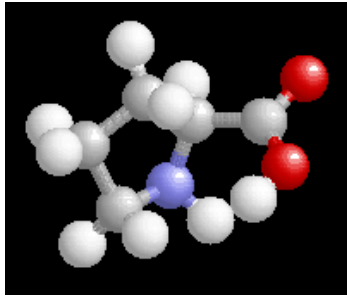


**Figura 3.3** Aminoácidos presentes na gelatina comestível.

Observamos que os aminoácidos em maior concentração na estrutura da gelatina são a glicina e a prolina. As figuras 3.4 e 3.5 apresentam respectivamente as estruturas moleculares desses aminoácidos.



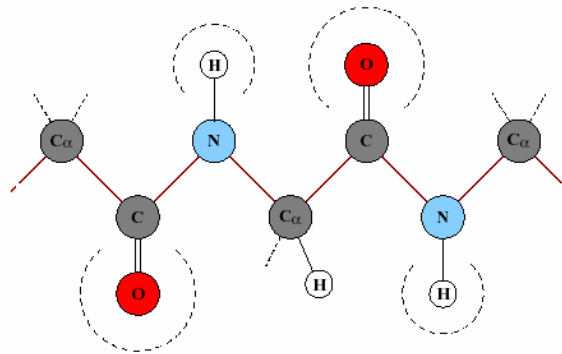
**Figura 3.4** Estrutura molecular da glicina.



**Figura 3.5** Estrutura molecular da prolina.

#### 3.2.2.4 Estrutura da Gelatina

Conforme Armstrong (1983), Conn e Stumpf (1980) e Lehninger (1986) numa proteína os aminoácidos unem-se entre si através de ligações peptídicas que resultam da reação do grupo amina ( $\text{NH}_2$ ) de um aminoácido com o grupo carboxílico ( $\text{COOH}$ ) de outro aminoácido. Na Figura 3.6 temos uma ilustração desse processo, onde se vê a cadeia carbônica principal, os radicais  $\text{NH}_2$  e  $\text{COOH}$  e os carbonos  $\text{C}_\alpha$ , que são carbonos ligados ao grupamento  $\text{COOH}$  com exceção nos aminoácidos prolina e hidroxiprolina.



**Figura 3.6** Estrutura química de uma proteína (caso geral).

A gelatina normalmente é dissolvida em solução aquosa acima de  $40^\circ \text{C}$  passando a apresentar estrutura polipeptídica com simples espiras.

#### 3.2.2.5 Preparação de Solução com Gelatina

### Processo de intumescimento

A preparação de uma solução de gelatina começa geralmente pelo processo de intumescimento. A base deste processo é a capacidade da gelatina de absorver água fria em uma proporção de até dez vezes seu peso. O tempo necessário para completar tal processo depende do tamanho das partículas da gelatina, partículas finas de até 0,3mm intumescem em poucos minutos, partículas médias entre 0,3 e 0,8 intumescem em cerca de 10 minutos e partículas grandes acima de 2,0 mm necessitam uma hora ou mais para intumescerem. Além do tamanho das partículas, as propriedades da água utilizada também influenciam o processo e o tempo necessário para o intumescimento.

#### 3.2.2.6 Degradação da Gelatina em Alta Temperatura

Quando se trabalha com gelatina deve-se atentar para possibilidade de degradação, que consiste na perda das propriedades da gelatina o que fica bem evidenciado através da redução da viscosidade, perda do poder de gelificação e intensificação da cor. Segundo Bosch e Gielens (2003), o principal fator degradante é a alta temperatura, por esta razão, é bom saber que uma gelatina bem intumescida dissolve-se fácil e completamente em temperaturas entre 50-60°C. Soluções de gelatina podem ser mantidas em tais temperaturas por várias horas, sem perder o poder de gelificação. Outro fator degradante é o longo tempo de exposição, uma prova disso é que o aquecimento a temperaturas elevadas, cerca de 80°C, pode ocorrer sem muita perda do poder de gelificação desde que limitado a poucos minutos. Outros fatores também influenciam na degradação da gelatina, soluções fortemente ácidas ou alcalinas apresentam maior degradação quando aquecidas em temperaturas mais elevadas. Por esta razão, a adição de ácidos ou bases deve ser feita somente quando a dissolução da gelatina e o respectivo tempo de repouso já estiverem praticamente completos.

### 3.2.2.7 Aplicações da Gelatina

A gelatina apresenta inúmeras aplicações, sendo a mais conhecida a comestível; onde o consumo regular de gelatina reduz as causas de osteoporose e artrose, entretanto outras funções podem ser citadas como a produção de cápsulas medicinais, revestimentos de filmes fotográficos, papéis para impressão de alta qualidade.

### 3.2.2.8 Água de Coco

A água de coco vem sendo muito utilizada em áreas como medicina, biotecnologia e nutrição, entre outras. Pesquisadores da UFC (Universidade Federal do Ceará), desenvolveram o GYR, que é um diluente e conservante de sêmen, extraído de uma substância ativa de água de coco, que aumenta a vida útil e a mobilidade dos espermatozoides de diversos animais. Além disso, ela é capaz de manter a longevidade de células como córneas humanas para transplante, culturas de tecido, meio de culturas para vírus e bactérias, e para obtenção de vacinas contra febre aftosa, raiva e leishmaniose. Ela também pode ser utilizada como meio de cultura para células vegetais, como embriões e polén. A água de coco natural é também de grande utilidade para controle de problemas do ser humano tais como: a pressão arterial, nível de colesterol, como também ajuda no tratamento de úlceras, prisão de ventre, diarreia e câimbras, febres e enjôos. Ela é utilizada até na prevenção de certas doenças, como em problemas cardíacos e vasculares, artrites, desidratação e verminoses infantis. A água de coco verde é indicada por médicos nutricionistas inclusive para eliminar os efeitos dos excessos de álcool ou de remédios no corpo.

Sua composição básica apresenta 93% de água, 5% de açúcares, além de proteínas, vitaminas, como também minerais. As proteínas são macromoléculas biológicas que têm um grupo amino primário e um grupo ácido carboxílico substituindo o átomo de carbono, com exceção da prolina. Suas propriedades físicas e químicas são muito bem definidas. Sendo que as proteínas são compostas de 20

aminoácidos padrão, e devido a esta quantidade de aminoácidos, existe um problema de formular as ligações das proteínas, porque existem vários caminhos de gerar uma proteína em diferentes seqüências de aminoácidos. Esses aminoácidos são solúveis em água e bastante insolúvel em solventes orgânicos, e geralmente o ponto de fusão deles é de 300 °C (BRANDEN, 1991) sem que haja a adição de um sal.

A polimerização desses aminoácidos se dá pela eliminação de uma molécula de água, formando ligação peptídica. Esses polímeros são compostos de dois a vários resíduos AA chamado de di-, tri-, oligo- e polipeptídicos, obtidas pela reação do grupo amino com o grupo carboxila do aminoácido.

As proteínas freqüentemente sofrem alterações físicas e biológicas sem que esta estrutura modifique a estrutura primária, estrutura essa que dá a seqüência de aminoácidos e ligações peptídicas da molécula (ligação que une os aminoácidos). Onde conta com duas extremidades diferente, uma “amino terminal” e outra “carboxiterminal” (VAN HOLDE *et al.*, 1998). Além da estrutura primária existem ainda as estruturas: secundária, que é dada pelo arranjo espacial dos AA próximos da seqüência primária da proteína; terciária, dada pelo arranjo espacial de aminoácidos distantes interagidas por forças iônicas, força de atração entre os AA com os radicais “R” carregados com cargas opostas, e por último a estrutura quaternária, que surge apenas nas proteínas oligoméricas e são distribuídas em subunidades de cadeia polipeptídica.

## 4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

### 4.1 Histórico

No final do século XIX trabalhos com tubos de raios catódicos suscitaram o interesse pela emissão de luz visível (fluorescência). Nesse período um pesquisador chamado Wilhelm Conrad Röntgen construiu um tubo de raios catódicos e o isolou da luz, mas ele observou que toda vez que era emitido um feixe de raios catódicos pelo tubo, um anteparo metálico que se encontrava distante do tubo fluorecia, como os raios catódicos eram totalmente absorvidos ele suspeitou da existência de outros raios. Röntgen examinou e concluiu que a radiação responsável por esta fluorescência vinha do vidro que envolvia o tubo, esse novo raio era bem menos absorvido pela matéria, como tratava-se de um raio misterioso ele o chamou de Raios-X.

Röntgen experimentou os raios-X na mão de sua esposa e notou que eles atravessaram com facilidade a carne, mas não conseguiam penetrar nos ossos, descoberta que favoreceu a medicina (radiografia), as indústrias e as pesquisas no mundo inteiro.

Röntgen provou que os raios-X seriam mais eficientes usando alvo metálico, notou ainda que esses raios marcavam filmes fotográficos e ionizavam o gás quando de sua passagem. Concluiu ainda que tubos com maior voltagem possibilitavam raios-X ainda mais penetrantes. Por essas descobertas Röntgen tornou-se o primeiro cientista a receber em 1901 o prêmio Nobel de física. Desde então muitos cientistas ficaram motivados com a descoberta dos raios-X.

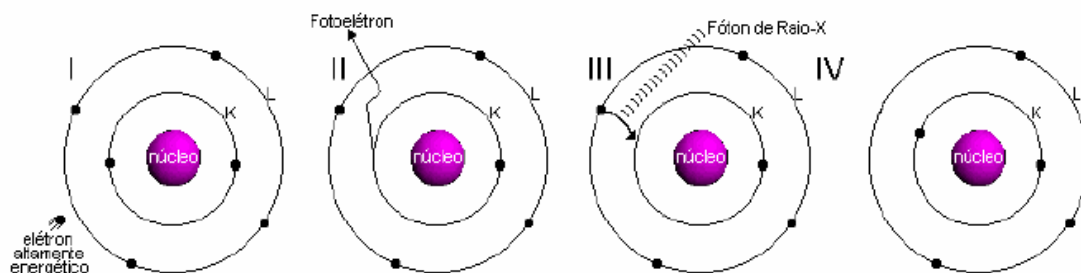
Ewald, um aluno, usou como modelo de um cristal, pequenos osciladores periodicamente espaçados tridimensionalmente, com uma distância da ordem de  $10^{-8}$  cm entre eles, fato que despertou a curiosidade do cientista Max Von Laue. Ele sabia que o comprimento de onda dos raios-X era da ordem de  $10^{-8}$  cm porque Röntgen já havia determinado. Laue concluiu que um cristal seria uma boa rede de difração de raios-X e aplicou seus conhecimentos da teoria de difração de luz em

uma e duas dimensões para a difração de raios-X em cristais, a qual se comportava tridimensionalmente, que o levou a ganhar em 1912 o prêmio Nobel.

Em 1908, W.H. Bragg e seu filho W.L. Bragg começaram a estudar a ionização de gases por raios-X, concluíram que os raios-X tinham natureza corpuscular. O jovem Bragg conseguiu refletir raios-X pela face de um cristal clivado, com base nessa experiência o Bragg pai construiu um espectrômetro de raios-X que conseguia medir a intensidade dos raios-X refletidos em diversos ângulos por planos atômicos de um cristal. Por causa de seus trabalhos, W. H. Bragg e W. L. Bragg, ganharam o prêmio Nobel em 1915.

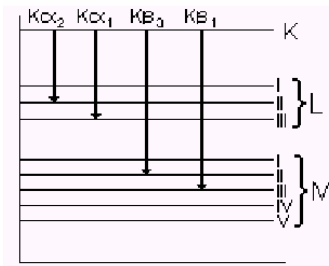
## 4.2 Produção de Raios-X

Atualmente há basicamente duas formas de produção de raios-X, a primeira delas é através de tubos de raios-X, onde elétrons com alta velocidade colidem com um alvo metálico, a energia dessa colisão (cerca de  $10^4$  eV) é capaz de arrancar um elétron da camada mais interna gerando uma vacância que será ocupada por outro elétron de um nível superior (figura 4.2).



**Figura 4.1** Produção de raios-X a nível atômico.

Diferentes transições eletrônicas geram espectros característicos, ou seja, dependendo da camada onde é extraído o elétron teremos linhas de emissão de raios-X diferentes  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $K_{\gamma}$ , .... Os raios-X são resultado da radiação eletromagnética proveniente dessa transição. Na Figura 4.2 são mostrados os níveis atômicos de energia e as emissões de radiação referentes a cada transição.



**Figura 4.2** Os níveis atômicos e as emissões referentes a cada transição.

Outra forma de obtenção dos raios-X são através de aceleradores síncrotron, equipamentos grandes que usam campos magnéticos para acelerarem elétrons em velocidades próximas à da luz, quando são desacelerados os elétrons produzem raios-X em diversos comprimentos de onda.

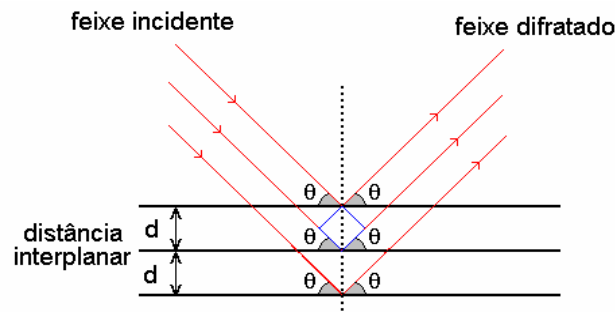
### 4.3 A Lei de Bragg

Os raios-X são ondas electromagnéticas de comprimento de onda da ordem de  $1\text{ \AA}$ , mesma ordem de grandeza do espaçamento dos átomos em uma rede cristalina. Este é um aspecto muito importante, pois torna possível a observação do fenômeno da difração e a obtenção de informação sobre o material que difrata a radiação. No caso de um cristal, a difração é feita pelos átomos da rede cristalina. A radiação difratada é, no entanto, mais intensa segundo determinadas direções. A lei de Bragg estabelece essas direções utilizando simplesmente o princípio de interferência construtiva. Bragg estabeleceu uma relação entre o ângulo no qual os raios-X são refletidos e o comprimento de onda desse raio-X.

Segundo Cullity (1959), um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) que incide sobre um cristal constituído por planos paralelos de átomos arranjados periodicamente no espaço, a um ângulo  $\theta$ , conhecido como ângulo de Bragg, faz com que os elétrons do átomo desse cristal sejam excitados e vibrem na mesma freqüência dos raios-X incidentes. Ocorre que o feixe difratado também formará com os planos do cristal um ângulo  $\theta$ , conseqüentemente todos os feixes difratados irão sair paralelos entre si (figura 4.3). Para que os feixes difratados



sofram interferência construtiva, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos os feixes de raios-X seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda.



**Figura 4.3** Difração dos feixes de raio-x por planos.

Surge dessa condição de interferência construtiva uma equação que é chamada de lei de Bragg (equação 4.1),

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta, \quad (4.1)$$

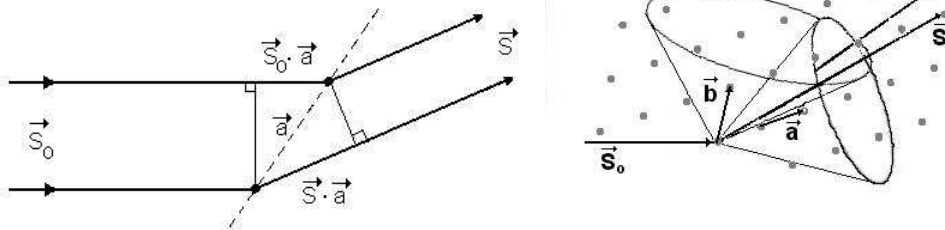
onde,  $\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal,  $d$  é a distância entre os planos de átomos e  $n$  a ordem de difração (deve ter um valor inteiro para interferência ser construtiva).

#### 4.4 Equações de Laue

Considerando uma linha periódica de átomos espaçados de  $a$  e um feixe incidente de raios-X dado pelo vetor unitário  $\vec{S}_o$  e o feixe espalhado pela linha de átomos na direção do vetor unitário  $\vec{S}$ . A diferença de caminho dos dois feixes deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda como mostra a figura 4.3.

$$\vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \vec{S}_o = \vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) = h\lambda, \quad (4.2)$$

onde  $h$  é um número inteiro e  $\vec{a} \cdot \vec{S}_o$  e  $\vec{a} \cdot \vec{S}$  são os caminhos que o feixe de raios-X percorre. Os vetores  $\vec{S}$ ,  $\vec{S}_o$  e  $\vec{a}$  não são, obrigatoriamente, coplanares, supondo que  $\vec{S}$  forme um cone na linha atômica para uma direção do feixe incidente  $\vec{S}_o$ , gerando uma representação da difração (Figura 4.4).



**Figura 4.4** Representação da difração para uma rede unidimensional e bidimensional.

Numa rede periódica, tendo três vetores da rede cristalina  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  havendo espalhamento em fase, as três equações seguintes serão satisfeitas quando:

$$\vec{a} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) = h\lambda \quad (4.3)$$

$$\vec{b} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) = k\lambda \quad (4.4)$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_o) = l\lambda \quad (4.5)$$

Estas são chamadas de as três equações de Laue. Como qualquer vetor da rede cristalina pode ser expresso como combinação linear dos três eixos da rede  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , podemos então escrever um vetor  $\vec{R}$  como uma combinação linear dos três vetores da rede recíproca  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  e  $\vec{c}^*$ ,

$$\vec{R} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (4.6)$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são chamados de índices de Miller. Eles podem assumir qualquer valor inteiro. Supondo que  $\vec{R}$  representa a diferença de  $\vec{S}$  e  $\vec{S}_0$  multiplicado por  $1/\lambda$ , então,

$$\vec{R} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}. \quad (4.7)$$

Lembrando que,

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1, \quad (4.8)$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{a} \cdot \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} = 0, \quad (4.9)$$

Tem-se,

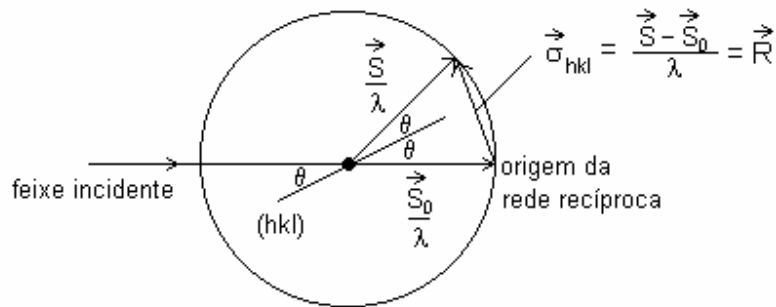
$$\vec{a} \cdot \vec{R} = \vec{a} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = h, \quad (4.10)$$

$$\vec{b} \cdot \vec{R} = \vec{b} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = k, \quad (4.11)$$

$$\vec{c} \cdot \vec{R} = \vec{c} \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) = l. \quad (4.12)$$

#### 4.5 Esfera de Ewald

A esfera foi criada pelo físico P. P. Ewald com a intenção de facilitar a visualização das condições de difração, através dela podemos visualizar a Lei de Bragg mais facilmente. A esfera de Ewald também é conhecida como esfera de reflexão e nela representa-se esquematicamente o vetor de onda incidente ( $\vec{S}_0$ ), o vetor de onda difratado ( $\vec{S}$ ) e a origem da rede recíproca (figura 4.5).



**Figura 4.5** Esfera de Ewald.

Na extremidade do vetor de onda incidente localiza-se a origem da rede recíproca, esse vetor passa pelo centro da esfera de Ewald. Cada ponto da rede recíproca  $hkl$  que caia sobre a esfera de Ewald representa um conjunto de planos  $(hkl)$  que satisfaz a condição de difração (Lei de Bragg). A direção do feixe difratado é dada pelo vetor  $\frac{\vec{S}}{\lambda}$  que passa pelo centro da esfera e termina no ponto  $hkl$ .

Partindo da equação (4.6), sabendo que a distância interplanar  $d_{hkl}$  pode ser escrito como;

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{R}|}, \quad (4.13)$$

tendo a relação entre os vetores recíprocos e os vetores cristalinos;

$$\begin{aligned} \vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

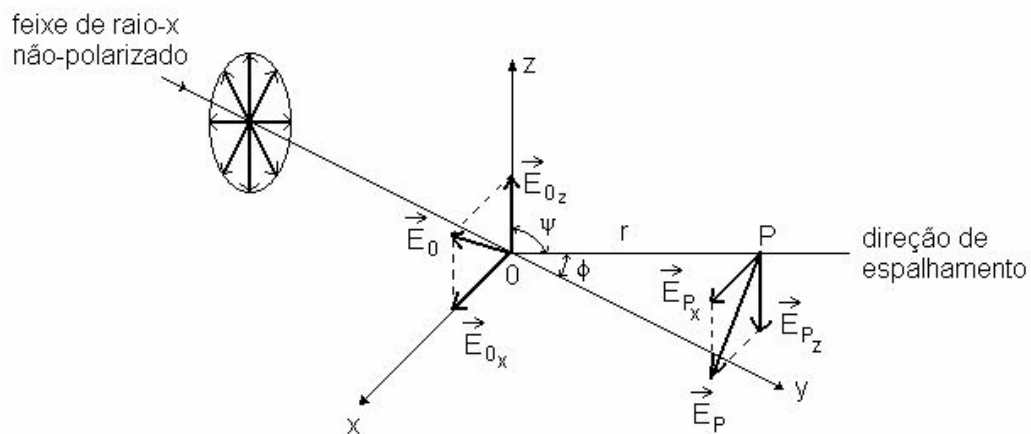
podemos chegar, a partir de um pouco de conhecimento de análise vetorial, a expressão da distância interplanar;

$$d_{hkl} = (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{1/2} \times \left\{ \frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right\}^{-1/2} \quad (4.15)$$

#### 4.6 Espalhamento por um Único Elétron

Um feixe de raios-X pode interagir com um elétron, acelerando-o. O elétron acelerado torna-se uma fonte de radiação eletromagnética, essa interação é chamada de espalhamento coerente.

Considere um feixe de raios-X não-polarizado propagando-se ao longo de uma direção  $y$ , conforme figura 4.6. Suponha que o feixe encontre um elétron de carga  $e$  e massa  $m_e$  na origem  $O$ .



**Figura 4.6**– Espalhamento de raio-X por um elétron.

Demonstra-se que a intensidade do feixe de raios-X espalhado por um elétron que chega ao ponto P é dado pela equação (4.16), conhecida como Equação de Thomson;

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right), \quad (4.16)$$

onde;  $\frac{1 + \cos^2 \phi}{2}$  é o fator de polarização da onda espalhada por um elétron,

$\phi = 2\theta$  é o ângulo de espalhamento,  $I_0$  é intensidade do feixe de raios-X incidente,  $c$  é a velocidade da luz e  $r$  e  $\phi$  são parâmetros geométricos obtidos da Figura 4.7,

Com a Equação de Thomson pode-se determinar a intensidade  $I_e$  do feixe de raios-X espalhado por um elétron que forma um ângulo  $\phi$  com a direção do feixe incidente. A potência total espalhada por um único elétron  $P_e$  pode ser determinada pela medida da intensidade que atravessa a superfície que rodeia completamente um elétron, isto é, pela integração sobre a superfície de uma esfera de raio  $r$  (equação 4.17),

$$P_e = I_0 \frac{8 \pi e^4}{3 m^2 c^4}, \quad (4.17)$$

a razão da potência pela intensidade incidente nos dá o coeficiente de espalhamento para um único elétron, cujo valor é  $\sigma_e \approx 6,66 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-2}$ ,

$$\sigma_e = \frac{P_e}{I_0} = \frac{8 \pi e^4}{3 m^2 c^4}. \quad (4.18)$$

Partindo da equação de Thomson podemos definir o coeficiente de espalhamento mássico bastando para isso considerar todos os  $n$  elétrons do material que espalham raios-X.

## 4.7 Fator de Espalhamento Atômico

### 4.7.1 Abordagem Clássica

O fator de espalhamento atômico é definido como a razão entre a amplitude do campo elétrico espalhado por um único átomo e a amplitude do campo elétrico espalhado por um único elétron desse átomo,

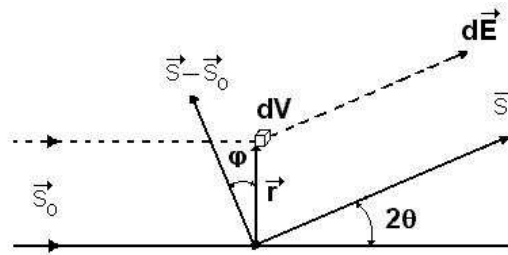
$$f = \frac{\vec{E}_a}{\vec{E}_e} . \quad (4.19)$$

Quando todos os elétrons espalham em fase, o valor máximo de  $f$  será igual ao valor do número atômico ( $f_{\text{máx}} = Z$ ), que corresponde ao número de elétrons no átomo.

Supondo que a distribuição de cargas num átomo é esfericamente simétrica e que a densidade de cargas é dada por  $\rho(\vec{r})$ , num elemento diferencial de volume  $dV$ , tem-se um elemento diferencial de carga  $dq = \rho \cdot dV$ . Fazendo a razão entre a amplitude da onda espalhada por esse elemento de volume, tem-se:

$$df = \frac{d \vec{E}_a}{\vec{E}_e} \rightarrow df = \frac{dq}{e} \rightarrow df = \frac{\rho dV}{e} . \quad (4.20)$$

Considerando um feixe de raios-X incidindo em um átomo com a direção inicial dada pelo vetor unitário  $\vec{S}_0$ , espalhando o feixe na direção do vetor unitário  $\vec{S}$  (figura 4.7). Teremos que cada elemento de volume  $dV$  espalha uma amplitude  $dE_a$  equivalente a  $\rho \cdot dV$  e cada elétron espalha uma amplitude  $E_e$  que é equivalente a  $e$ .



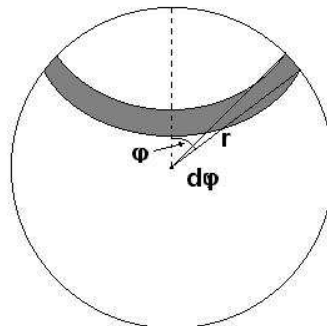
**Figura 4.7** Espalhamento de um feixe de raios-X por um único átomo.

Somando todas as contribuições de cada elemento  $dV$  e considerando a diferença de caminho em cada ponto do átomo, encontra-se:

$$df = \frac{\rho(\vec{r})}{e} \exp \left[ 2\pi i \left( \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \cdot \vec{r} \right] dv \quad (4.21)$$

onde a exponencial representa o fator de fase ou relação fasal.

A contribuição total do fator de espalhamento é o resultado da integração sob todo o volume, usando a esfera (figura 4.8), devido a sua simetria, o elemento de volume será:



**Figura 4.8** Elemento de volume anular de raio  $r \sin \phi$  e largura  $r d\phi$ .

$$dV = 2\pi r^2 \sin \phi d\phi dr \quad (4.22)$$

Da esfera de Ewald, podemos chegar em:



$$(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r} = 2r \sin\theta \cos\varphi \quad (4.23)$$

Assim, substituindo (4.22) e (4.23) em (4.19) e integrando, temos:

$$f = \frac{1}{e} \iiint \rho(\vec{r}) \exp \left[ 2\pi i \left( \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) \cdot \vec{r} \right] dv$$

$$f = \frac{1}{e} \int_0^\infty 2\pi r^2 \rho(\vec{r}) \left[ \int_0^\pi \exp \left( \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} i r \cos\varphi \right) \sin\varphi d\varphi \right] dr$$

$$f = \frac{4\pi}{e} \int_0^\infty r^2 \rho(\vec{r}) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (4.24)$$

onde  $k = \frac{4\pi \cdot \sin\theta}{\lambda}$ .

Encontra-se uma expressão para uma distribuição de cargas esfericamente simétrica e com energia dos raios-X suficientemente distante da borda de absorção do átomo.

#### 4.7.2 Abordagem Quântica

De acordo com a Mecânica Quântica um elétron não descreve exatamente uma órbita bem definida e pode ser representada por uma função de onda  $\psi$ . A sua posição não pode ser determinada, mas sim a probabilidade de encontrar esse elétron em alguma região do espaço. Essa função de onda satisfaz a Equação de Schrödinger (equação 4.26) para esse átomo. Born mostrou que  $|\psi|^2 \cdot dV$  é proporcional a essa probabilidade, o que nos permite considerar que a densidade de cargas no átomo pode ser escrita em função do quadrado da função de onda

$$\rho = e \cdot |\psi|^2. \quad (4.25)$$

Usando o átomo de hidrogênio devido a sua simplicidade, para encontrar a sua função de onda devemos resolver a equação de Schrödinger.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t)+V(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t). \quad (4.26)$$

A função de onda que satisfaz a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio que tem um elétron movimentando-se em torno de seu núcleo é dada por:

$$\psi_H = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) \quad (4.27)$$

onde  $a_B$  é o raio de Bohr e vale  $0,53 \text{ \AA}$

A densidade de probabilidade é calculada em função do quadrado do módulo da função de onda:

$$|\psi_H|^2 = \frac{1}{\pi a_B^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) \quad (4.28)$$

Substituindo (4.27) em (4.28), tem-se para o átomo de hidrogênio:

$$\rho(\vec{r}) = e \cdot |\psi_H|^2 = \frac{e}{\pi a_B^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) \quad (4.29)$$

Substituindo o resultado agora encontrado na equação (4.24), tem-se:

$$f_H = \frac{4}{ka_B^3} \int_{r=0}^{r=\infty} r \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_B}\right) \sin(kr) dr \quad (4.30)$$

Resolvendo a integral obtém-se o seguinte resultado:

$$f_H = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2\pi a_B \sin\theta}{\lambda}\right)^2\right]^2} \quad (4.31)$$

Nota-se que o fator de espalhamento atômico para o átomo de hidrogênio é função apenas da seguinte relação:

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{2 \cdot d_{hkl}} \quad (4.32)$$

Logo de acordo com a Lei de Bragg o fator de espalhamento atômico é função apenas da distância interplanar.

#### 4.8 Fator de Estrutura Cristalino

Quando as três equações de Laue são satisfeitas, o vetor  $\frac{\vec{S} - \vec{S}_o}{\lambda}$  coincide com o vetor da rede recíproca  $\vec{H}_{hkl}$ . Logo poderemos escrever o fator de estrutura como:

$$\begin{aligned} F &= \sum_n f_n \exp\left[2\pi i \frac{(\vec{S} - \vec{S}_o)}{\lambda} \cdot \vec{r}_n\right] \\ &= \sum_n f_n \exp\left[2\pi i \vec{H}_{hkl} \cdot \vec{r}_n\right] \end{aligned} \quad (4.33)$$

onde  $f_n$  é o fator de espalhamento atômico

O vetor  $\vec{r}_n$  do n-ésimo átomo dentro da célula unitária pode ser definido:

$$\vec{r}_n = x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c} \quad (4.34)$$

onde  $x_n$ ,  $y_n$  e  $z_n$  são as coordenadas fracionárias da célula unitária e  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  são os eixos cristalinos. Sabendo que o vetor da rede recíproca é definido por:

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (4.35)$$

Substituindo essas duas expressões (4.34) e (4.35) em (4.33), obtém-se:

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (4.36)$$

Esta expressão mostra que a magnitude depende somente da disposição relativa dos  $N$  átomos na célula unitária e de seus respectivos fatores de espalhamento atômico  $f_n$ .

Pode-se notar que o fator de estrutura é normalmente uma quantidade complexa tendo uma magnitude e um ângulo de fase. Como a intensidade difratada é proporcional a  $F^2 = F \cdot F^*$ , experimentalmente, é possível determinar a amplitude  $F$  do fator de estrutura, mas não é possível determinar a fase.

#### 4.9 Largura do Pico de Difração

A intensidade de um pico de difração é dada por:

$$I_p \approx I_e F^2 m^2 \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda} (\varepsilon D \cos\theta)^2\right] \quad (4.37)$$

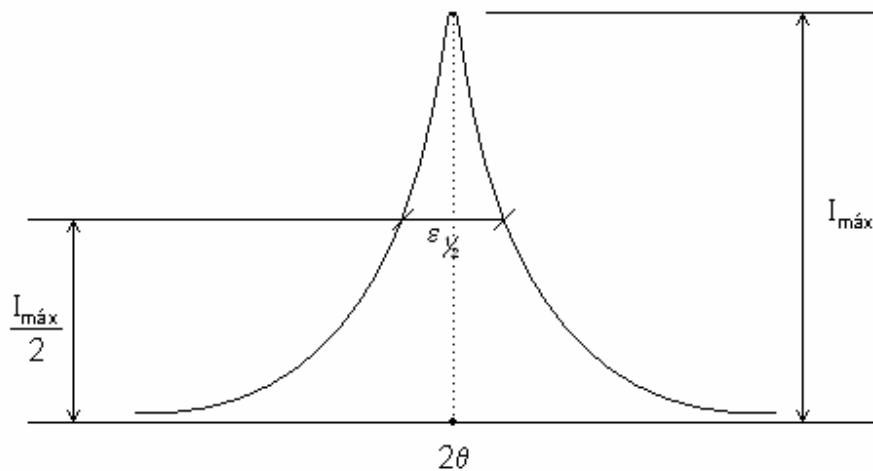
onde  $\varepsilon$  é um pequeno desvio angular,  $D = \sqrt{m_1^2 a^2 + m_2^2 b^2 + m_3^2 c^2}$  é o diâmetro de um determinado monocristal,  $m = m_1 \times m_2 \times m_3$  é o número total de células unitárias e  $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$  é tal que  $m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$  define o vetor com origem em um dos vértices do monocristal.

Observa-se que a intensidade do pico na expressão (4.37) será máxima quando  $\varepsilon = 0$ , sendo  $\varepsilon$  a largura do pico a uma certa altura (intensidade).

$$I_{p_{\text{máx}}} = I_{p_{\varepsilon=0}} \approx I_e F^2 M^2 \quad (4.38)$$

A medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai para a metade de seu valor máximo é chamado de “full width at half-maximum” (FWHM) ou simplesmente de largura a meia altura (“half width” -  $\varepsilon_{1/2}$ ). Determinando a intensidade nos pontos onde  $\varepsilon = \varepsilon_{1/2}$  e  $\varepsilon = 0$ , podemos obter uma relação entre a largura a meia altura e o tamanho de partícula D.

$$\frac{I_{p_{\varepsilon_{1/2}}}}{I_{p_{\varepsilon=0}}} \approx \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda^2} \varepsilon_{1/2}^2 D^2 \cos^2 \theta\right] \approx \frac{1}{2} \quad (4.39)$$



**Figura 4.9** Pico de um padrão de difração e sua largura a meia altura.

Logo a largura a meia altura será dada por:

$$\varepsilon_{1/2} \cong \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\lambda}{D \cos \theta} \cong \frac{1}{2} \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (4.40)$$

Essa equação fornece o valor da largura a meia altura do pico de difração em função do diâmetro D da partícula, uma relação inversa, para uma determinada

reflexão, picos largos são indícios de pequenos diâmetros de partícula. Segundo Azároff e Buerger (1958), a largura a meia altura FWHM é dada por:

$$2\varepsilon_{1/2} = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (4.41)$$

onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade que irá depender do tipo de reflexão utilizada para, por exemplo, o cálculo do tamanho da partícula  $D$ .

#### 4.10 Efeitos da Temperatura

Os efeitos térmicos são induzidos pelas vibrações dos átomos e provocam mudanças na difração dos raios-X, quem primeiro analisou esse fato foi Debye em 1913. Neste estudo ele assume que cada átomo oscila em torno de uma posição média como um oscilador harmônico independentemente dos outros átomos. Debye mostrou que a intensidade dos raios-X espalhados é dada por:

$$I = \sum_m \sum_n f_n^2 \exp \left[ 2\pi i \frac{(\bar{S} - \bar{S}_0)}{\lambda} \cdot (\bar{R}_m - \bar{R}_n) \right] \cdot e^{-2M} \quad (4.42)$$

$$+ \sum_m \sum_n f_n^2 \exp \left[ 2\pi i \frac{(\bar{S} - \bar{S}_0)}{\lambda} \cdot (\bar{R}_m - \bar{R}_n) \right] \left( e^{k^2 u_m u_n} - 1 \right)$$

onde o fator  $e^{-2M} = \exp \left( -\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$  é conhecido como fator de Debye-Waller que provocará uma atenuação da intensidade para uma determinada reflexão fixa,  $f_n$  é o fator de espalhamento atômico,  $u_m = |\Delta m| \cos \varphi$  é a projeção do deslocamento do  $m$ -ésimo átomo na direção do vetor recíproco  $\frac{\bar{S} - \bar{S}_0}{\lambda}$  e  $\varphi$  é o ângulo entre o vetor  $\frac{\bar{S} - \bar{S}_0}{\lambda}$  e o vetor deslocamento  $\Delta \bar{m}$ . Portanto, nessa expressão o primeiro termo da

equação (4.42) representa uma atenuação da intensidade e o segundo termo representa a contribuição na intensidade do espalhamento difuso térmico (TDS).

## 5 O MÉTODO RIETVELD DE REFINAMENTO DE ESTRUTURA

Inicialmente o método foi aplicado por Rietveld (1967), daí o nome método Rietveld, na difração de nêutrons para determinar e refinar estruturas cristalinas. O próprio Rietveld sugeriu que o método poderia ser usado com dados de difração de raios-X, essa adaptação foi feita anos depois pelos pesquisadores Mackie e Young (1975). Em 1977 foram publicadas as primeiras aplicações usando dados de difração de raios-X (MALMROS & THOMAS 1977; YOUNG *et. al.* 1977, KHATTAK & COX 1977).

Com o método podem-se refinar parâmetros de estruturas cristalinas, usando para isso dados de difração de raios-X ou nêutrons. O refinamento de forma simplificada consiste no ajuste dos parâmetros estruturais de um determinado material cristalino a partir de um padrão de difração da amostra. O padrão de difração observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento  $2\theta$  constante.

Segundo Young (1993), o modelo estrutural adotado por Rietveld trabalha com parâmetros estruturais e instrumentais. Parâmetros estruturais são aqueles que compõem a estrutura cristalina: coordenadas (x,y,z) atômicas na célula unitária, vibração térmica, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a,b,c) da célula unitária e ângulos ( $\alpha,\beta,\gamma$ ) entre os vetores. Os parâmetros instrumentais são parâmetros do perfil das reflexões (largura das reflexões, assimetria e forma), parâmetros globais que engloba o comprimento de onda ( $\alpha_1, \alpha_2$ ) e o zero da escala  $2\theta$ , parâmetros da intensidade (fator de escala responsável pelo ajuste da intensidade de todas as reflexões do padrão de difração calculado com o observado) e parâmetro de correção da orientação preferencial dos cristalitos da amostra. Esses parâmetros permitem calcular através de um algoritmo um padrão de difração modelo adequado à fase que pretendemos estudar, isso é feito variando os parâmetros de forma que a soma das diferenças entre a intensidade observada e a calculada, isso tudo ao quadrado atinja um valor mínimo. Este método precisa previamente dos dados da estrutura cristalina para toda a fase envolvida na mistura.



Esta operação chama-se refinamento estrutural. Esse processo só tornou-se viável na década de 60 com o desenvolvimento de sistemas computadorizados mais confiáveis, mas nos últimos anos ocorreram avanços bastante significativos.

Através do método Rietveld podemos extrair informações importantes como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura de pico a meia altura (FWHM) entre outros.

Existem vários programas que aplicam o método Rietveld, nesse trabalho usaremos o software DBWS-9807a (YOUNG *et al.*, 2000), elaborado na linguagem de programação Fortran IV. Este programa é utilizado para fazer a análise Rietveld a partir de dados coletados com um difratômetro de raios-x com fendas fixas na geometria “Bragg-Brentano” operando em modo “step-scan” ou contínuo com um ou dois comprimentos de onda fixos ( $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ ), ou com um feixe de luz síncrotron para um determinado comprimento de onda, ou ainda com um feixe de nêutrons com comprimento de onda fixa.

## 5.1 Cálculo da Intensidade de Cada Pico de Difração

A intensidade considerando a contribuição de apenas um pico de Bragg dentro de um intervalo  $2\theta$  é dada pela seguinte expressão:

$$I_{i(caLc)} = s \cdot A \cdot S_r \cdot E \cdot L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)} \quad (5.1)$$

Mas como pode ocorrer superposição de picos devemos considerar todos os pontos nessas regiões, para isso a intensidade deve ser:

$$I_{i(caLc)} = s \cdot A \cdot S_r \cdot E \cdot \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)}, \quad (5.2)$$

onde:

s – é o fator de escala;

A – é o fator de absorção;

$S_r$  – é o fator de rugosidade da superfície;

E – é o fator de extinção;

K – representa os índices de Miller (h k l) para cada reflexão Bragg;

$L_K$  – contém os fatores de Lorentz's: polarização e multiplicidade;

$F_K$  – é o fator de estrutura para a K-ésima reflexão Bragg;

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$  – é a função perfil da reflexão;

$P_K$  – é a função orientação preferencial;

$I_{i(\text{back})}$  – é a intensidade do “background” para o i-ésimo ponto.

Entretanto, para os nossos propósitos, os fatores A,  $S_r$  e E não foram aplicados.

### 5.1.1 Largura a Meia Altura (FWHM)

Segundo Caglioti *et al.* (1958), a largura do pico a meia altura (FWHM ou  $H_k$ ) varia de acordo com  $2\theta$  devido tanto às condições experimentais quanto às características físicas das amostras (tamanho de cristalito, microdeformação da rede e falhas de empilhamento).  $H_k$  é definida por:

$$H_k^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W, \quad (5.3)$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

Os valores dos parâmetros U, V e W foram obtidos do refinamento da amostra padrão de hexa-borato de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ), esse material foi escolhido como padrão porque apresenta partículas grandes da ordem de micrômetros (cerca de  $9\mu\text{m}$ ), o que minimiza a sua interferência no padrão de difração obtido. Sabemos que a largura do pico de difração têm uma dependência do tamanho da partícula, da microdeformação e da divergência do feixe, pela equação de Scherrer partículas com tamanho muito grande resultarão numa largura muito pequena para os picos de difração, no caso da amostra de  $\text{LaB}_6$ , a largura do pico de difração é suficientemente pequeno quando comparado com a largura associada a divergência do feixe incidente. Nesse trabalho, portanto, utilizaremos os parâmetros U, V, W e conseqüentemente a expressão 5.3 obtida para a amostra de  $\text{LaB}_6$  na correção da largura dos picos de difração da amostra em estudo.

### 5.1.2 Fator de Estrutura

Segundo Paiva-Santos (2004), fator de estrutura é a função de onda dos raios-X “refletido” pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. O seu módulo dá a razão da amplitude da radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições. Sua expressão pode se escrito da seguinte forma:

$$F_{\kappa} = F_{hkl} = \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \exp\left[-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \cdot \exp\left[2\pi i(h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)\right], \quad (5.4)$$

sendo:

$N_n$  é o fator de ocupação para o n-ésimo sítio atômico;

$x_n$ ,  $y_n$  e  $z_n$  são coordenadas fracionárias com relação a origem da célula unitária;

$f_n$  são fatores de espalhamento atômicos;

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios-x;

$B$  é o parâmetro térmico (isotrópico ou anisotrópico) refinável que compõe o fator de Debye-Waller.

### 5.1.3 Critérios de Ajuste dos Padrões

Alguns critérios são usados para avaliar o refinamento, a escolha de um critério depende do fator mais representativo de sua amostra. Podemos citar os seguintes critérios:

$$R - \text{fator de Estrutura} = R-F = \frac{\sum_k \left| (F_{k(obs)})^{1/2} - (F_{k(calc)})^{1/2} \right|}{\sum_k (F_{k(obs)})^{1/2}}, \quad (5.5)$$

$$R - \text{fator de Bragg} = R-B = \frac{\sum_k |(I_{k(obs)}) - (I_{k(calc)})|}{\sum_k I_{k(obs)}}, \quad (5.6)$$

$$R - \text{padrão} = R-P = \frac{\sum_k |I_{i(obs)} - I_{i(calc)}|}{\sum_k I_{i(obs)}}, \quad (5.7)$$

$$R - \text{peso-padrão} = R-WP = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{i(obs)} - I_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i (I_{i(obs)})^2}}, \quad (5.8)$$

$$R - \text{esperado} = R-E = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (I_{i(obs)})^2}}, \quad (5.9)$$

onde:  $I_k$  é a intensidade da k-ésima reflexão de Bragg,  $N$  é o número de pontos experimentais e  $P$  é o número de parâmetros ajustados,  $I_{i(obs)}$  é a intensidade observada,  $I_{i(calc)}$  é a intensidade calculada,  $w_i$  - é o peso para cada medida.

Como a expressão do fator R-WP envolve a minimização da soma em todo o padrão de difração dos quadrados da diferença das intensidades observados e calculados, ele é o fator de confiança que iremos acompanhar durante o refinamento, isso na prática é visto com a redução do valor do R-WP, quando esse valor se estabiliza significa que a convergência foi alcançada.

## 5.2 Funções Perfis

O método Rietveld usa uma função distribuição para ajustar a forma ou o perfil dos picos de difração, ou seja, a intensidade dos picos é distribuída sobre essa

“função perfil de distribuição”, essa função é conhecida como função de perfil. Existem várias funções de perfil e a escolha da função depende das características do equipamento e da fonte de radiação. Na tabela 5.1 apresentamos algumas das funções mais aplicadas.

**Tabela 5.1** Funções para o perfil da reflexão.

Símbolo	Função	Nome
G	$A_1 \exp\left(-\frac{x^2}{k_1^2}\right)$	Gaussiana
L	$A_2 (1+k_2^2 x^2)^{-1}$	Lorentziana
ML	$A_3 (1+k_3^2 x^2)^{-2}$	Mod 1 Lorentziana
IL	$A_4 (1+k_4^2 x^2)^{-3/2}$	Mod 2 Lorentziana
P	$\frac{2\sqrt{m}\sqrt{2^{\frac{1}{m}}-1}}{\Gamma\sqrt{\Pi}\left(m-\frac{1}{2}\right)k_5} \left[1+\frac{4x^2}{k_5^2}\left(2^{\frac{1}{m}}-1\right)^{-m}\right]$	Person VII
V	$A_6 \int_{-\infty}^{+\infty} L(x') \cdot G(x-x') dx'$	Voigt
pV	$\eta L(x) + (1-\eta)G(x)$	Pseudo-Voigt
Poly	$\frac{A_7}{P_0} \left(1-\frac{x}{Q}\right)$	Polinomial

Onde:

$$x = 2\theta_i - 2\theta_{hkl},$$

$A_1, A_2, \dots, A_7$  são os fatores de normalização

P e Q são polinômios com expoentes pares

Os  $k_1, k_2, \dots$  são constantes que estão relacionadas com o perfil de largura  $H_k$

Segundo Voigt (1912), a forma de um pico de difração pode ser descrita por uma convolução de uma função de Gauss com uma função de Lorentz, ou seja, pode ser descrita por uma função de Voigt, mas essa função serve adequadamente para ajustar um pico de Bragg quando não existe uma distribuição bimodal de tamanho de cristalito ou microdeformação, entretanto os cristalitos geralmente se apresentam distribuídos em uma faixa de tamanhos de forma que uma única função (Voigt) não pode descrever totalmente a forma do perfil de difração. Uma excelente solução para o ajuste do perfil foi dada por Stephens (1999), quando existe anisotropia devido a microdeformação. A função de perfil é a de Voigt (na verdade uma pseudo-Voigt), e as correções na forma do pico devido a microdeformação foram adicionadas para cada sistema cristalino. Entretanto, esse método também não determina a distribuição de microdeformação.

A seguir apresentaremos a função pseudo-Voigt, que tem sido usada com sucesso em muitos refinamentos, inclusive os nossos.

### 5.2.1 Função Pseudo-Voigt – Função 5

A função pseudo-Voigt (p-V), não tem relação com o tamanho de cristalito, mas apenas permite identificar a presença de uma larga distribuição (ou distribuição bimodal) de tamanho de cristalito. Ela é definida por:

$$pV(x) = \eta L(X) + (1 - \eta)G(X). \quad (5.10)$$

onde:

$\eta$  é um parâmetro que define o valor percentual da contribuição de cada função;

L e G são respectivamente a função de Lorentz e a função de Gauss;

O parâmetro  $\eta$  é assim definido:

$$\eta = NA + 2\theta \cdot NB \quad (5.11)$$

onde NA e NB são parâmetros refináveis.

A largura a meia altura para a (p-V) é dada pela equação 5.3.

A linha de base ou “background”: é corrigida a partir de dados coletados no próprio padrão de difração e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas. Segundo Wiles e Young (1981) o “background” pode ser determinado por:

$$I_{i(b)} = \sum_{n=0}^5 B_n (2\theta_i)^n \quad (5.12)$$

### 5.3 Influência do Tamanho da Partícula no Pico de Difração

Sabemos que partículas menores proporcionam picos mais largos, fato que pode ser confirmado diretamente da equação de Scherrer. Em Azároff (1968) encontra-se a dedução dessa equação e com ela pode-se determinar o tamanho da partícula (D):

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta} \quad (5.13)$$

onde:

$k$  é uma constante que irá depender da reflexão adotada, que pode variar de 0,9 a 1,0, no nosso caso usaremos o valor ( $k=1$ ).  $\beta_L$  é a largura do pico a meia altura da função Lorentz corrigida pela largura instrumental (divergência do feixe incidente),

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2}, \quad (5.14)$$

onde  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura experimental da amostra (calculada pelo programa de refinamento) e  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura do pico de difração da amostra padrão (LaB<sub>6</sub>)

## 5.4 Gráfico Williamsom-Hall

O gráfico Williamsom-Hall (1953) é uma ferramenta que possibilita extrair o índice de microdeformação e do tamanho da partícula a partir das posições dos picos nos padrões de difração. Explorando a linearidade do gráfico Williamsom-Hall podemos chegar a valores médios da microdeformação e do tamanho de partícula, esse último pode ser comparado com o valor obtido na equação de Scherrer (5.13).

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta, \quad (5.15)$$

onde:  $\beta$  é a largura a meia altura (FWHM);  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-x;  $k$  é uma constante de valor 1.

Segundo Van Vlack (1998), imperfeições no reticulado são encontradas na maior parte dos cristais; tais imperfeições influenciam muito nas características dos materiais. Para Young (1993), a microdeformação e o tamanho da partícula exercem influência na largura do pico de difração. Nesse contexto a microdeformação pode ser considerada como uma imperfeição na rede cristalina, a qual caracteriza-se por variações nos parâmetros de rede causadas por diversos defeitos de crescimento. Entretanto ainda não existe uma forma direta de obter o valor exato da microdeformação.

A microdeformação pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\epsilon = \frac{\beta \epsilon}{4} \cot g \theta \quad (5.16)$$

Observando a equação 5.15 podemos reescrevê-la numa forma mais geral como:

$$Y = a + bx \quad (5.17)$$



onde  $a$  e  $b$  são os coeficientes linear e angular, respectivamente, logo comparando com a equação 5.15 podemos determinar através do coeficiente linear o tamanho da partícula e com o coeficiente angular determinar a microdeformação.

## 6 PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 A Gelatina

A gelatina usada no experimento foi da marca Sargel, fornecida pela Gelita. A tabela 6.1 apresenta a análise química, realizada pelo Departamento de Química da UFC em 24/06/2003, da composição das impurezas da gelatina Sargel. Com base nessa análise escolhemos trabalhar com essa marca de gelatina por apresentar menos ocorrência de impurezas quando comparada com as outras marcas.

**Tabela 6.1** Resultado de ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) com a composição das impurezas encontradas na gelatina Sargel.

Elemento	Sargel
	$\mu\text{g/g rsd}$
Co	$0,23 \pm 0,05$
Ni	$0,36 \pm$
V	$0,36 \pm 0,05$
Ca	$247,63 \pm 1,06$
Mg	$28,20 \pm 0,09$
K	$31,40 \pm 0,32$
Al	$0,95 \pm 3,05$
Na	$367,53 \pm 4,02$

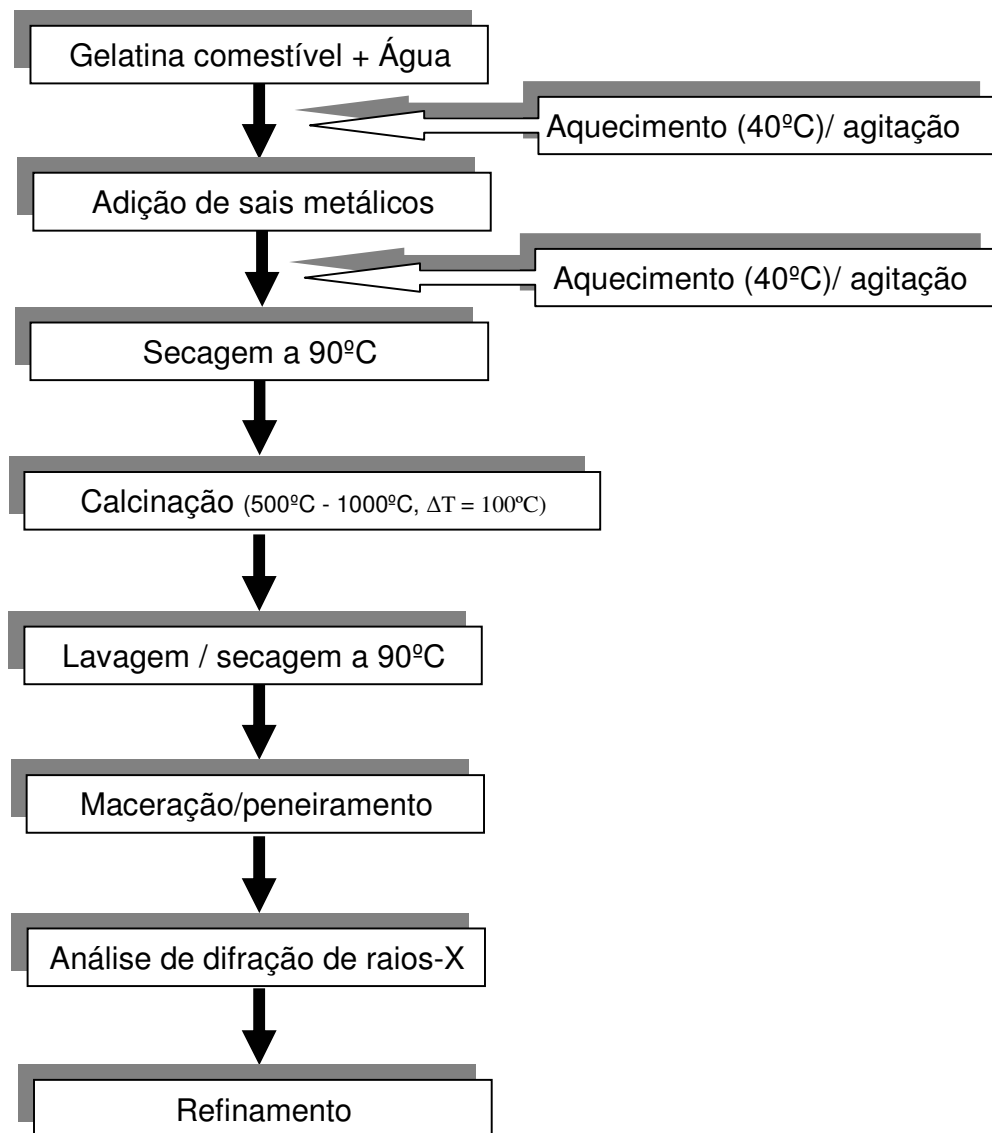
Fonte: Departamento de Química da UFC.

### 6.2 Preparação do $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

A gelatina possui diversas cadeias de proteínas que são compostas por aminoácidos que podem se ligar a metais formando cadeias maiores, similar ao que ocorre no processo sol-gel convencional. Como forma de favorecer a ligação entre a gelatina e o metal aplicou-se a seguinte rota de preparação das amostras.

A gelatina Sargel colocada em um bequer foi dissolvida em água destilada à uma temperatura de cerca de  $40^\circ\text{C}$  (hidrólise) com agitação constante, quebrando assim as ligações fracas (cross-links) o que favorece a aderência do metal na estrutura primária da proteína. O sal do metal foi incorporado quando da total

dissolução da gelatina. Após a completa mistura gelatina/sal metálico a solução permaneceu em estufa de secagem (90°C), nesse estágio houve, provavelmente, à quebra das ligações peptídicas. Quando completamente secas as amostras foram colocadas em cadinhos e levadas ao forno para a Calcinação, nessa fase ocorre a mudança das propriedades físicas e químicas do material, resultando freqüentemente na cristalização e densificação. Em seguida as amostras foram lavadas para retirar impurezas e conseqüentemente secas na estufa, concluída essa etapa as amostras foram maceradas, peneiradas e só então estavam prontas para medidas de difração de raios-X. Obtido o resultado da difração os difratogramas foram refinados para confirmar as fases e suas concentrações, obter microdeformação e tamanho da partícula. Esse procedimento é apresentado na figura 6.1.



**Figura 6.1** Fluxograma de preparação das amostras.

Essa foi a rota geral de preparação das amostras de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , entretanto diferentes composições foram elaboradas na busca incessante por melhores resultados, nas composições apresentadas os sais metálicos foram completamente dissolvidos nas respectivas soluções de gelatina, feito isso às partes A e B foram misturadas, apresentando alta homogeneidade, seguindo para as etapas de secagem, Calcinação, lavagem/secagem, análise de difração. As composições aplicadas no trabalho encontram-se explanadas abaixo:

**Composição 1:****Parte A**

{ 1,0g de gelatina  
20ml de H<sub>2</sub>O  
2,0g de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

**Parte B**

{ 1,25g gelatina  
10ml H<sub>2</sub>O  
0,5g de NiCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O

**Composição 2:****Parte A**

{ 1,0g de gelatina  
20ml de H<sub>2</sub>O  
2,0g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 9H<sub>2</sub>O

**Parte B**

{ 1,25g gelatina  
10ml H<sub>2</sub>O  
0,5g de NiCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O

**Composição 3:****Parte A**

{ 1,0g de gelatina  
20ml de H<sub>2</sub>O  
2,0g de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

**Parte B**

{ 0,5g gelatina  
10ml H<sub>2</sub>O  
0,5g de NiCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O

Onde:

A gelatina foi tipo Sargel,

AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O – Cloreto de Alumínio hexahidratado;

NiCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O – Cloreto de níquel hexahidratado;

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 9H<sub>2</sub>O – Nitrato de alumínio nonahidratado;

Durante a preparação do processo sol-gel foi observado uma necessidade de maior tempo de secagem para a solução com cloreto de alumínio que a solução com nitrato de alumínio, entretanto nos resultados obtidos para as composições de cloreto apresentou maior homogeneidade de resultados. Como já foi dito na parte experimental não foi preciso uma pré-Calcinação (290°C – 10') para as amostras

preparadas com nitrato de alumínio para formação do puff, esse estado esponjoso foi alcançado durante a secagem (90°C).

Para Arian *et. al.* (2000), usando método sol-gel é possível obter  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  com estrutura espinel do grupo espacial  $Fd3m$  para as relações de 1:4 e 1:8 de Ni:Al. Nesse estudo usando a razão de 1:4 e calcinando o material em 500°C houve a formação de picos de óxidos de níquel (NiO), entretanto, com essa razão de composição para conseguir apenas uma fase foi necessário calcinar as amostras na temperatura de 800°C. Segundo o autor a razão de Ni:Al sendo de 1:8 favorece o aumento da área superficial da partícula e a redução de seu tamanho.

Nesse trabalho para estabelecer as quantidades das composições foram realizadas análises estequiométricas, as quais determinaram para composição 1, por exemplo, uma relação de Ni:Al de 1:2 mas na prática não houve formação de aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) com esse balanceamento. Desse modo, foi necessário um incremento na quantidade do  $\text{AlCl}_3$ , que resultou na relação Ni:Al de 1:4. Usando essa relação de reagentes, as composições 1 e 2 quando completamente misturadas apresentaram pH 3 e 4, respectivamente.

O período de secagem variou de acordo com a combinação de sais usados, para a composição 1 a primeira secagem (imediatamente após a mistura gelatina/metal) durou entre três e sete dias e resultou em um material formado de placas rígidas de coloração verde, no entanto, na composição 2 a secagem durou cerca de dois dias e resultou em um material amarelo esponjoso.

### **6.3 As Séries**

Com base nas composições apresentadas e seguindo a rota já descrita foram elaboradas seis séries de amostras assim divididas:

#### **Série 1**

Essa série foi obtida fazendo primeiramente a mistura das duas soluções A e B como descrito na composição 1. As amostras de aluminato foram obtidas após

calcinação durante doze horas (12h) nas temperaturas de 500°C a 1000°C com intervalos de 100°C. A taxa de aquecimento do forno era de 10<sup>o</sup>/min.

### **Série 2**

Essa série é idêntica a série 1 exceto na elaboração de um estágio intermediário antes da Calcinação definitiva. Esse estágio intermediário trata-se de um pré-aquecimento da resina em 290°C durante dez minutos (10'), seguido de maceração e só então era realmente calcinada na temperatura desejada.

Esse processo intermediário visa à expansão da resina pelo aprisionamento dos gases H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO, devido à decomposição, formando o que se denomina estado de puff. O puff ou resina expandida constitui-se de um material semicarbonizado, portanto preto, mostrando reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma.

### **Série 3**

Essa série foi executada usando a composição 2. As amostras de aluminato foram obtidas pela calcinação da solução durante doze horas (12h) nas temperaturas de 500°C a 1000°C com intervalos de 100°C.

### **Série 4**

Essa série é idêntica a série 3 exceto pela pré-calcinação em 290°C por 10' seguido de maceração antes da completa Calcinação.

### **Série 5**

Inicialmente foram feitas misturas das soluções A e B como descrita na composição 1. Essas misturas sofreram uma pré-Calcinação a 290°C por 10' e calcinada na temperatura de 800°C com tempos variando de doze (12), nove (9), seis (6) e três (3) horas.

## **Série 6**

Essa série foi executada com a composição 3, foi pré-calcinada em 290°C por 10' e calcinada durante doze horas (12h) nas temperaturas de 600°C a 1000°C com intervalos de 100°C.

Vale salientar que nas amostras pré-calcinada a 290°C por 10 minutos não foi constatado o estado esponjoso, todas as composições permaneceram após essa pré-queima com o mesmo aspecto da secagem a 90°C o que nos leva a concluir que não houve formação do estado esponjoso nessa fase. Vale enfatizar que o estado esponjoso da composição 2 surgiu já na secagem.

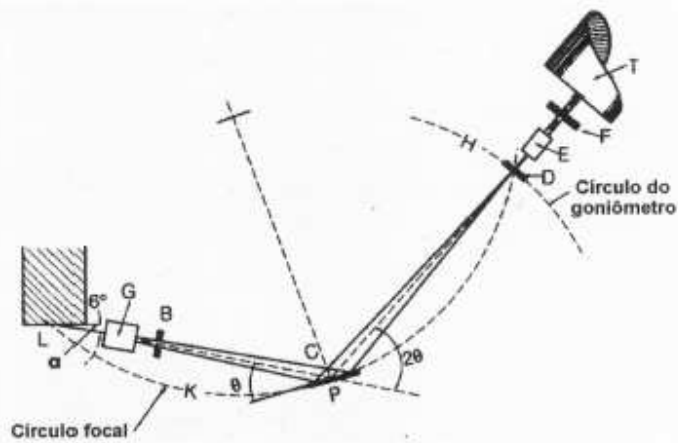
### **6.4 O Forno**

No trabalho usamos um forno resistivo da marca EDG, modelo 3000, com dimensões internas de 15 x 10 x 20cm, potência de 1700W, tensão de 110/220V e corrente elétrica de 15,4/7,7A, cobrindo uma faixa de temperatura de 100-1200°C. O controlador de temperatura do forno é modelo EDG3P-S, com taxa de aquecimento constante, podendo programar até 3 patamares cronometrados.

### **6.5 O Difratorômetro de Raios-X**

Neste trabalho foi usado o instrumento tradicional de medida, o difratômetro (método do pó), especificamente um que usa o elemento cobre (Cu) como alvo metálico. Nele a captação do eixo difratado foi feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano (Figura 6.2) que habilita a obtenção do ângulo  $2\theta$ .





**Figura 6.2** Geometria parafocal Bragg-Brentano (JENKINS e SNYDER, 1996).

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do “background” (ou linha de base), registrados num difratograma de intensidade versus o ângulo  $2\theta$  constituindo o padrão de difração ou difratograma. As intensidades obtidas em ângulos  $2\theta$ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller  $hkl$  (reflexões  $hkl$ ). O padrão de difração representa uma coleção de perfis de reflexões individuais ou picos difratados. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_{hkl}$ . As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*) sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes. A quantificação de fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra.

Os difratômetros atuais permitem a coleta de difratogramas, que são armazenados no computador, permitindo a aplicação da difração ao refinamento de estruturas cristalinas e quantificação em compostos polifásicos.

O difratômetro a pó da marca Rigaku DMAXB, com geometria Bragg-Brentano com geometria focalizante (AZÁROFF, 1968) é apresentado na figura 6.3. O feixe de raios-X policromático produzido pela fonte atinge a amostra que se localiza no centro do círculo focalizante do difratômetro. Após o feixe atingir a amostra o feixe passa por duas fendas que logo em seguida é monocromatizada por um monocromador curvo de grafite e é finalmente focalizada no detector de cintilação. O ângulo entre o feixe transmitido e o feixe difratado durante a varredura se manterá sempre de  $2\theta$ . O intervalo angular adotado para nossas medidas foi de  $15^\circ$  a  $70^\circ$ , o que envolve parte dos picos de difração do cristal de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . A velocidade angular de varredura escolhida foi de  $0,25^\circ/\text{min}$  no modo contínuo. O tubo utilizado nas medidas foi o de cobre (Cu) que emite radiação característica, o passo entre cada ponto da medida foi de  $0,02^\circ$ . A temperatura da sala onde se encontra o equipamento em operação, com uma voltagem de aceleração de 40KV e uma corrente de filamento de 25mA, foi de  $22^\circ\text{C}$ . Os dados cristalográficos da fase de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , foram extraídos do banco de dados de estruturas cristalinas de materiais inorgânicos (ICSD).



**Figura 6.3** Geometria Bragg-Brentano do difratômetro.

## **6.6 As Análises Térmicas – TGA e DSC**

### **6.6.1 TGA**

A análise termo-gravimétrica (TGA) determina a perda de matéria orgânica com a temperatura. Essa análise foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu

modelo TGA-50. O intervalo de temperatura da medida foi de 0 – 1000°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de ar sintético com um fluxo de 50ml/min.

### **6.6.2 DSC**

A análise de calorimetria diferencial (DSC) mede a diferença de energia fornecida entre um material a ser analisado e um de referência, em função da temperatura enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Essa análise foi realizada em um equipamento térmico da marca Shimadzu modelo DSC-50. O intervalo de temperatura da medida foi de 0 – 500°C com uma atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50ml/min, numa taxa de aquecimento de 10°C/min.

### **6.7 A Área Superficial Específica (BET)**

A área superficial específica foi calculada pela equação de BET - Brunauer, Emmett e Teller (LOWELL e SHIELDS, 1991) usando como gás adsorvente o nitrogênio. As medidas de área superficial das amostras de espinélios foram obtidas em um equipamento autosorb-1 / AS1 Win Version 1.50 da Quantachrome Instruments 2004.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Difração de Raios-X

Para análise de difração de raios-X da fase de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  foram aplicados os seguintes parâmetros cristalográficos.

Estrutura cristalina:	Cúbica
Grupo Espacial :	Fd-3m – n° 227
Parâmetros de rede da célula:	$a = b = c = 8,0530 \text{ \AA}$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume da célula unitária:	522,24 u.v.
Densidade da célula unitária:	4,49 u.d.

Fonte: ICSD for WWW – **Inorganic Crystal Structure Database.**

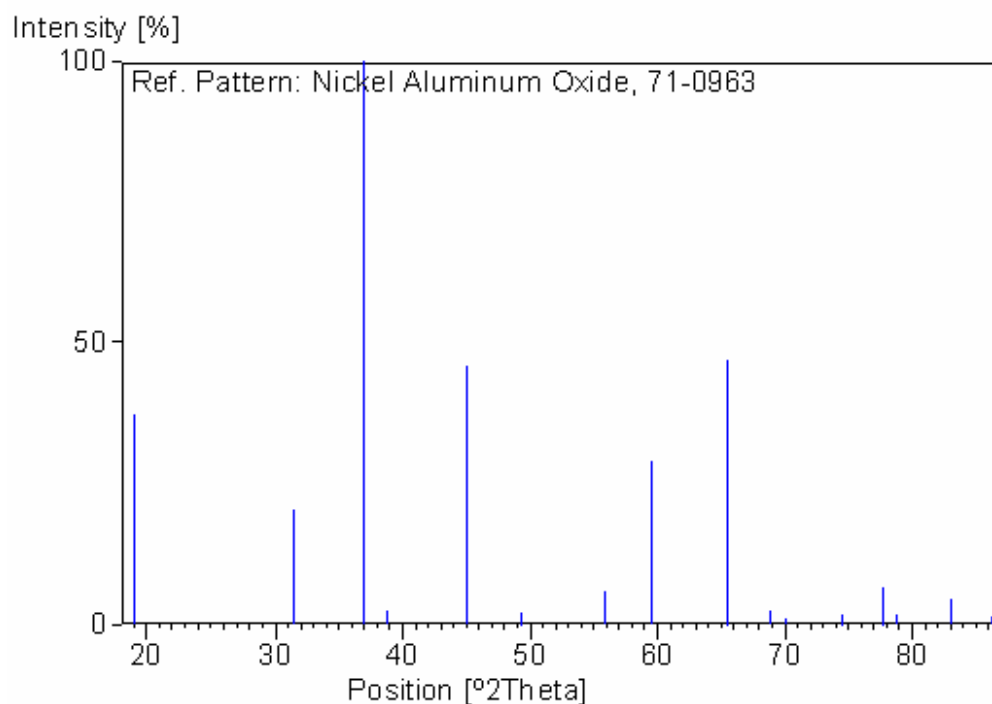
A tabela abaixo mostra a posição dos picos para o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

**Tabela 7.1** Índices de Miller (hkl), posição dos picos ( $2\theta$ ), distâncias interplanares (d, radiação de Cu) e a intensidade relativa (I) dos picos de difração para o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Nº	hkl	$2\theta$ (graus)	$d=\lambda/(2\text{sen}\theta)$ (Å)	I (%)
1	111	19,07	4,64940	37,2
2	220	31,49	2,84717	20,4
3	311	37,23	2,42807	100,0
4	222	38,85	2,32470	2,4
5	400	45,25	2,01325	45,8
6	331	49,32	1,84748	2,0
7	422	55,92	1,64381	5,8
8	511	59,60	1,54980	29,0
9	440	65,95	1,42358	46,8

Fonte: ICDD – International Center for Diffraction Data.

Na figura 7.1 é mostrado o padrão de difração do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  com relação as posições ( $2\theta$ ). De acordo com o ICSD, observa-se que os picos mais intensos apresentam-se nos ângulos ( $2\theta$ ) maiores que  $15^\circ$  e menores que  $70^\circ$ , exatamente por essa razão esse intervalo foi escolhido nessa pesquisa para as medidas de difração de raios-X das amostras de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .



**Figura 7.1** Intensidade relativa dos picos da fase de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  versus posição  $2\theta$ .

## 7.2 Análise das Séries

As amostras calcinadas apresentaram várias tonalidades desde o verde passando pelo azul-esverdeado e chegando ao azul, a figura 7.2 da série 1 retrata a diversidade de coloração nas várias temperaturas.



**Figura 7.2:** Coloração das amostras da série 1 nas temperaturas de calcinação.

A apresentação e análise da difração de raios-X e do refinamento das séries elaboradas serão apresentadas em forma de tabelas e gráficos, os quais serão discutidos e seus resultados evidenciados.

As tabelas das concentrações apresentam a quantidade em massa de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e da fase do NiO (quando de sua ocorrência) para as respectivas temperaturas ou tempos. As tabelas dos tamanhos das partículas apresentam esses tamanhos e seus respectivos erros para uma família de planos cristalográficos de difração, ressaltando que todos esses planos apresentam a mesma distância interplanar ( $d$ ) atendendo a lei de Bragg. Com base nessas tabelas podemos extrair informações, tais como: a ocorrência de homogeneidade no tamanho das partículas com relação aos planos, o tamanho médio das partículas formadas, quais as temperaturas que não formam o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou aquelas em que sua quantidade é irrisória.

Os gráficos comparativos das séries são gráficos do refinamento pelo método Rietveld que apresentam duas curvas, uma é o ajuste de intensidade fornecido pelo programa DBWS-9807 (linha cheia), os pontos abertos são os pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada. Esses gráficos possibilitam uma visão geral da formação do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  nas temperaturas ou tempos de calcinação.

Há ainda as tabelas baseadas nos gráficos do Williamson-Hall (1953), esse gráfico se constitui em um meio de se extrair o percentual de microdeformação e do

tamanho da partícula usando para isso a linearidade do gráfico, da equação  $Y = A + BX$ , o coeficiente linear A é igual a  $1/D$  onde D é o diâmetro médio da partícula e o coeficiente angular B é  $4\varepsilon/\lambda$  onde  $\varepsilon$  é a microdeformação procurada e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X que no nosso trabalho vale 1,54156Å. O tamanho da partícula obtido por esse método pode ser comparado com o tamanho da partícula determinado pela fórmula de Scherrer (equação 5.13).

Segundo Areán *et al.* (2000), a relação Ni/Al de 1:4 proporciona uma redução (comparado com o valor padrão) nos parâmetros de rede da célula.

A tabela 7.2 apresenta o valor médio dos parâmetros de rede das células e seus respectivos erros para todas as amostras de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , esses valores quando comparados com o parâmetro de rede do padrão ( $a = b = c = 8,0530 \text{ \AA}$ ) mostra-se em todos os casos menor que esse padrão, mesmo considerando o erro de cada amostra, o que explica a contração da estrutura, na prática essa contração torna-se visível no coeficiente angular negativo do gráfico Williamsom-Hall.

**Tabela 7.2** Parâmetros de rede experimentais das amostras de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , sendo para as séries 1,2,3,4,6 apresentada em função da temperatura de Calcinação e para série 5 em função do tempo de calcinação.

<b>SÉRIE 1</b>	<b>Parâmetros de Rede (erros) em Å</b>
1000°C	8,003(1)
900°C	7,992(2)
800°C	7,994(2)
700°C	8,005(1)
600°C	7,987(2)
<b>SÉRIE 2</b>	
1000°C	8,004(1)
900°C	7,998(1)
800°C	7,981(2)
700°C	7,992(1)
<b>SÉRIE 3</b>	
1000°C	8,026(1)
900°C	8,022(2)
800°C	8,010(1)
700°C	8,004(1)
<b>SÉRIE 4</b>	
1000°C	8,046(2)
900°C	8,024(1)
800°C	8,016(1)
700°C	7,986(1)
<b>SÉRIE 6</b>	
1000°C	8,003(1)
900°C	8,001(1)
800°C	8,000 (1)
700°C	7,995(1)
600°C	7,988(1)
<b>SÉRIE 5</b>	
12 h	7,994(2)
9h	8,005(2)
6h	8,001 (2)
3h	7,993(2)

**8,003(1) = 8,003 ± 0,001**



## 7.2.1 SÉRIE 1

### 7.2.1.1 Concentração de Fases

A tabela abaixo apresenta as concentrações do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e do  $\text{NiO}$  para várias temperaturas de calcinação.

**Tabela 7.3** Concentração em massa das fases para a série 1 em função da temperatura para uma calcinação de 12 horas.

Temperatura (°C)	Concentração de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (% em massa)	Concentração de $\text{NiO}$ (% em massa)
1000	100	0
900	100	0
800	85	15
700	95	5
600	50	50
500	Não houve $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	-

Considerando as temperaturas nota-se que no geral a concentração de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  diminui com a redução da temperatura, esse fato pode ser confirmado com os gráficos dos picos de difração nas diversas temperaturas.

### 7.2.1.2 Influência da Temperatura de Calcinação no Tamanho da Partícula.

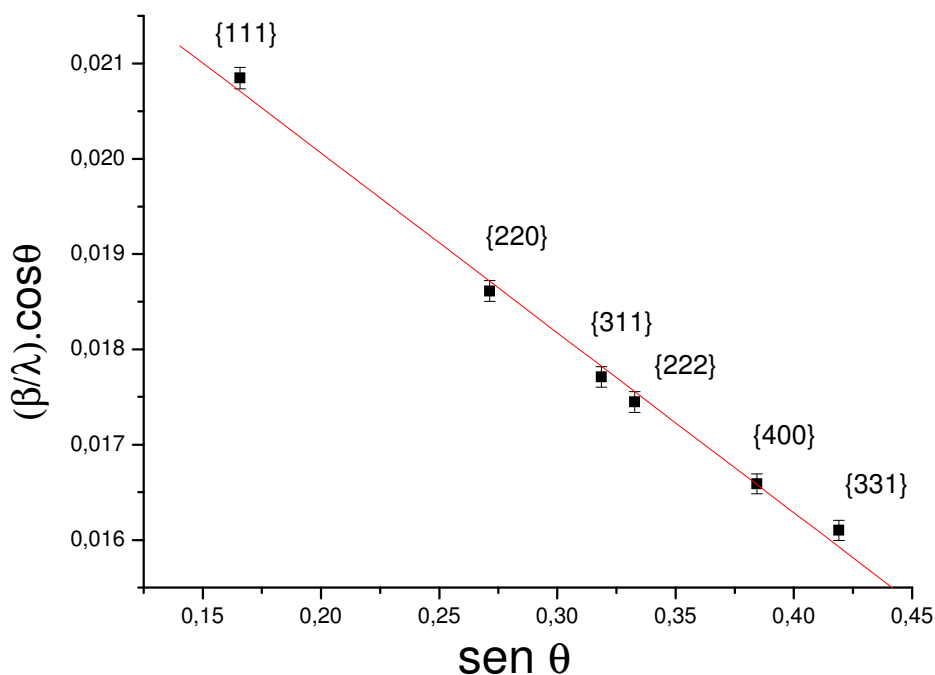
Na tabela 7.4 são vistos os tamanhos das partículas, segundo a equação de Scherrer, com seus respectivos erros, para seis famílias de planos cristalográficos.

**Tabela 7.4** Tamanho das partículas da série 1 aplicando a fórmula de Scherrer.

Temperatura (°C)	Tamanho da Partícula (nanometros - nm)						
	Família de Planos Cristalográficos (hkl)						
	{111}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	média
1000	14,9 (3)	13,6(2)	13,3(2)	13,3(2)	13,1(2)	13,1(2)	13,6(2)
900	7,55(7)	8,5(1)	8,9(1)	9,1(1)	9,5(1)	9,7(1)	8,9(1)
800	-	-	5,15(4)	5,22(5)	5,50(5)	5,72(6)	5,40(5)
700	-	5,76(5)	5,95(6)	6,02(6)	6,28(7)	6,50(7)	6,10(5)
600	-	6,32(6)	6,38(6)	6,40(7)	6,49(7)	6,56(7)	6,43(7)
500	Formação de NiO						

Observa-se que na série 1 os tamanhos das partículas, nos vários planos cristalográficos e para cada patamar de temperatura, apresentaram uma significativa homogeneidade. Nota-se ainda que a amostra calcinada na temperatura de 800°C apresentou menor tamanho de partícula, cujo valor médio foi de 5,40 nm.

A figura 7.3 apresenta o gráfico de Williamsom-Hall para amostra calcinada a 800°C da série 1, as barras verticais apresentadas no gráfico são os erros calculados para cada família de plano {hkl}.



**Figura 7.3** Gráfico Williamsom-Hall para amostra calcinada a 800°C.

A tabela 7.5 apresenta os resultados para os tamanhos das partículas da série 1 obtidas usando os respectivos gráficos do Williamsom-Hall.

**Tabela 7.5** Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tamanho médio das Partículas (nm)</b>
<b>1000</b>	16
<b>900</b>	6.7
<b>800</b>	3.9
<b>700</b>	4.7
<b>600</b>	6.1
<b>500</b>	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Comparando os resultados da tabela 7.5 com os valores médios da tabela 7.4 nota-se que os valores do tamanho de partículas obtidos pelos dois métodos estão bem próximos, o que nos revela uma coerência nos valores alcançados.

### **7.2.1.3 Influência da Temperatura de Calcinação na Formação do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

A figura 7.4 apresenta os difratogramas e os refinamentos pelo método Rietveld da série 1, lembrando que a curva em vermelho é o ajuste de intensidade fornecido pelo programa DBWS-9807, os pontos em preto são os pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada.

Na figura 7.4 nota-se que nas temperaturas mais baixas a formação do aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) fica bastante comprometida, em 600°C a concentração de aluminato é bem pequena e em 500°C não houve formação do aluminato, mas apresentam os picos da fase de óxido de níquel (NiO). Comparando as larguras dos picos de ambas fases pode-se notar que os picos da fase do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> são mais largos que os do NiO, conseqüentemente, pela expressão de Scherrer, as partículas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> devem possuir tamanhos menores quando comparadas com as partículas de NiO. Temperaturas elevadas, principalmente em 900°C e 1000°C, favorecem a formação do aluminato e reduzem a concentração do NiO. Percebe-se que nas

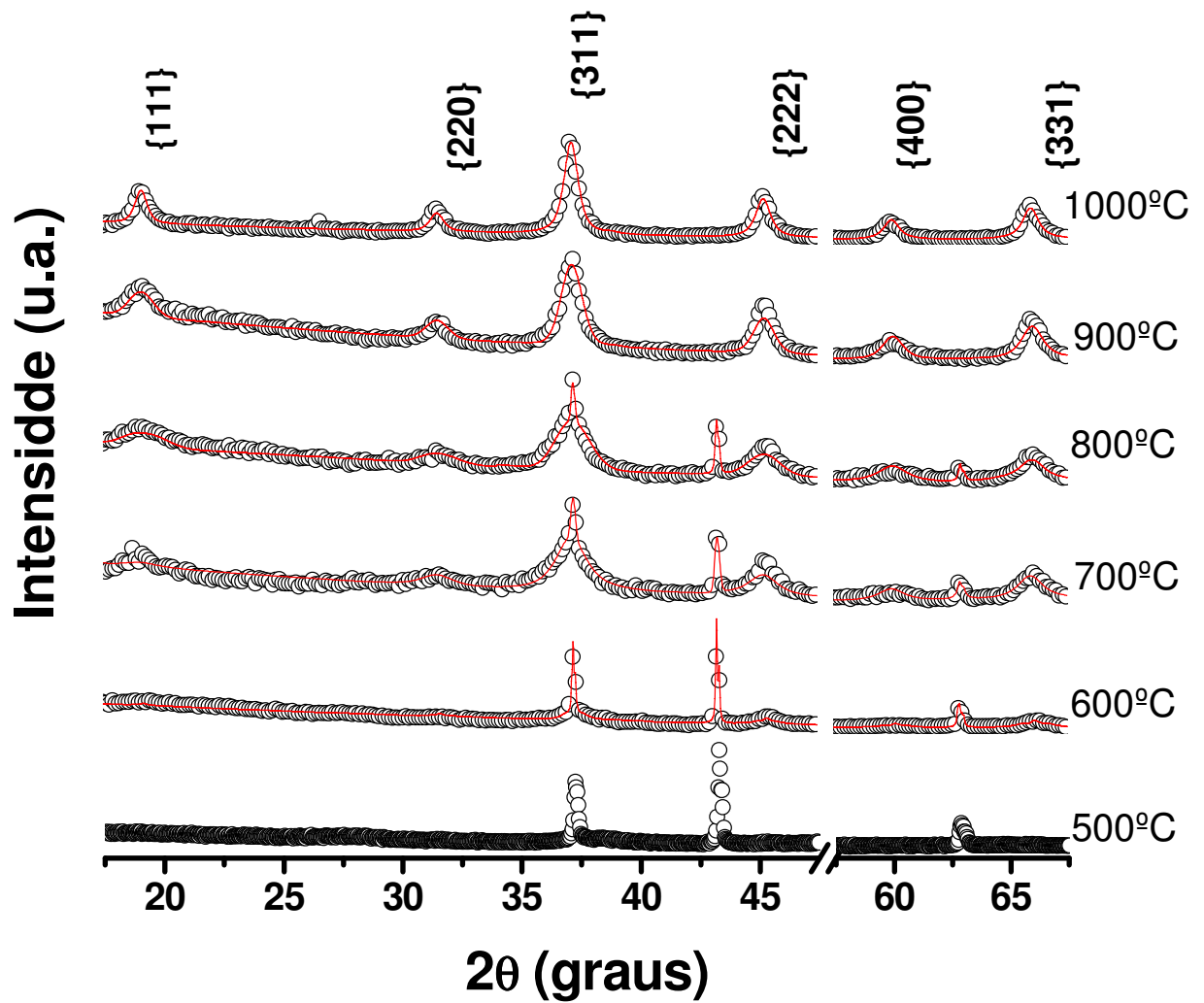
temperaturas de 700°C e principalmente de 800°C os picos nas posições 37,23°, 45,25° e 65,95° apresentam larguras maiores quando comparadas com essas posições em outras temperaturas, nelas encontra-se os menores tamanhos de partículas.

#### 7.2.1.4 Influência da Temperatura de Calcinação na Microdeformação

**Tabela 7.6** Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Microdeformação (%)</b>
<b>1000</b>	0.139
<b>900</b>	-0.445
<b>800</b>	-0.743
<b>700</b>	-0.518
<b>600</b>	-0.153
<b>500</b>	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Observando as tabelas 7.5 e 7.6 nota-se que as microdeformações são mais perceptíveis nas temperaturas em que os tamanhos das partículas são menores, para partículas maiores (1000°C) a microdeformação é bastante reduzida.



**Figura 7.4:** Difratogramas e os Refinamentos pelo método Rietveld da série 1, curva em vermelho é o ajuste de intensidade fornecido pelo programa DBWS-9807, círculos em preto são pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada.

## 7.2.2 SÉRIE 2

### 7.2.2.1 Concentração de Fases

Tabela 7.7 Concentração em massa da série 2 em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Concentração de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (% em massa)	Concentração de NiO (% em massa)
1000	100	0
900	100	0
800	94	6
700	89	11
600	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100
500	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100

Com base na tabela 7.7 a concentração de aluminato diminuiu com a redução da temperatura de Calcinação.

### 7.2.2.2 Influência da Temperatura de Calcinação no Tamanho da Partícula

Os tamanhos das partículas pela fórmula de Scherrer são apresentados na tabela 7.8 para uma família de planos cristalográficos.

Tabela 7.8 Resultados da série 2 aplicando a fórmula de Scherrer.

Temperatura (°C)	Tamanho da Partícula (nanômetros - nm)						média
	Família de Planos Cristalográficos (hkl)						
	{111}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	
1000	13,4(2)	13,1(2)	13,1(2)	13,1(2)	13,1(2)	13,2(2)	13,2(2)
900	7,7(1)	8,2(1)	8,6 (1)	8,7(1)	9,3(1)	10,0(1)	8,8(1)
800	5,18(3)	5,35 (3)	5,47 (3)	5,52(3)	5,70(3)	5,86(3)	5,51(3)
700	16,1(3)	17,1(3)	16,5(2)	16,3(2)	16,0(2)	15,9(2)	16,3(2)
600	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						
500	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>						

Assim como na série 1 há uma uniformidade nos tamanhos das partículas nos vários planos cristalográficos observados. Aqui também a temperatura de 800°C apresentou menor tamanho de partícula, cujo valor médio foi de 5,51nm.

Na tabela 7.9 encontram-se os tamanhos das partículas da série 2 obtidas pelo gráfico do Williamsom-Hall (figura 7.5).

**Tabela 7.9** Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall.

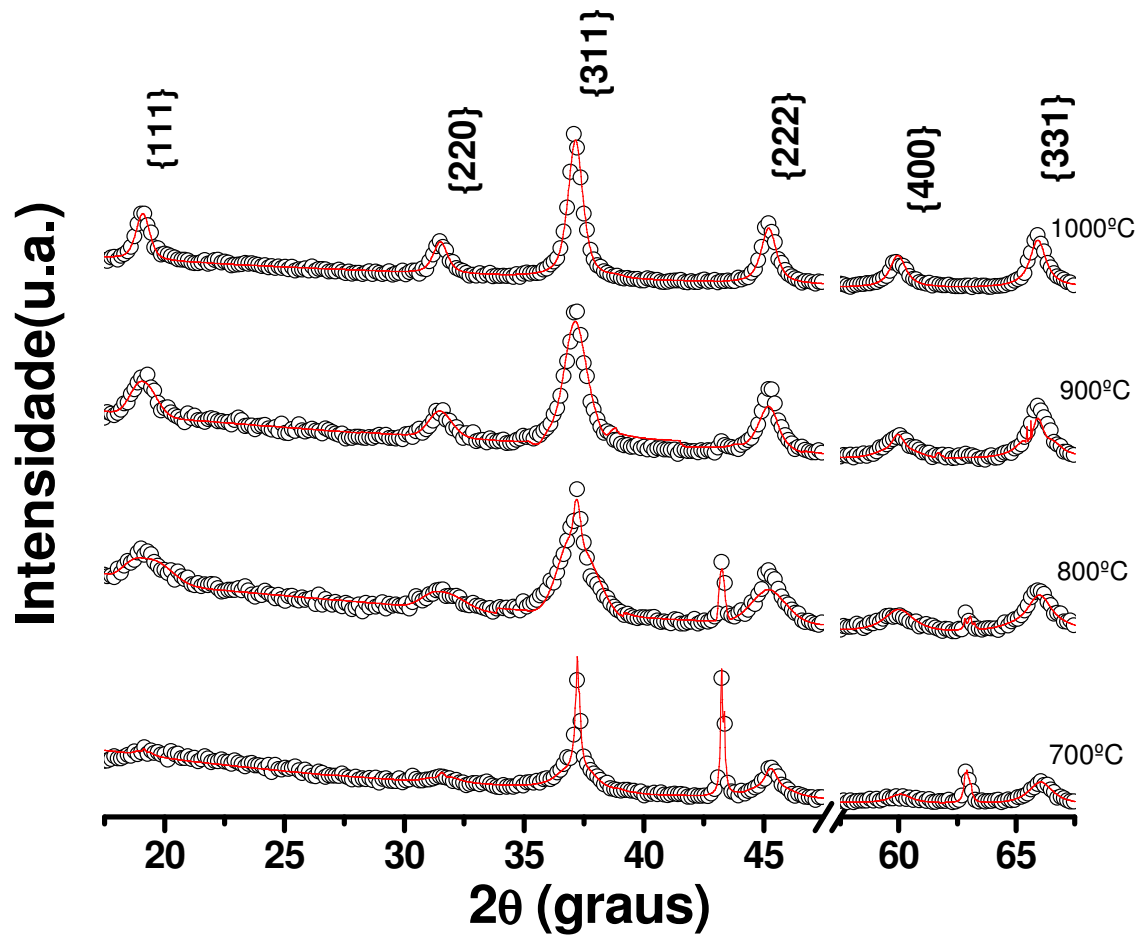
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tamanho da Partícula(nm)</b>
<b>1000</b>	12
<b>900</b>	8
<b>800</b>	4
<b>700</b>	12
<b>600</b>	Não houve NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>500</b>	Não houve NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Nota-se que nessa série os resultados da tabela 7.8 e os da tabela 7.9 são próximos, o que revela uma consistência nos valores obtidos.

### **7.2.2.3 Influência da Temperatura de Calcinação na Formação do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

A figura 7.5 apresenta os difratogramas e os refinamentos pelo método Rietveld da série 2, como nessa série não houve a formação do estado esponjoso (estado de “puff”) ela tornou-se semelhante a série anterior (série 1).

Como a série 2 foi similar a série 1 retratamos na figura 7.5 apenas as temperaturas entre 700°C e 1000°C, onde o aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) foi mais evidente. Aqui na série 2 também nota-se que as larguras dos picos de aluminato são maiores que os picos de NiO, os quais são bastantes visíveis em 700°C e 800°C. A maior largura do pico da posição 2θ de 37,23° na temperatura de 800°C explica, como no caso anterior, o menor tamanho de partícula para essa temperatura.



**Figura 7.5:** Difratogramas e os Refinamentos pelo método Rietveld da série 2, curva em vermelho é o ajuste de intensidade fornecido pelo programa DBWS-9807, pontos em preto são pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada.



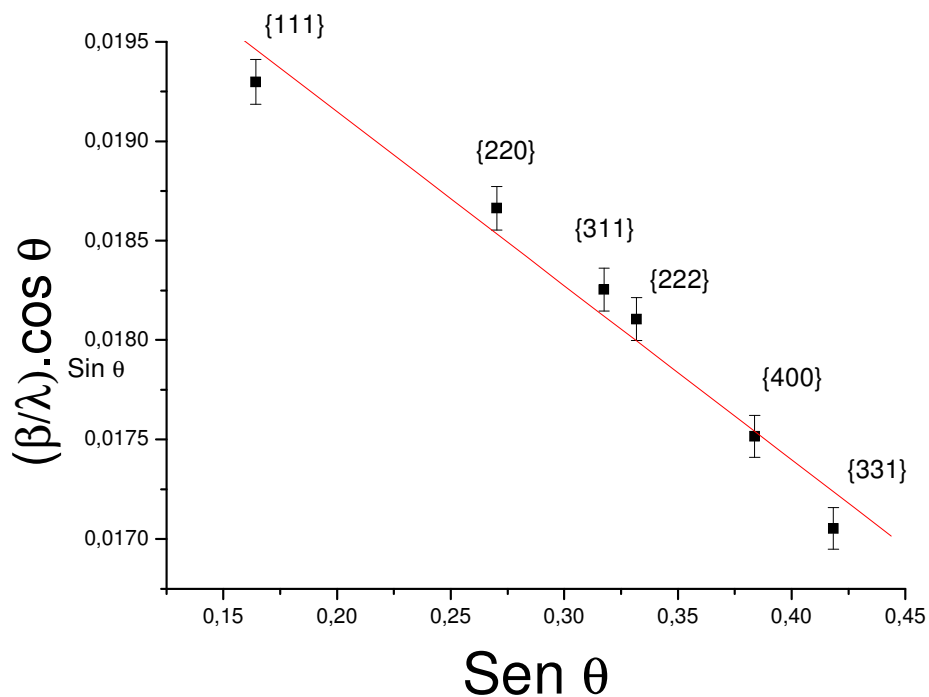
#### 7.2.2.4 Influência da Temperatura de Calcinação na Microdeformação

A tabela 7.10 apresenta a microdeformação das partículas de acordo com a análise do gráfico de Williamsom-Hall.

**Tabela 7.10** Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.

Temperatura (°C)	Microdeformação (%)
1000	-0,05
900	-0,19
800	-0,91
700	-0,06
600	Não houve formação de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$
500	Não houve formação de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Como era esperado o mesmo comportamento da série 1 foi apresentado na microdeformação da série 2, partículas menores (800°C e 900°C) apresentam maior influência da microdeformação.



**Figura 7.6** Gráfico Williamson-Hall para a amostra calcinada em 800°C.

### 7.2.3 SÉRIE 3

Essa série 3 é comparativa da série 1, isso porque a diferença entre elas é apenas em um dos sais usados, na série 1 foi usado o sal de cloreto de alumínio e na série 3 foi usado o sal de nitrato de alumínio.

#### 7.2.3.1 Concentração de Fases

**Tabela 7.11** Concentração em massa da série 3 em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Concentração de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (% em massa)	Concentração de NiO (% em massa)
1000	99	1
900	98	2
800	91	9
700	88	12
600	Não houve NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100
500	Não houve NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100

Assim como nas séries anteriores a concentração de aluminato de níquel foi maior com o aumento da temperatura de calcinação.

#### 7.2.3.2 Influência da Temperatura de Calcinação no Tamanho da Partícula

Na tabela 7.12 são vistos os tamanhos das partículas pela fórmula de Scherrer (equação 5.13), para uma família de planos cristalográficos. Nota-se tamanhos de partículas uniformes, entretanto, comparando com os valores da série 1 podemos observar nessa série um discreto aumento nos valores médios desses tamanhos. Não houve formação do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na temperatura de 600°C. Também nesse caso a temperatura de 800°C apresentou menor tamanho de partícula com valor médio foi de 7,04nm.

**Tabela 7.12** Resultados da série 3 aplicando a fórmula de Scherrer.

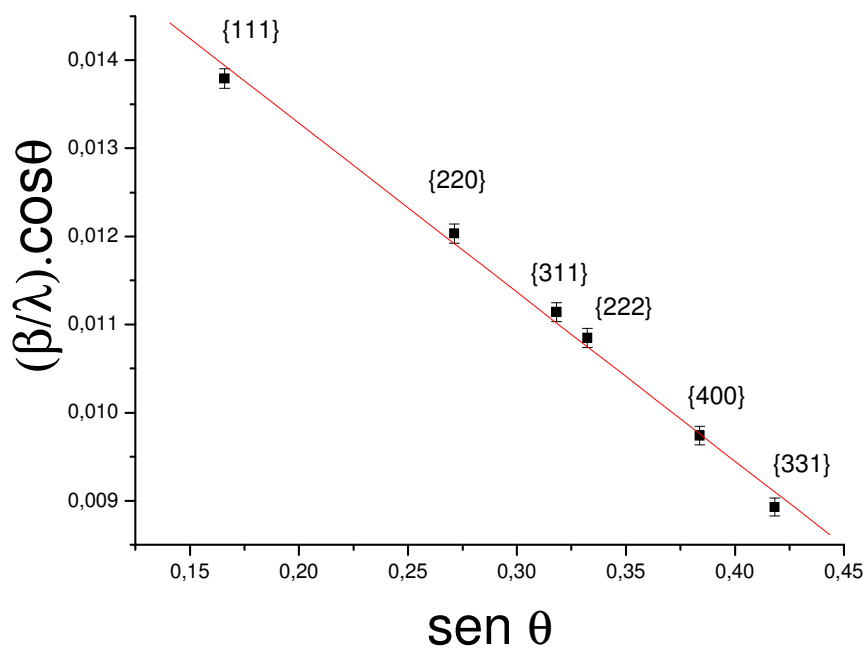
Temperatura (°C)	Tamanho da Partícula (nanômetros - nm)						média
	Família de Planos Cristalográficos (hkl)						
	{111}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	
1000	15,1(2)	13,5(2)	13,9(2)	14,2(2)	14,3(2)	14,7(2)	14,3(2)
900	7,2(1)	8,3(1)	9,0(1)	9,2(1)	10,3(1)	11,2(1)	9,2(1)
800	4,55(2)	5,79(3)	6,64(4)	6,95(4)	8,4(1)	9,9(1)	7,0(3)
700	9,6(1)	8,7(1)	8,4(1)	8,4(1)	8,5(1)	8,8(1)	8,7(1)
600	Formação de NiO						
500	Formação de NiO						

Na tabela 7.13 estão os tamanhos das partículas da série 3 obtidas pelo gráfico do Williamsom-Hall (figura 7.7).

**Tabela 7.13** Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall.

Temperatura (°C)	Tamanho da Partícula(nm)
1000	11
900	5
800	3
700	5
600	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
500	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

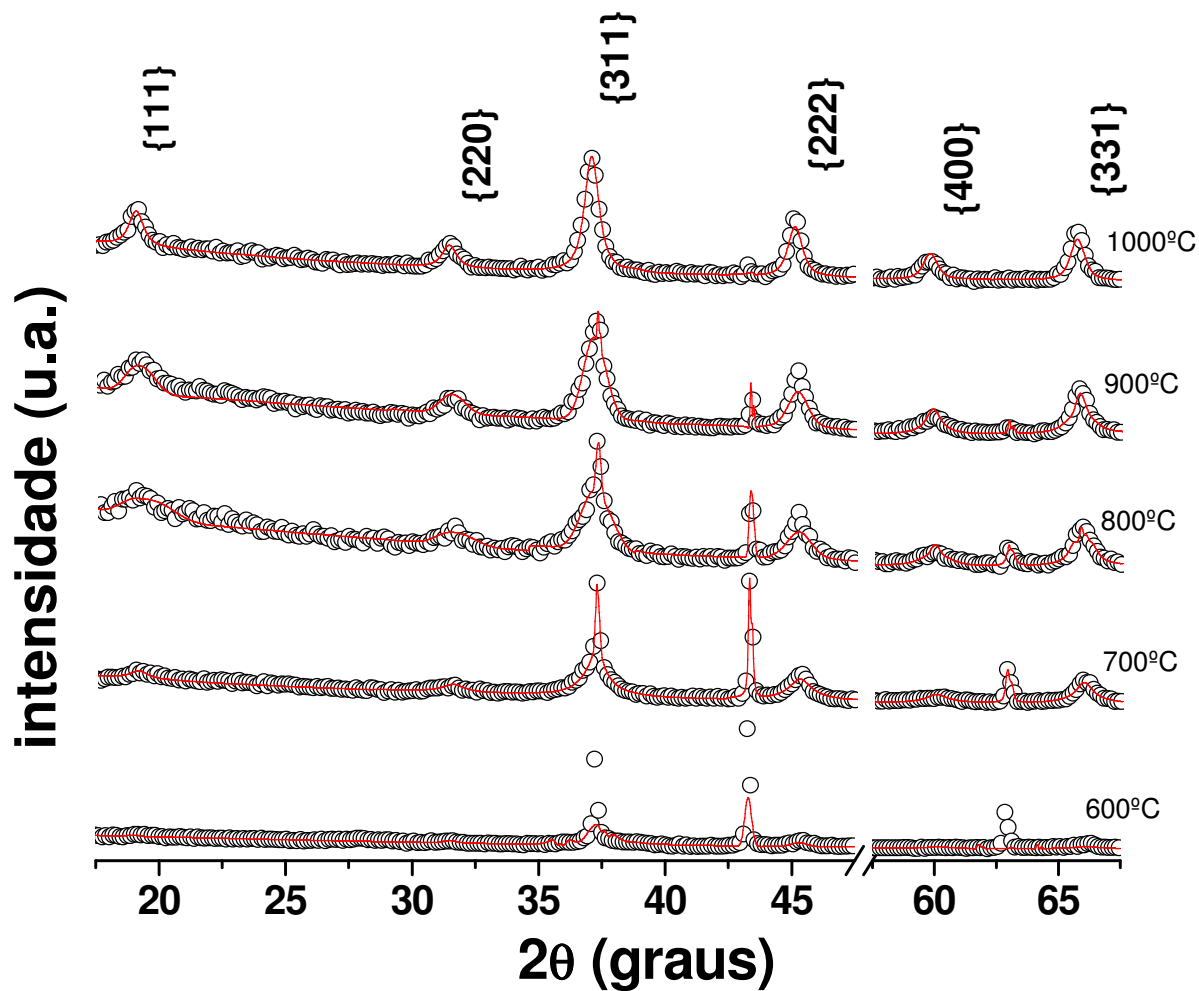
Comparando a tabela 7.12 e a tabela 7.13 encontramos valores diferentes, mas um comportamento parecido, as temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C são as que apresentam menor tamanho de partículas.



**Figura 7.7** Gráfico Williamson-Hall para a amostra sinterizada em 900°C.

### 7.2.3.3 Influência da Temperatura de Calcinação na Formação do $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Observando a figura 7.8 constatamos que a série com sal de nitrato de alumínio favorece a permanência do óxido de níquel. Picos de NiO são mais perceptíveis que na série com cloreto, isso fica evidenciado na temperatura de 900°C, enquanto na série 1 os picos de NiO não existem e na série 3 alguns deles ainda estão presentes.



**Figura 7.8:** Difratogramas e os Refinamentos pelo método Rietveld da série 3, curva em vermelho é o ajuste de intensidade fornecido pelo programa DBWS-9807, círculos em preto são pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada.

#### 7.2.3.4 Influência da Temperatura de Calcinação na Microdeformação

**Tabela 7.14** Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.

Temperatura (°C)	Microdeformação (%)
1000	-0,198
900	-0,977
800	-1.951
700	-0,784
600	Não houve formação de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$
500	Não houve formação de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Da tabela 7.14 e considerando as microdeformações anteriores, conclui-se que a microdeformação está diretamente relacionada com o tamanho da partícula, quanto menor a partícula maior a influência da microdeformação. Isso porque os efeitos da microdeformação tornam-se mais perceptíveis com a redução do tamanho da partícula.

#### 7.2.4 Série 4

Essa série 4 foi elaborada com o objetivo de tentar evidenciar a influência da formação do estado esponjoso no tamanho da partícula. Entretanto, como não houve formação desse estado esponjoso essa série tornou-se similar à série anterior, mas também podemos compará-la com a série 2, isso porque a diferença entre elas é apenas em um dos sais usados. Na série 2 foi usado o sal de cloreto de alumínio e nessa foi usado o sal de nitrato de alumínio.

##### 7.2.4.1 Concentração de Fases

A tabela abaixo apresenta as concentrações do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e do  $\text{NiO}$  para várias temperaturas de calcinação.

**Tabela 7.15** Concentração em massa da série 4 em função da temperatura.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Concentração de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (% em massa)</b>	<b>Concentração de NiO (% em massa)</b>
<b>1000</b>	97	3
<b>900</b>	91	9
<b>800</b>	92	8
<b>700</b>	74	26
<b>600</b>	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100
<b>500</b>	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100

Nessa série a concentração de aluminato de níquel apresentou uma pequena diferença com relação aos casos anteriores. Entretanto nas temperaturas de 1000°C e de 700°C os valores foram maior e menor respectivamente, o que mantém o comportamento de maiores concentrações em maiores temperaturas.

#### **7.2.4.2 Influência da Temperatura de Calcinação no Tamanho da Partícula.**

A tabela 7.16 apresenta os tamanhos das partículas e seus respectivos erros usando a fórmula de Scherrer (equação 5.13), para uma família de planos cristalográficos.

Assim como nas demais séries já apresentadas, houve homogeneidade para cada temperatura nas famílias de planos. Entretanto, é importante citar que o processo de fabricação da amostra a 800°C e 700°C foi acidentalmente modificado o que nos levou a resultados tão diferentes dos valores com os quais poderíamos compará-los. O fato que resultou na modificação citada se deu na fase de maceração (logo após a pré-calcinação). A força aplicada nessa tarefa foi muito superior as aplicadas anteriormente, isso implicou em menores partículas, acreditamos então que quando a amostra seguiu para calcinação imediatamente depois dessa etapa houve a junção das partículas e conseqüentemente tornaram-se maiores, o que ficou evidenciado nas temperaturas citadas.

**Tabela 7.16** Resultados da série 4 aplicando a fórmula de Scherrer.

Temperatura (°C)	Tamanho da Partícula (nanômetros - nm)						média
	Família de Planos Cristalográficos (hkl)						
	{111}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	
1000		12,0(1)	12,5(1)	12,7(1)	13,3 (1)	13,9(1)	12,9(1)
900	15,3(1)	9,2(1)	10,0(1)	12,2(1)	11,5(1)	12,6(2)	11,8(1)
800	19,2(3)	17,2(3)	17,3(3)	17,5(3)	18,2(3)	19,0(3)	18,1(3)
700	40(1)	22,6(4)	20,2(4)	19,7(3)	18,3(3)	17,7(3)	23,1(3)
600			Formação de NiO				
500			Formação de NiO				

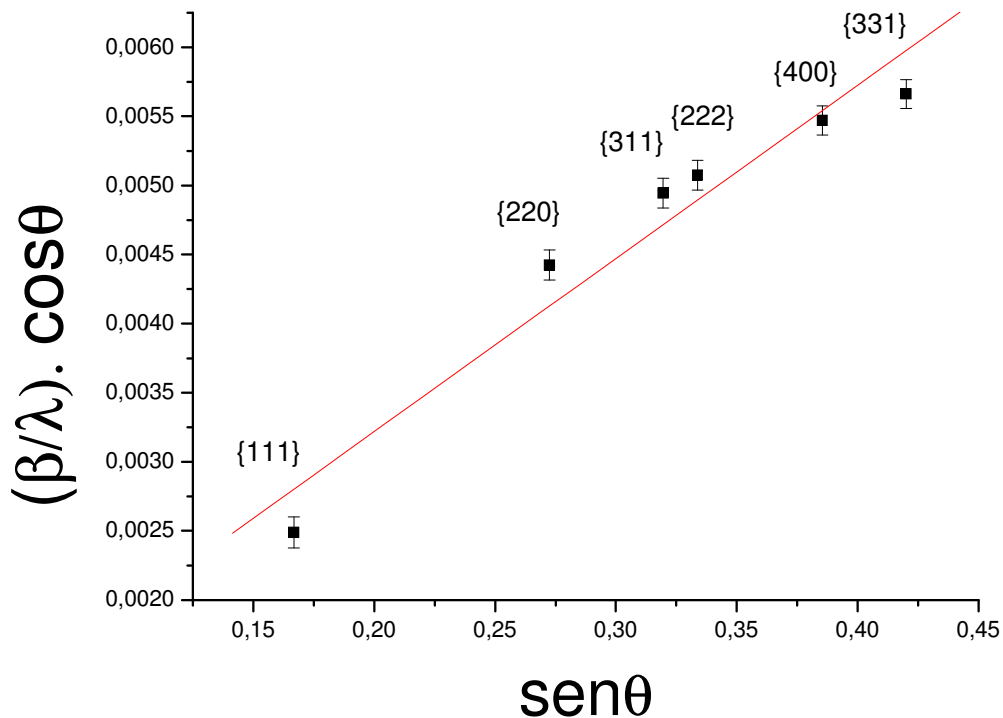
Na tabela 7.17 encontram-se os tamanhos das partículas da série 4 obtidas pelo gráfico do Williamsom-Hall (figura 7.9).

**Tabela 7.17** Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall.

Temperatura (°C)	Tamanho da Partícula(nm)
1000	9
900	5
800	10
700	37
600	Não houve NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
500	Não houve NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

Os tamanhos obtidos por ambos os métodos apresentaram diferenças, entretanto, mantiveram comportamento similar, sendo o menor tamanho em 900°C e o maior em 700°C.

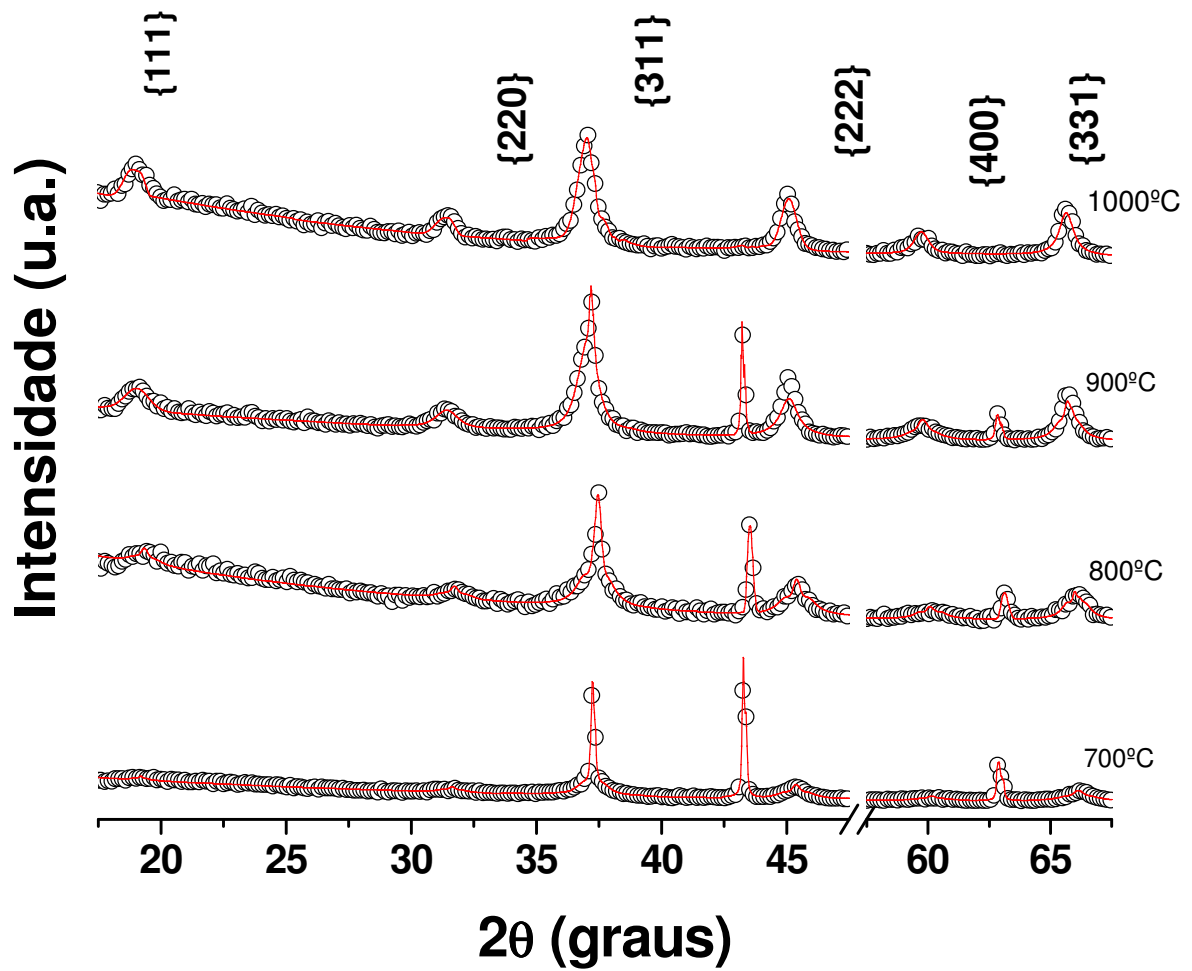




**Figura 7.9** Gráfico Williamson-Hall para a amostra sinterizada em 700°C.

### 7.2.4.3 Influência da Temperatura de Calcinação na Formação do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A figura 7.10 apresenta os gráficos de refinamento para série 4. Nessa série com nitrato confirma-se que o uso desse sal favorece a formação do óxido de níquel (NiO), mesmo em temperaturas mais elevadas. Isso fica bastante evidenciado nas tabelas de concentrações, comparando as tabelas 7.3 e 7.7 das séries com cloreto com as tabelas 7.11 e 7.15 das séries com nitrato. Percebemos que as séries com cloreto apresentam nas temperaturas de 900°C e 1000°C apenas NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mas as séries com nitrato ainda apresentam nessas temperaturas o NiO. Logo como o objetivo desse trabalho foi à obtenção do aluminato de níquel o uso do sal de cloreto é mais adequado que o sal de nitrato.



**Figura 7.10:** Difratogramas e os Refinamentos pelo método Rietveld da série 4, curva em vermelho é o ajuste de intensidade fornecido pelo programa DBWS-9807, círculos em preto são pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada.

#### 7.2.4.4 Influência da Temperatura de Calcinação na Microdeformação

A tabela abaixo (tabela 7.18) apresenta a microdeformação, calculada usando o gráfico de Williamsom-Hall, das partículas, nessa série a microdeformação seguiu o mesmo viés anterior.

**Tabela 7.18** Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Microdeformação (%)</b>
<b>1000</b>	-0,364
<b>900</b>	-1.135
<b>800</b>	-0,420
<b>700</b>	0,242
<b>600</b>	Não houve NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>500</b>	Não houve NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

## 7.2.5 Série 5

A série 5 teve como objetivo investigar a influência do tempo no tamanho da partícula, para isso mantivemos constante a temperatura de 800°C. Esse valor da temperatura foi escolhido porque em três das quatro séries já apresentadas foi exatamente nela que ocorreu o menor tamanho de partícula.

### 7.2.5.1 Concentração de Fases

Observando a tabela 7.19 nota-se que no menor tempo observado encontra-se a maior concentração de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Para tempos maiores essa concentração foi menor, o que nos dá indícios que tempos mais longos podem favorecer a formação do  $\text{NiO}$ .

**Tabela 7.19** Concentração em massa da série 5 em função do tempo.

Tempo (h)	Concentração de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (% em massa)	Concentração do $\text{NiO}$ (% em massa)
12	85	15
9	96	4
6	99	1
3	99	<1

### 7.2.5.2 Influência do Tempo de Calcinação no Tamanho da Partícula

A tabela 7.20 apresenta os tamanhos e erros das partículas usando a fórmula de Scherrer para uma família de planos cristalográficos. Nota-se que para o tempo de 12h obteve-se a menor partícula e para os tempos menores os valores são bem próximos, o que levanta a suspeita que para tempos maiores podem reduzir o tamanho das partículas do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , acredita-se que isso ocorra porque a maior ocorrência do  $\text{NiO}$  tenha dificultado o crescimento das partículas de aluminato.

**Tabela 7.20** Resultados da série 5 aplicando a fórmula de Scherrer.

Tempo (h)	Tamanho da Partícula (nanometros - nm)					
	Família de Planos Cristalográficos (hkl)					
	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	média
12	-	5,15(4)	5,22(5)	5,50(5)	5,72(6)	5,40(5)
9	6,19(6)	6,34(6)	6,40(7)	6,70(7)	6,70(8)	6,47(7)
6	7,22(8)	7,54(8)	7,66(9)	8,2(1)	8,8(1)	7,88(9)
3	6,64(7)	6,77(7)	6,82(7)	7,06(8)	7,29(9)	6,92(8)

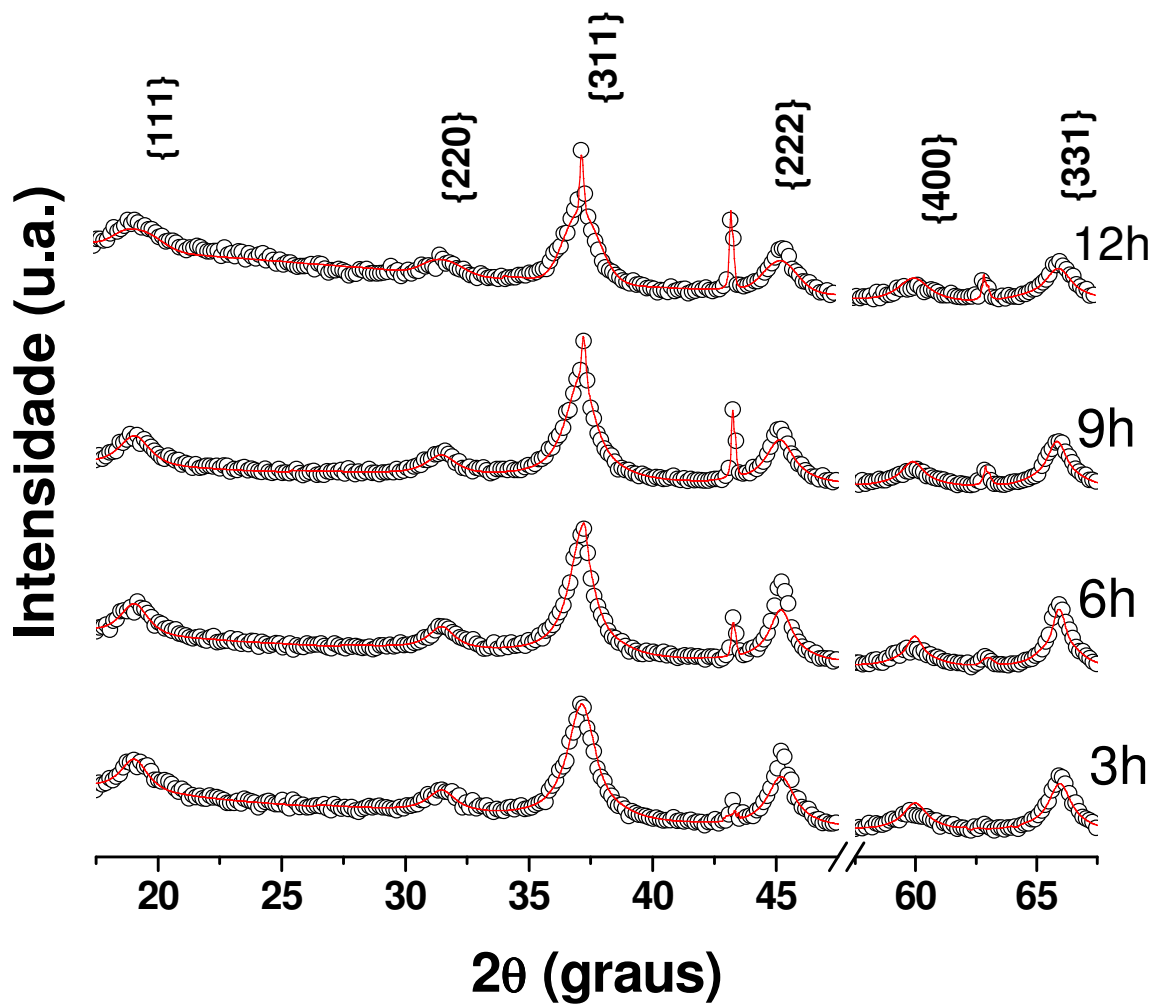
### 7.2.5.3 Influência do Tempo de Calcinação na Formação do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A figura 7.11 apresenta os difratogramas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com relação aos tempos de calcinação, sua análise confirma a afirmação anterior, quanto maior o tempo de calcinação mais bem definidos tornam-se os picos de NiO.

Na tabela 7.21 encontram-se os tamanhos das partículas da série 5 obtidas pelo gráfico do Williamsom-Hall (figura 7.12). Pequenas partículas foram obtidas por Williamsom-Hall e por Scherrer, entretanto, mesmo com valores bem próximos nota-se que para o tempo de 12h o tamanho da partícula foi sensivelmente menor, o que ratifica a suspeita que tempos maiores de calcinação diminuem o tamanho da partícula, mas favorecem a formação de outra fase, o NiO.

**Tabela 7.21** Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall.

Tempo (h)	Tamanho da Partícula(nm)
12	3.9
9	5.1
6	5.4
3	5.6



**Figura 7.11:** Difratogramas e os Refinamentos pelo método Rietveld da série 5, curva em vermelho é o ajuste de intensidade fornecido pelo programa DBWS-9807, círculos em preto são pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada.

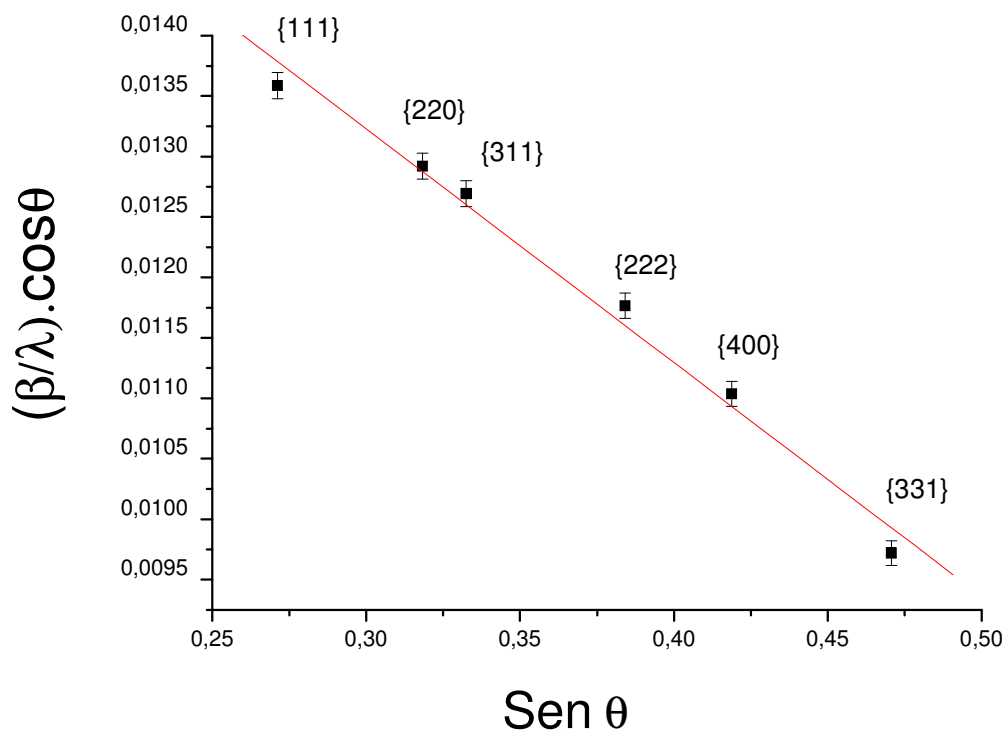
#### 7.2.5.4 Influência do Tempo de Calcinação na Microdeformação.

Considerando os valores da tabela 7.21 e 7.22, notou-se que a microdeformação seguiu o viés anterior, como as menores partículas apresentam volumes menores a microdeformação exerceu maior influência na microdeformação.

**Tabela 7.22** Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.

Tempo (h)	Microdeformação (%)
12	-0.743
9	-0.488
6	-0.636
3	-0.352

Abaixo encontra-se o gráfico de Williamsom-Hall para a série 5.



**Figura 7.12** Gráfico Williamson-Hall para a amostra calcinada durante 6h.

### 7.2.6 Série 6

Essa série visa investigar a influência da quantidade de gelatina na formação do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Trata-se de uma série quase idêntica a série 1 sendo a única diferença a redução de 0,75g de gelatina.

#### 7.2.6.1 Concentração de Fases

**Tabela 7.23** Concentração em massa da série 6 em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Concentração de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (% em massa)	Concentração de NiO (% em massa)
1000	99	1,4
900	99,8	0,2
800	95,5	4,5
700	94	6
600	65	35
500	Não houve formação de $\text{NiAl}_2\text{O}_4$	100

Comparando a tabela acima com a tabela 7.3 vemos que a concentração de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  no geral foi menor na série 6 que na série 1, logo podemos supor que a redução de gelatina favorece a formação da fase de NiO.

#### 7.2.6.2 Influência da Quantidade de Gelatina no Tamanho da Partícula

Os tamanhos das partículas e erros pela fórmula de Scherrer são apresentados na tabela 7.24 para uma família de planos cristalográficos. Nessa série o fato da maceração excessiva também aconteceu e isso deve ter gerado partículas maiores, mas mesmo com essa ocorrência notou-se que nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C os tamanhos das partículas foram pequenos.



**Tabela 7.24** Resultados da série 6 aplicando a fórmula de Scherrer.

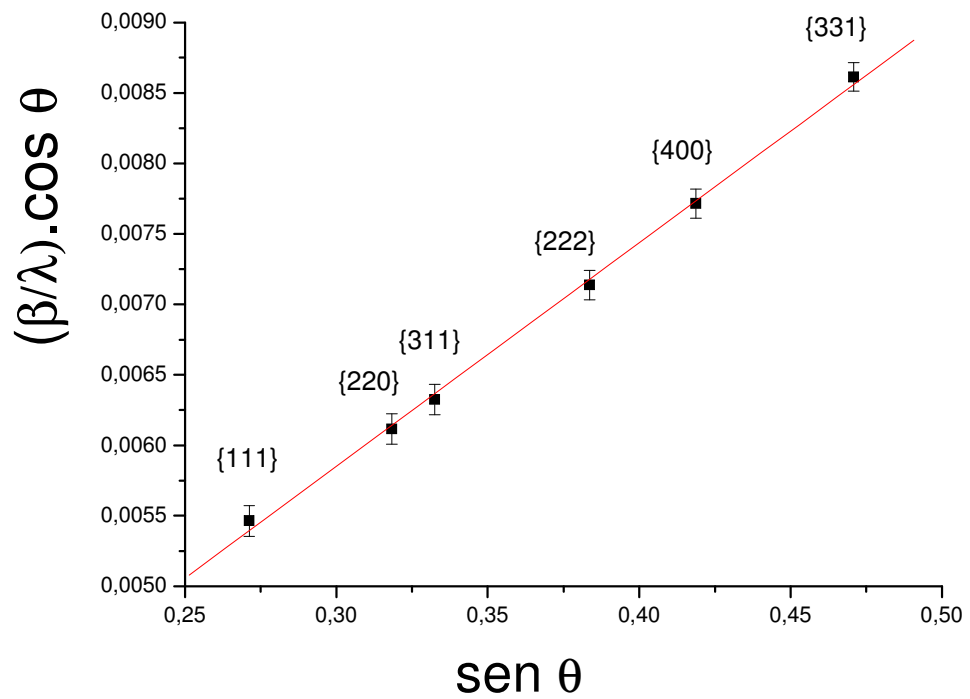
Temperatura (°C)	Tamanho da Partícula (nanometros - nm)						média
	Família de Planos Cristalográficos (hkl)						
	{111}	{022}	{113}	{222}	{004}	{133}	
<b>1000</b>	42(1)	40(1)	39(1)	39(1)	38(1)	37 (1)	39(1)
<b>900</b>	27,3(1)	28,3(1)	29,0(1)	28,9(1)	28,4(1)	27,3(1)	28,2(1)
<b>800</b>	11,6(3)	18,3(2)	16,3(2)	15,8(2)	14,0(2)	13,0(1)	14,8(2)
<b>700</b>	9,0(1)	7,6(1)	7,7(1)	7,8(1)	8,1(1)	8,4(1)	8,1(1)
<b>600</b>	8,2(1)	9,3(1)	8,7(1)	8,6(1)	8,3(1)	8,2(1)	8,5(1)
<b>500</b>	Formação de NiO						

Na tabela 7.25 encontram-se os tamanhos das partículas da série 6 obtidas pelo gráfico do Williamsom-Hall (figura 7.12).

**Tabela 7.25** Tamanhos das partículas por Williamsom-Hall.

Temperatura (°C)	Tamanho da Partícula(nm)
<b>1000</b>	43
<b>900</b>	35
<b>800</b>	17
<b>700</b>	5
<b>600</b>	8
<b>500</b>	Não houve formação de NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

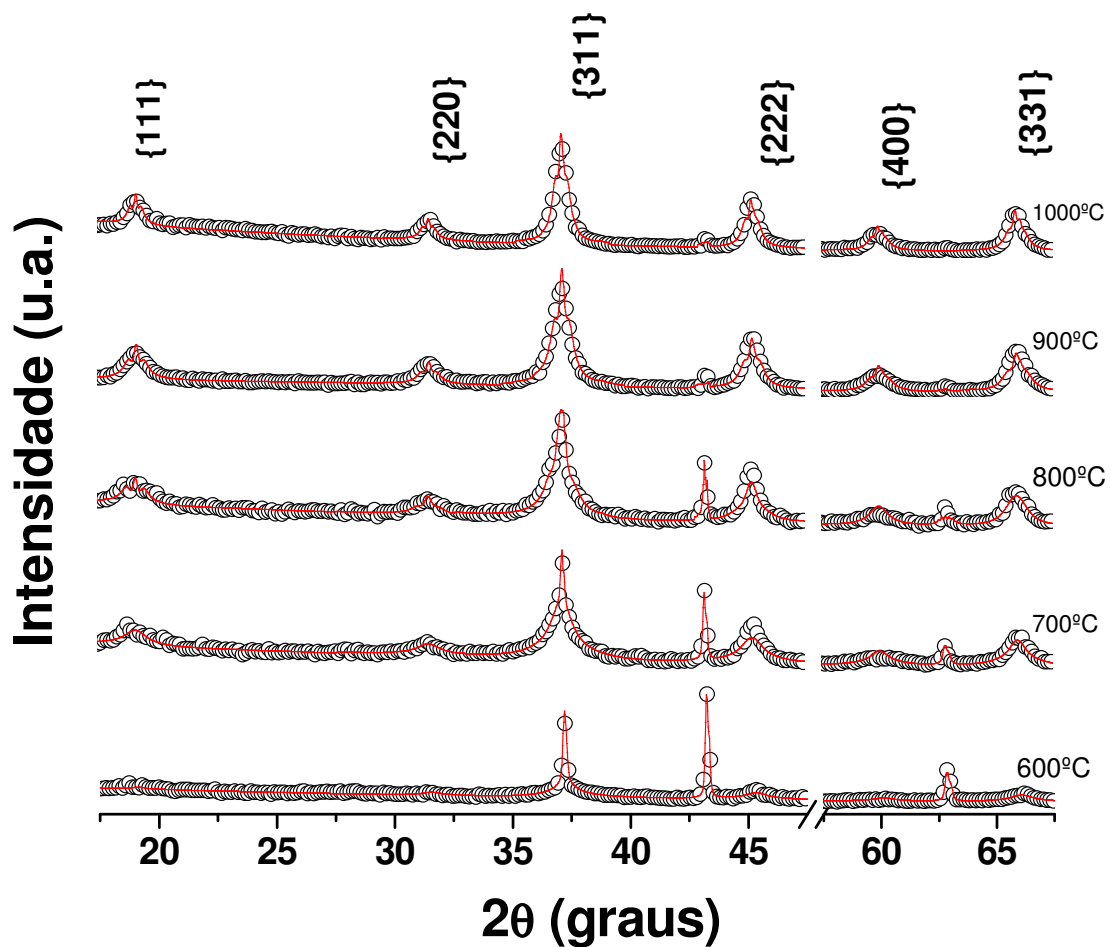
Comparando as tabelas 7.24 e 7.25 visualiza-se uma coerência no resultado com uma pequena diferença nos valores individuais.



**Figura 7.13** Gráfico Williamson-Hall para a amostra sinterizada em 800°C.

### 7.2.6.3 Influência da Quantidade de Gelatina na Formação do $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

A figura 7.14 ratifica a afirmação que a redução de gelatina favorece a permanência da fase de NiO mesmo nas temperaturas mais elevadas.



**Figura 7.14:** Difratogramas e os Refinamentos pelo método Rietveld da série 6, curva em vermelho é o ajuste de intensidade fornecido pelo programa DBWS-9807, círculos em preto são pontos experimentais da intensidade da amostra calcinada.

#### 7.2.6.4 Influência da Quantidade de Gelatina na Microdeformação

**Tabela 7.26** Microdeformação das partículas por Williamsom-Hall.

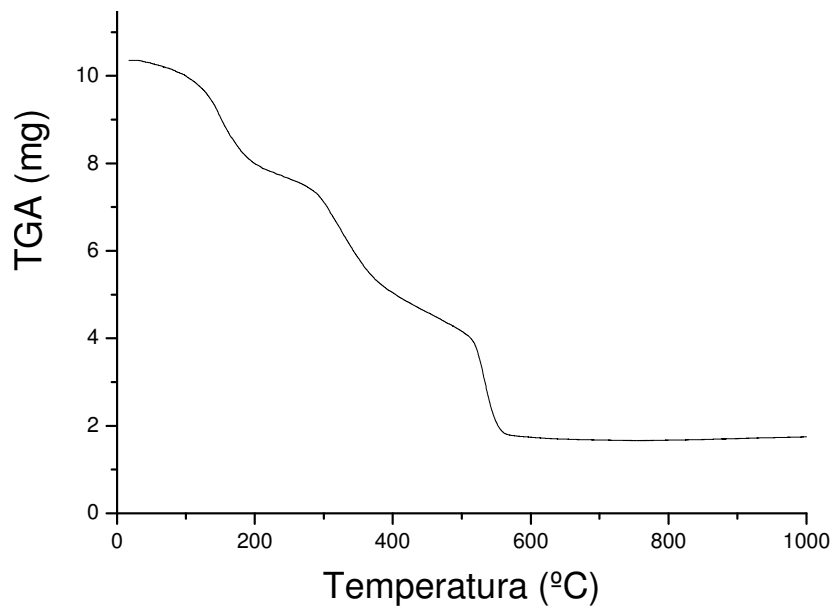
Temperatura (°C)	Microdeformação (%)
1000	0,053
900	0,088
800	0,061
700	-0,656
600	0,007
500	Não houve $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

Comparando os dados encontrados nas tabelas 7.25 e 7.26 ratifica o que já foi bastante abordado nos casos anteriores, menores tamanhos de partículas (700°C, 600°C) têm maior influência na microdeformação e para partículas bem maiores (1000° e 900°C) essa influência é reduzida.

### 7.3 Análises Térmicas

#### 7.3.1 Análise de TGA

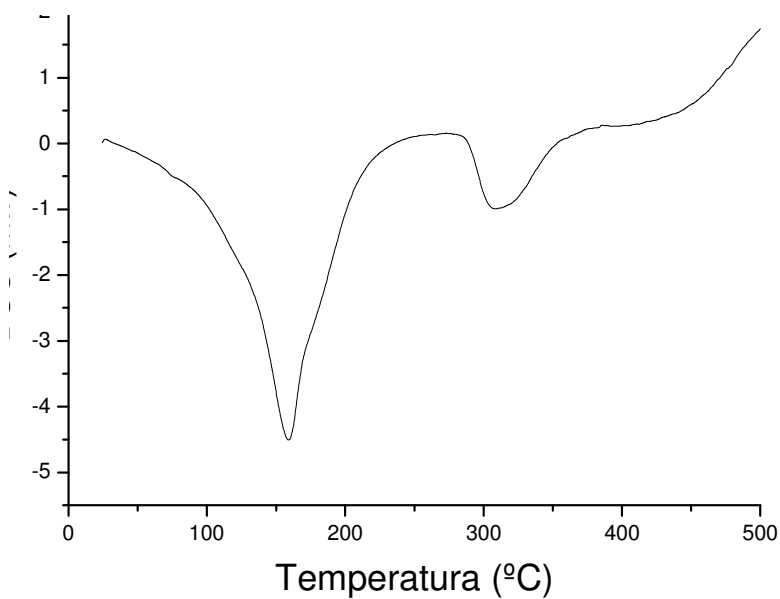
A figura 7.15 apresenta a análise termo-gravimétrica de uma amostra em pó da composição 1, esse material foi analisado até 1000°C para observar a estabilidade da estrutura espinélio e confirmar sua temperatura de obtenção. Observando a figura 7.15 nota-se que as perdas de massa (curvas endotérmicas) decorrentes da decomposição de matéria orgânica ocorrem no intervalo de 100°C a 600°C, sendo exatamente em 600°C a temperatura de estabilidade do material, o que confirma a ocorrência do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  a partir de 600°C, conforme constatado anteriormente. As perdas perceptíveis encontram-se entre 100°C e 200°C, 300°C e 400°C e a mais intensa entre 500°C e 600°C.



**Figura 7.15** Análise termo-gravimetrica do pó da composição 1.

### 7.3.2 Análise de DSC

Da figura 7.16 percebe-se duas variações endotérmicas consideráveis de energia, em aproximadamente 160°C e entre 300°C e 350°C.



**Figura 7.16** Análise DSC do pó da composição 1.

#### 7.4 Análise de B.E.T

Algumas amostras foram submetidas à análise de B.E.T como forma de determinar a área superficial do material, como já foi citado, uma boa área superficial é um parâmetro essencial para aplicação do material como catalisador.

Analisando os resultados das amostras de 700°C e de 1000°C da série 1 com cloreto e da série 3 com nitrato (tabela 7.27). Observa-se que as amostras calcinadas em temperaturas mais elevadas apresentam menores áreas superficiais, o que é ratificado pelo maior tamanho das partículas encontrado nas temperaturas mais elevadas, contudo, todos esses valores de B.E.T são elevados se comparados com os valores que seriam obtidos aplicando o método convencional. É importante notar que a maior área superficial foi obtida nas amostras que usam cloreto de alumínio como sal.

**Tabela 7.27** Análises de B.E.T.

<b>Amostra / temperatura (°C)</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
Série 1 – 1000°C	58,6
Série 1 – 700°C	119,4
Série 3 – 1000°C	52,8
Série 3 – 700°C	75,2

## 8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Da pesquisa foram constatadas:

A técnica aplicada, o método sol-gel protéico, foi usada com bastante sucesso para obtenção do aluminato de níquel espinel em geral para temperaturas acima de 700°C, onde as concentrações de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  são sempre superiores a 80% em massa.

Com base nas tabelas 7.4; 7.8; 7.12; 7.16; 7.20; 7.24 pode-se notar uma boa homogeneidade nos tamanhos das partículas para os planos cristalográficos estudados em cada tempo da série 5 ou nas temperaturas de cada uma das demais séries.

O processo de produção do estado de “puff” não foi obtido, com isso os resultados mostrados na série 2 quando comparada com a série 1 e na série 4 quando comparada com a série 3 não apresentaram redução no tamanho da partícula.

O uso do sal de nitrato de alumínio favoreceu a formação da fase de NiO mesmo nas temperaturas mais elevadas, o que resultou em uma menor concentração de fases do aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), o que nos leva a sugerir o uso apenas do sal de cloreto de alumínio quando o objetivo for a obtenção apenas do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Ficou evidenciado que pela análise da série 5, tempos mais longos de Calcinação (por exemplo, 12h) favorecem a ocorrência da fase do NiO, entretanto temperaturas maiores minimizam essa ocorrência, logo pode-se sugerir para trabalhos futuros escolher menores tempos de calcinação mas com temperaturas suficientemente elevadas (800°C, 900°C).

A redução de gelatina não se mostrou interessante nessa pesquisa, pois favoreceu a formação da fase do NiO mesmo nas temperaturas mais elevadas, logo para obtenção da fase do aluminato de níquel a redução de gelatina não é recomendada.

O uso da relação Ni/Al de 1:4 reduziu os parâmetros de rede da célula o que implicou em uma contração na estrutura cristalina, segundo AREÁN *et al.* (2000), se

essa relação for de 1:8 essa contração será ainda maior, o que seria uma sugestão para investigação posterior usando método sol-gel protéico.

A calcinação em temperaturas mais elevadas proporcionaram menores áreas superficiais, o que é interessante para aplicação em catálise, mas devemos considerar que todos os valores de B.E.T obtidos pelo processo sol-gel convencional são superiores aos valores obtidos usando o método sol-gel convencional.

Pelos resultados que constam nas tabelas de microdeformação ficou evidenciado que quanto menor o tamanho da partícula maior a influência da microdeformação.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMSTRONG, F.B. **Biochemistry**. 2<sup>a</sup> ed. , Oxford University Press, 1983.

AREÁN, C.O.; MENTRUIT, M.P.; LÓPEZ, A.J.L.; PARRA, J.B. **High surface area nickel aluminate spinels prepared by a sol-gel method**. Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, Spain, 2000.

AZÁROFF, L.V.; BUERGER, M.J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**. McGraw-Hill, 1958.

AZÁROFF, L.V. **Elements of X-ray Crystallography**. McGraw-Hill, 1968.

BARTH, T.F.W.; POSNJAK, E. The Spinel Structure: Example of Variate Atoms Equipoints, **Journal of the Washington Academy of Sciences**, v. 21, p. 255 , 1931.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial. **Cerâmica Industrial**, 3 (4-6) Julho/Dezembro, 1998.

**BOSCH, E.; GIELENS, C.** Gelatin degradation at elevated temperature. **Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium 2003.**

BRANDEN, C.; TOOZE, J. **Introduction to Protein Structure**, Garland Publishing, New York, p.1-9, 1991.

BRINKER, J.C.; SCHERER, G. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1989.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments & Methods**, v. 3, n. 4, p.223-228, 1958.

CHO, W.S.; KAKIHANA, M. Crystallization of ceramic pigment  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nanocrystals from Co-Al metal organic precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 287, n. 1/2, p. 87-90, 1999.

COMCIENCIA<sup>®</sup>: Nanobiotecnologia e Saúde. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano15.htm>>. Acesso em: 04/05/2005.

COMCIENCIA<sup>®</sup>: Vantagens e riscos da nanotecnologia ao meio ambiente. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>> Acesso em: 04/05/2005.

CONN, E.E.; STUMPF, P.K. **Introdução à bioquímica**. São Paulo, Edgard Blücher, 1980.

CORMACK, A.N.; LEWIS, G.V.; PARKER, S.C.; CATLOW, C.R.A. On the cation distribution of spinels. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v 49, n.1, p. 53-57,1988.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**, Addison-Wesley, 1959.

DISLICH, H. New routes to multicomponent oxide glasses. **Angewandte Chemie-International Edition** v.10, n. 6, p. 363, 1971.

EBELMEN, M. **Ann. Chemie Phys.** v .16, p. 129, 1846.

FEYNMAN, R. **Há mais espaços lá embaixo**. Caltech's Engineering and Science, 1960.

FLORY, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**. Cornell University Press: Ithaca NY, Chapter IX, 1953.

GAMA, L.; RIBEIRO, M.A.; OLIVEIRA, J.B.L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; LIRA, H.L, COSTA, A.C.F.M. **Síntese do pigmento cerâmico NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método dos precursores poliméricos**. Ptech 2003.

GELITA<sup>®</sup>: **The gelatine group**. Disponível em <[www.gelita.com](http://www.gelita.com)>, Acesso em: 13/set/2004.

GEFFEKEN, W.; BERGER, E. German Patent 736411 (May 6, 1939).

GRAHAM, T. On the Properties of Silicic Acid and Other Analogous Colloidal Substances, **Journal Chem. Soc. London**, v.17, p. 318-27,1864.

HUANG, K.; PENG, B.; CHEN, Z.; HUANG, P. Preparation, structure and electrochemical properties of spinel Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> Cathode material for lithium ion batteries. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 62, p. 177, 2000.

ICSD for WWW: **Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <<http://www.xtal.iqfr.csic.es/dif/icsd>>. Acesso em: 23/11/2004.

ILER, R.K. **The Chemistry of Sol-Gel Science**. Wiley, New York,1979.

JEEVANANDAM, P.; KOLTYPIN, Y.; GEDANKEN, A. Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method. **Materials Science Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v.90, n.1/2, p. 125-132, 2002.

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

KAKIHANA, M. "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.

KUSTOVA, G.N.; BURGINA, E.B.; VOLKOVA, G.G.; YURIEVA, T.M.; PLYASOVA, L.M. IR spectroscopic investigation of cation distribution in Zn-Co oxide catalysts with spinel type structure. **Journal of Molecular Catalysis A-Chemical**, v.158, n. 1, p. 293-296, 2000.

KHATTAK, C.P.; COX, D.E. Profile analysis of x-ray powder diffractometer data-structural refinement of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ . **Journal of Applied Crystallography**, v.10, p. 405-411, 1977.

$\text{LaB}_6$  **Certificate of Analysis. Standard Reference Material 660** National Institute of Standards & Technology, 1989.

LEHNINGER, A.L. **Princípios de bioquímica**. SP SARVIER, 1986.

LEVENE, L.; THOMAS, I.M. U.S. Patent 3,640,093, 1972.

LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

LIEBERTHAL, M.; KAPLAN, W.D. Processing and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites reinforced with sub-micron Ni and  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 302, n.1, p. 83-91, 2001.

LIVAGE, J.; SANCHEZ, C.; HENRY, M.; DOEUFF, S. The chemistry of the sol-gel Process. **Solid State Ionics**, v. 32-33, p. 633-638, 1989.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. **Powder Surface Area and Porosity**. Chapman & Hall, 1991.

MACÊDO, M.A.; SASAKI, J.M. **Processo de fabricação de pós nanoparticulados** – patente requerida nº PI0203876-5/BR, (2002).

MACÊDO, M.A. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel para dispositivos eletrocrômicos**. Tese de Doutorado. Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994, Apêndice A.

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

MACKIE, P.E.; YOUNG, R.A. Profile-fitting-structure-refinement applied with X-ray powder data. **Acta Crystallographica**, v. 31, p. S198-S198, 1975.

MACKENZIE, J.D. Applications of the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.100, n.1-3, p. 162-168, 1988.

MAIA, A.O.G. **Calcinação de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MALMROS, G.; THOMAS, J.O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, p. 7-11, 1977.

MEDEIROS, A.M.L.; MIRANDA, M.A.R.; MENEZES, A.S.; JARDIM, P.M.; SILVA, L.R.D.; GOUVEIA, S.T.; SASAKI, J.M. Synthesis and characterization of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

nanoparticles obtained by gelatin. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 20-21, p. 399-406, 2004.

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

MENEZES, J.C.A. **Filmes finos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  via processo sol-gel protéico**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2004.

MOSHOPOULU, E.G. Superconductivity in the compound  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . **Journal Am. Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3317, 1999.

OLIVEIRA, V.G. **Preparação, caracterização e propriedades luminescentes do titanato de lítio e zinco dopado com níquel**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química da UFRN, Natal, 2003.

PAIVA-SANTOS, C.O. **Aplicações do Método Rietveld**. Instituto de Química da UNESP, 2001.

PECHINI, M.P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, United States Patent Office –3,330,697. July 11, 1967

PEELAMEDU, R.D.; ROY, R.; AGRAWAL, D.K. Microwave-induced reaction sintering of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . **Materials Research Institute - Pennsylvania State University, 2001**.

GAMA L., RIBEIRO M. A., OLIVEIRA J. B. L., KIMINAMI R. H. G. A, LIRA H. L., COSTA A. C. F. M., **Síntese do pigmento cerâmico NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método dos precursores poliméricos**, PTech 2003.

RIBEIRO, M.A.; COSTA, A.C.F.M.; LIRA, H.L.; OLIVEIRA, J.B.L.; KIMINAMI, R.H.; GAMA, G.A.L. **Preparation and Characterization of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powder by the Pechini and Combustion Methods**. Ptech 2003.

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

ROY, D.M. Gel Route to Homogeneous Glass Preparation, **Journal of American Ceram. Soc.** v. 52, p. 344, 1969.

SOL-GEL CHEMYSTRY: Disponível em:  
<<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>>. Acesso em: 15/10/2004.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; LANGFORD, C.H. **Inorganic Chemistry**. 2<sup>nd</sup> edition, Oxford, p. 762-765,1994.

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

STEPHENS, P.W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.

TABELA PERIÓDICA: Disponível em:  
<<http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/ni.htm>> - Acesso em: 15/junho/2005.

TABELA PERIÓDICA: Disponível em:  
<<http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br/al.htm>> - Acesso em: 25/abril/2005.

VAN HOLDE, K.E.; JOHSON, W.C.; HO, P.S. **Principles of Physical Biochemistry**. Prentice-hall, New Jersey, 1998, 28-51p.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência dos materiais**. Ed. Edgard Blücher, 85p, 1998.

WILES, D.B.; YOUNG, R.A. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, p. 149-151, 1981.

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

YAMANE, M.; ASO, S.; OKANO, S.; SAKAINO, T. Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel. **Journal of Materials Science**, v.14, p. 607-611, 1979.

YOLDAS, B.E. Alumina sol preparation from alkoxides. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 54, n. 3, p. 289-290, 1975.

YONG, S.H.; JIAN, B.L.; XIAO, S.N.; BO, C. Effect of Preparation Temperature on the Lattice Parameter of Nickel Aluminate Spinel. **Journal of the American Ceramic Society** v. 87, n. 7, p. 1347-1349, 2004.

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

YOUNG, R.A. **The Rietveld Method**. Oxford science publications, 1993.



YOUNG, R.A.; LARSON, A.C.; PAIVA-SANTOS, C.O. **Program DBWS-9807A – Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns**, User's Guide, 2000.