

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

CRISTIAN DE SOUZA PINTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA  
DE FERRITAS DO TIPO  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  (M = Co, Cu, Ba e X = 0,0;  
0,2) OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2016

CRISTIAN DE SOUZA PINTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA  
DE FERRITAS DO TIPO  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  (M = Co, Cu, Ba e X = 0,0;  
0,2) OBTIDAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Pato Branco – como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elídia A. Vetter Ferri

Co-orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Liliam Cristina Angelo

PATO BRANCO

2016

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

O trabalho de diplomação intitulado “Síntese e caracterização da estrutura cristalina de ferritas do tipo  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  (M = Co, Cu, Ba e X = 0,0; 0,2) obtidas pelo método de co-precipitação” foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 15.1.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

Elídia A. Vetter Ferri

Cristiane Regina Budziak Parabocz

Antonio Guilherme Basso Pereira

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente quero ser imensamente grato a Profa. Dra. Elídia A. Vetter Ferri por todos estes anos de orientação em iniciações científicas, neste trabalho e em demais outros projetos que fizemos juntos, por me proporcionar a oportunidade de trabalhar a seu lado, e de mostrar-me este fascinante ramo da química de materiais a qual me apaixonei, e que pretendo seguir pesquisando durante minha carreira profissional. A Profa. Dra. Liliam C. Angelo pela orientação neste projeto e grande ajuda, além dos momentos de descontração. E ao Professor Dr. André Vitor Chaves de Andrade (UEPG) pela grande ajuda nos refinamentos Rietveld das amostras do presente trabalho.

Agradeço a todos os professores que me apoiaram e me conduziram durante minha jornada acadêmica, pessoas as quais certamente lembrarei durante toda a minha vida, não apenas como os profissionais que foram, mas como amigos que sempre me apoiaram e aconselharam nesta etapa do meu crescimento pessoal.

Agradeço aos estagiários e responsáveis pelo laboratório n002, e a Central de Análises pela ajuda nos experimentos e análises para construção do presente trabalho.

Quero ser grato a todos os meus amigos e colegas que me apoiaram e auxiliaram das diversas formas durante todos estes anos e pela amizade proporcionada durante esta fase de minha vida.

E finalmente agradeço a minha família, meu Pai Silvério, minha Mãe Neide e minhas irmãs Adriane e Tatiane, por todo o apoio e confiança em mim depositados, e que me ajudarem a nunca perder o foco, a garra e a esperança para seguir em frente, o meu muito obrigado e quero dizer que os amo do fundo do meu coração.

*“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer. ”*

*- Albert Einstein*

## RESUMO

PINTO, Cristian de Souza. Síntese e caracterização da estrutura cristalina de ferritas do tipo  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $M = Co, Cu, Ba$  e  $X = 0,0; 0,2$ ) obtidas pelo método de co-precipitação. 2016. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

O presente estudo teve como objetivo a síntese de nano ferritas do tipo  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $M = Co, Cu$  e  $Ba$  e  $x = 0,0$  e  $0,2$ ) mediante uma rota sintética de co-precipitação, e estudo dos materiais obtidos por Difratomia de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e refinamento estrutural das fases obtidas pelo Método de Rietveld. Análises de DRX dos materiais sintetizados mostraram a obtenção de fase espinélio para todas as amostras e de fases secundárias  $CuFeO_2$  e  $BaCO_3$  nas amostras contendo cobre e bário respectivamente. Imagens obtidas por MEV mostraram aglomeração de partículas, policristalinidade e dimensões nano e micro para todas as amostras. O Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld dos espinélios e fases secundárias obtidas mostraram dimensões de cela  $a = b = c$  para os espinélios, indicando um sistema cúbico, e  $a = b \neq c$  para a fase hexagonal  $CuFeO_2$  e  $a \neq b \neq c$  para a fase ortorrômbica  $BaCO_3$ , indicando concordância para todos os sistemas cristalinos. As diferenças nos parâmetros de cela observados para os espinélios pode ser justificada pela diferença de raios iônicos do  $Mn^{2+}$  e  $Co^{2+}$  no caso da ferrita com adição de cobalto, e a falta de íons para o espinélio não estequiométrico obtido na amostra com adição de bário. Para a amostra contendo cobre se observou um aumento nos parâmetros de cela, fato este pode ser associado a efeitos distorcivos Jahn-Teller associados ao  $Cu^{2+}$ , os quais ainda refletem em um maior valor no parâmetro de estresse de rede no espinélio da amostra, quando comparado com as demais devido a ocupação dos sítios octaédricos pelo cobre. Assim como observado na literatura, diminuições nos parâmetros de cela dos espinélios refletem em um deslocamento nas posições dos picos de difração para a direita e um aumento nos parâmetros de cela refletem em um deslocamento para a esquerda em relação aos picos de difração do espinélio da ferrita pura ( $x = 0,0$ ) no valor de  $2\theta$ . Os valores de tamanho de cristalito obtidos pelo refinamento estrutural mostraram que as partículas de todos os materiais possuem dimensões nano, e que as observadas por MEV com dimensões micro são na verdade aglomerados de nanopartículas.

Palavras chave: Co-precipitação, Ferritas, Espinélio, Refinamento Estrutural Rietveld.

## ABSTRACT

PINTO, Cristian de Souza. Synthesis and characterization of the crystal structure of nano ferrite type  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $M = Co, Cu, Ba$  and  $x = 0,0; 0,2$ ) obtained by coprecipitation method. 2016. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

This study aimed to the synthesis of nano ferrites type  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $M = Co, Cu$  e  $Ba$  e  $x = 0,0$  e  $0,2$ ) by a synthetic route of co-precipitation, and study of the materials obtained by Diffraction X-ray (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and structural refinement of the phases obtained by the Rietveld method. XRD analysis of the synthesized material showed the spinel phase to obtain all samples and secondary phases  $CuFeO_2$  and  $BaCO_3$  in the samples containing copper and barium respectively. Images obtained by SEM showed agglomeration of particles, poly crystallinity and nano and micro dimensions for all samples. The structural refinement by the Rietveld method of spinels and obtained secondary phases showed cell dimensions  $a = b = c$  for the spinels, indicating a cubic system, and  $a = b \neq c$  to the hexagonal phase  $CuFeO_2$  and  $a \neq b \neq c$  for orthorhombic phase  $BaCO_3$ , indicating agreement to all crystalline systems. Differences in cell parameters observed for spinel can be justified by the difference of ionic radii of  $Mn^{2+}$  and  $Co^{2+}$  in the case of ferrite with addition of cobalt, and lack of ions in the spinel non stoichiometric obtained in the sample with barium. For the sample containing copper was observed an increase in cell parameters, a fact can be associated with Jahn-Teller distorting effects with  $Cu^{2+}$ , which still reflect on a larger value in the network stress parameter in the spinel sample when compared with the other due to occupation of octahedral sites by copper. As observed in the literature, decreases in the spinel cell parameters reflected in a shift in the positions of the diffraction peaks to the right and an increase in cell parameters reflected in a shift to the left with respect to diffraction peaks of the spinel ferrite pure ( $x = 0.0$ ) in the value of  $2\theta$ . The crystallite size values obtained by structural refinement showed that the particles all materials have nano dimensions and observed by SEM with micro dimensions are actually agglomerates of nanoparticles.

Keywords: Co-precipitation, Ferrites, Spinel, Structural Refinement Rietveld.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de síntese das ferritas pura e com substituição.....	21
Figura 2 – Materiais obtidos após serem secos em estufa na temperatura de 80 °C.....	23
Figura 3 – Resultado de DRX das amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba.....	24
Figura 4 - DRX das amostras MFO, MFO-Co e ao lado estrutura do Espinélio.....	25
Figura 5 - DRX das amostras MFO e MFO-Cu com identificação dos picos correspondentes à fase $\text{CuFeO}_2$ na amostra MFO-Cu.....	26
Figura 6 - Estrutura delafossita para o composto $\text{CuAlO}_2$ .....	27
Figura 7 - DRX das amostras MFO e MFO-Ba com identificação dos picos referentes a fase $\text{BaCO}_3$ na amostra contendo Ba.....	28
Figura 8 - Imagens de MEV obtidas da amostra MFO, nas ampliações de a) 3000x, b) 3000x, c) 4000 x, e d) 7000x.....	29
Figura 9 - Imagens de MEV obtidas da amostra MFO-Co, nas ampliações de a) 3000x, b) 3000x, c) 7000 x, e d) 7000x.....	30
Figura 10 - Imagens de MEV obtidas da amostra MFO-Cu, nas ampliações de a) 3000x, b) 3000x, c) 4000 x, e d) 7000x.....	30
Figura 11 - Imagens de MEV obtidas da amostra MFO-Ba, nas ampliações de a) 3000x, b) 4000x, c) 7000x, e d) 7000x.....	31
Figura 12 - MEV das amostras (a) MFO e (b) MFO-Ba com destaque para regiões contendo nanopartículas.....	32
Figura 13 - Difrátogramas das amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba com refinamento estrutural Rietveld.....	34
Figura 14 - Discrepância nos valores de Volume de cela para os espinélios sintetizados nas amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba.....	36
Figura 15 - Difrátogramas das amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba com destaque para as regiões dos picos referentes aos planos de difração (220) e (311) dos espinélios.....	37
Figura 16 - Discrepância nos valores de Estresse de Rede para os espinélios sintetizados nas amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba, e para as fases CFO e BCO.....	38



Figura 17 - Discrepância nos valores de Tamanho de Cristalito para os espinélios sintetizados EMFO, EMFO-Co, EMFO-Cu e EMFO-Ba, e para as fases secundárias CFO e BCO.....39

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras e fases sintetizadas no presente trabalho.....	23
Tabela 2 - Parâmetros estruturais obtidos do refinamento estrutural Rietveld.....	35

## LISTA DE ABREVIATURAS

DRX	Difratometria de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BET	Análise de área superficial por adsorção de nitrogênio
PDXL	<i>Integrated X-ray powder diffraction software</i>
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
MAUD	<i>Materials Analysis Using Diffraction</i>
Rp	Fator de Perfil ou Fator de Precisão
Rwp	Fator de Perfil Ponderado ou Fator de Precisão Ponderado
ER	Estresse de Rede
VC	Volume de Cela
TC	Tamanho de Cristalito

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	12
2.1 Objetivos Gerais.....	12
2.2 Objetivos Específicos.....	12
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	13
3.1 Histórico.....	13
3.2 Obtenção.....	13
3.3 Aplicações.....	14
3.4 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	16
3.5 Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld em ferritas e materiais férricos.....	17
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	19
4.1 Síntese e preparo das amostras $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ (M = Co, Cu, Ba e X = 0,0 e 0,2).....	19
4.2 Caracterização dos materiais obtidos.....	21
4.2.1 Difractometria de Raios X.....	21
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
4.2.3 Análise Estrutural e Refinamento Rietveld.....	22
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	23
5.1 Materiais obtidos.....	23
5.2 Difractometria de Raios X.....	24
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
5.4 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	33
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	41
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	42
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	43

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais funcionais é alvo de pesquisas por todo o globo, visando a obtenção de novos materiais que devido as suas características e propriedades se destacam em alguma aplicação importante ou inovadora.

Os materiais contendo ferro atraem a atenção de pesquisadores muitas vezes devido a suas propriedades magnéticas, os quais podem ser aplicados muitas vezes em dispositivos eletrônicos ou até mesmo na área da medicina em análises de ressonância magnética nuclear, devido a resposta dada por estes materiais a um campo magnético aplicado e a baixa toxicidade dos mesmos dependendo da dose aplicada e do tipo da ferrita (AHAMED et al., 2011). Estes materiais também mostram notável capacidade como adsorventes de íons metálicos, e até mesmo como catalisadores (HOU et al., 2010; FANG et al., 2015).

Mesmo com os diversos avanços científicos da era atual a busca pelo desenvolvimento tecnológico é grande, a necessidade do desenvolvimento de materiais de baixo custo e de elevado desempenho funcional apenas cresce, o que torna a pesquisa envolvendo esta área de elevada importância para o desenvolvimento da humanidade.

Sabe-se que os materiais possuem uma infinidade de estruturas químicas diferenciadas, e o conhecimento destas estruturas e de suas características se torna fundamental para o entendimento dos fenômenos envolvendo materiais de diversos tipos. Uma das técnicas que possibilita a obtenção de uma gama de informações detalhadas sobre a estrutura de materiais cristalinos é o refinamento estrutural Rietveld, o qual se utiliza dos dados obtidos de Difractometria de Raios X ou de Nêutrons para se extrair tais informações estruturais (RIETVELD, 1969; PAIVA SANTOS, 2009).

A proposta do presente trabalho está situada na síntese da ferrita de manganês  $MnFe_2O_4$  e de outras três variações deste material na forma  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  em que  $M = Co, Cu, Ba$  e  $X = 0,2$ , utilizando uma rota sintética de co-precipitação, seguida de posterior avaliação dos efeitos destas substituições na estrutura cristalina do material mediante Difractometria de Raios X (DRX) e refinamento estrutural pelo Método de Rietveld, e ainda, informações do tamanho das partículas dos materiais obtidos por meio de refinamento estrutural e Microscopia Eletrônica de Varredura.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Sintetizar e caracterizar ferritas do tipo  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  em que  $M = Co, Cu, Ba$  e  $X = 0,0$  e  $0,2$ , pelo método de co-precipitação.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar ferritas do tipo  $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $M = Co, Cu, Ba$  e  $X = 0,0; 0,2$ ) utilizando uma rota sintética de co-precipitação;
- Caracterizar as fases dos materiais obtidos por intermédio de Difractometria de Raios X;
- Avaliar a morfologia e grau de aglomeração dos materiais sintetizados utilizando-se de Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Avaliar os efeitos na estrutura cristalina das ferritas obtidas pela substituição do manganês pelos metais cobalto, cobre e bário, por meio de refinamento estrutural pelo Método de Rietveld;

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Histórico

A primeira tentativa de síntese de um material fluido magnético (sistema coloidal de partículas magnéticas dispersas em um meio portador) é datada de 1779 e atribuída a Wilson (BONI et al., 2008). Este sistema era composto de partículas micrométricas de ferro dispersas em água obtidas por um método de moagem prolongada de blocos sólidos, porém, devido ao tamanho das partículas e a baixa estabilidade química (oxidação do ferro), este fluido não era considerado um colóide estável.

O primeiro método de obtenção de um ferrofluido propriamente dito surgiu nos anos 60 quando Rosensweig desenvolve um método chamado “*top-down*” (YANG et al., 2004) e, neste método, partículas na ordem de 10 nm de material magnético, moído por um período de alguns dias, são obtidas através de centrifugação, com agentes surfactantes e um solvente compatível, e em seguida dispersos em um meio portador, geralmente um gel não-polar que pode ser algum óleo ou solvente orgânico.

Ao final dos anos 70, surge outro método de síntese de ferrofluidos, o método “*bottom-up*” desenvolvido por Massart (CARTA et al. 2009). Este método consiste na síntese por condensação química de íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em meio alcalino, desenvolvido inicialmente para finas partículas de magnetita.

Em 1989, Tourinho et al. conseguiram sintetizar outras ferritas como a Ferrita de Cobalto e a Ferrita de Manganês ( $CoFe_2O_4$  e  $MnFe_2O_4$ ) fazendo modificações dos métodos convencionais de obtenção. E em 1996 Souza et al. conseguiram novas ferritas magnéticas com outros metais do bloco *d* como a ferrita de zinco, de níquel e de cobre ( $ZnFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ), e assim ampliando o campo de aplicações destes materiais devido as diversificadas propriedades por eles apresentadas.

#### 3.2 Obtenção

De acordo com Jacintho (2007),

“Devido ao grande número de aplicações das nanopartículas magnéticas, tornou-se interessante o desenvolvimento de novos métodos de preparação. Dentre os métodos para obtenção de nanopartículas de ferritas do tipo espinélio, podemos destacar o uso de reações sonoquímicas, de técnicas de sol-gel, de micelas reversas, de molde hospedeiro ou *template*, de procedimentos de microemulsão, de técnicas precursoras, de moagem mecânica, do método hidrotérmico e de combustão”.

Bujoreanu, Diamandescu e Brezeanu (2000) sintetizaram nanopartículas de ferrita de manganês através do método de co-precipitação e variaram a temperatura de envelhecimento das nanopartículas precipitadas entre 55-95°C. Os resultados mostraram que o aumento na temperatura de envelhecimento favorece a cristalização da fase da ferrita, diminui a aglomeração das partículas, modificando a distribuição e o tamanho destas partículas, mas não altera o caráter primordial da distribuição e que a temperatura de envelhecimento faz com que a composição da fase da ferrita sofra modificações.

Por intermédio de uma rota de síntese mecanoquímica (moagem mecânica) Lazarević et al. (2011) sintetizaram nanopartículas de ferrita de manganês, utilizando misturas de a)  $\text{Mn(OH)}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e b)  $\text{Mn(OH)}_2$  e  $\text{Fe(OH)}_3$  sólidos em um moinho de bolas planetário. A formação das estruturas espinélicas foram verificadas pela primeira vez após 12 horas e concluída após 25 horas nos casos *a* e *b*. Também apresentaram o mesmo tamanho de cristalito na ordem de 40 e 50 nm respectivamente. Com base nas análises feitas em Espectroscopia Raman, são observados cinco modos ativos de primeira ordem e todos muito próximos para os dois casos, mas há diferenças que indicam que o método mecanoquímico proporciona mudanças de fase nas ferritas desenvolvidas.

Zhen et al. (2008) sintetizaram nanobastões de ferrita de manganês, utilizando uma rota hidrotermal livre de surfactantes, com diâmetro de 25 nm e comprimento de 500 nm. Os bastões de ferrita de manganês de alta uniformidade, qualidade de cristalização e propriedades magnéticas foram obtidos por uma rota hidrotermal livre de surfactantes. O crescimento dos nanofios foi determinada como sendo seu crescimento na direção [111], e proporcionaram um aumento na magnetização de saturação deste material. A morfologia e cristalização do material são afetadas pela concentração da solução dos íons e pelo tempo de reação.

### 3.3 Aplicações



Ferrofluidos são também aplicados em diagnósticos médicos como citados inicialmente, e a toxicidade destes materiais em organismos humanos também é alvo de pesquisas. Neste contexto Ahamed et al. (2011) estudaram o estresse oxidativo induzido a apoptose (morte celular programada) por nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  em células do tipo A549 cultivadas. Células A549 são células epiteliais do pulmão humano e através deste estudo Ahamed et al. (2011) concluem que nanopartículas de ferrita de níquel podem induzir apoptose deste tipo de célula humana, ou seja, produziram citotoxicidade significativa na dose aplicada (25-100  $\mu\text{g/mL}$ ).

Na área de catálise, nanocompósitos contendo ferritas de manganês são utilizadas na degradação de corantes têxteis. Fang et al. (2015) mostram em seu trabalho ser um excelente catalisador na degradação de corante Vermelho Reativo Brilhante X-3B, utilizando absorção de micro-ondas, o nanocompósito  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiC}$ .

Uma das aplicações recentes destas ferritas é na adsorção de metais potencialmente tóxicos, os chamados “metais pesados” (termo abolido pela IUPAC) de efluentes industriais, os quais apresentam riscos tanto ao meio-ambiente como ao ser humano. As maiores responsáveis por produzir efluentes com estes contaminantes são principalmente as indústrias de pintura e tintas, baterias de chumbo, galvanoplastia, mineração e fundição (WANG, L. et al. 2010). O tratamento destes efluentes é então de extrema importância ambiental e formas para tratá-los já abrangem um grande campo de pesquisa em busca de materiais que desempenham uma alta eficiência nesse processo.

Ren et al. (2012) estudaram em seu trabalho a adsorção de íons  $\text{Pb (II)}$  e  $\text{Cu (II)}$  em soluções aquosas sobre ferrita de manganês preparada pelo método de sol-gel, investigando o efeito do pH sobre a cinética da adsorção destes metais pela ferrita. Os resultados mostraram que a remoção de  $\text{Cu (II)}$  e  $\text{Pb (II)}$  está fortemente associada ao pH, sendo um valor de pH ótimo de 6,0 e o tempo de equilíbrio de 3,0 horas. Também descrevem que o material pode ser reutilizado até cinco vezes com elevada eficiência de remoção.

Ferritas com substituição de íons também são alvos de pesquisas para desenvolvimento de novos materiais eficientes na adsorção de metais potencialmente tóxicos. Ahalya, Suriyanarayanan e Ranjithkumar (2014) obtiveram uma ferrita de manganês substituída com cobalto, da seguinte forma  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  em que  $x = 0; 0,2; 0,6; 0,4$  e  $0,8$  utilizando o método de co-precipitação em pH 11 para a síntese. Os materiais obtidos foram testados na adsorção de  $\text{Cr (VI)}$ . Os resultados mostraram que os materiais sintetizados em pH

11 possuem grande eficiência na adsorção e que, com o aumento do substituinte na amostra (de  $x = 0,2$  a  $0,6$ ), a eficiência na adsorção aumenta, enquanto que para  $x = 0,8$  diminui. O metal adsorvido pode ser desorvido e o adsorvente reutilizado.

Aijun et al. (2011) prepararam nanopartículas de ferrita de manganês por métodos de precipitação e de combustão a baixa temperatura respectivamente, e testaram os materiais obtidos como catalisadores na decomposição térmica de perclorato de amônio. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que os dois materiais tiveram bons resultados e diminuíram significativamente a temperatura de decomposição do perclorato de amônio. A ferrita obtida pelo método de combustão a baixa temperatura mostrou-se mais eficiente na atividade catalítica devido ao tamanho menor de suas partículas e conseqüentemente uma melhor performance.

Utilizando o método de sol-gel Hou et al. (2010) sintetizaram ferritas de manganês porosas. Análises de BET (Método de adsorção de nitrogênio proposto por Brunauer, Emmett, Teller) mostraram uma elevada área superficial ( $29,80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) para o material sintetizado utilizando 60 mL de clara de ovo (SPM60). A ferrita obtida também mostrou boas propriedades magnéticas a temperatura ambiente, e foi utilizada na adsorção de azul de metileno a partir de solução aquosa na concentração de  $7 \text{ mg L}^{-1}$  de corante e na razão de 0,8 g de adsorvente para cada litro de solução. Os resultados mostraram uma adsorção excelente e que o material pode ser separado (com 98% de recuperação) através de um campo magnético e reutilizado até sete vezes com elevada eficiência (96%).

### **3.4 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld**

O principal objetivo do presente trabalho foi verificar as características estruturais dos espinélios sintetizados. Assim, utilizou-se o método de Rietveld, o qual permite fazer indexação de fases cristalinas, refinamentos de célula unitária, análise quantitativa de fases, determinação de tamanho de cristal, microestrutura e orientação preferencial. As informações obtidas e mostradas neste estudo podem vir a servir como base para a avaliação do impacto da inserção dos metais substituintes ao manganês (Co, Ba e Cu) na estrutura espinélica da ferrita de manganês.

O método de Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas surgiu no ano de 1969 proposta pelo Físico holandês Hugo M. Rietveld, e proporciona mediante dados de

difração de raios X ou de nêutrons em pó, informações detalhadas sobre a estrutura atômica de materiais. Embora o método já tivesse sido proposto por Rietveld, apenas em 1989, 20 anos depois, o mesmo ganhou grande repercussão e credibilidade com a publicação do livro “*The Rietveld Method*” de Young (RIETVELD, 1969; PAIVA SANTOS, 2009).

De um modo geral, o método consiste no ajuste de modelo de parâmetros utilizados em um cálculo de padrão difração o qual se aproxime ao máximo do observado. O difratograma observado deve ser obtido por intermédio de varredura passo a passo de  $\Delta 2\theta$  constantes (passo fixo) (RIETVELD, 1969; PAIVA SANTOS, 2009). Rietveld baseou seu método de refinamento na comparação dos difratogramas de uma amostra, com as curvas simuladas com base teórica a partir de misturas hipotéticas das fases, sendo esta comparação feita ponto a ponto e as diferenças ajustada pelo método dos mínimos quadrados (SANTOS, 2013).

### **3.5 Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld em ferritas e materiais férricos**

Devido à variada aplicação das ferritas e materiais férricos, já apresentados, o conhecimento das suas características estruturais se torna importante, desta maneira o Método de Rietveld já vem sendo aplicado na caracterização estrutural destes materiais.

Silva et al. (2015), sintetizaram em seu trabalho uma ferrita do tipo mulita dopada com cromo na forma  $\text{Bi}_2(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_4\text{O}_9$  com  $x = 0,1$ , utilizando pela primeira vez uma rota térmica/mecanoquímica combinada, e por intermédio de Difratomia de Raios X e refinamento estrutural Rietveld mostraram que, a presença de cátions  $\text{Cr}^{3+}$  ocasionam uma distorção local nos poliedros da estrutura ortorrômbica do material.

Para explicar a diferença nos parâmetros de cela em ferritas do tipo  $\text{A}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{A} = \text{Zn}, \text{Mg}$  e  $x = 0,0; 0,5$ ) sintetizadas em seu trabalho, Varshney D., Verma K., Kumar A., (2011) se basearam nos raios iônicos dos íons metálicos envolvidos na substituição na rede cristalina dos espinélios obtidos, mostrando que a similaridade de raios iônicos entre o  $\text{Co}^{2+}$  e o  $\text{Zn}^{2+}$  refletiram em uma similaridade dos parâmetros de rede dos espinélios obtidos, e que a maior diferença entre o  $\text{Co}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  também refletiu em uma maior diferença dos parâmetros.

Pandit et al. (2014), reportam que o aumento no valor da substituição do  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  em ferritas do tipo  $\text{CoAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ ) provoca uma diminuição nos parâmetros de rede dos materiais, obtidos por refinamento Rietveld, e também associam esta diminuição com o menor valor do raio iônico do  $\text{Al}^{3+}$  em relação ao  $\text{Fe}^{3+}$ , os autores ainda mostram que ocorre um deslocamento para a direita do pico referente ao plano (311) de difração devido a este aumento no teor de  $\text{Al}^{3+}$  na rede do espinélio.

Rangi et al. (2016), também observam em seu trabalho que a substituição de íons em material multi ferrítico do tipo  $\text{Bi}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0; 0,1; \text{ e } 0,2$ ) provocam uma diminuição nos parâmetros de rede do material e um conseqüente deslocamento dos picos de difração para a direita com o aumento no valor de  $x$ , ou seja, a troca de um íon por outro com raio iônico menor, leva a uma diminuição dos parâmetros de rede e um conseqüente deslocamento para a direita dos picos de difração.

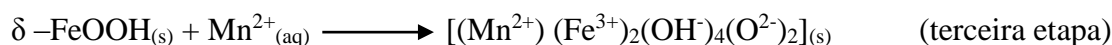
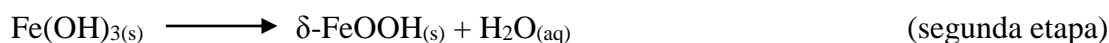
## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Síntese e preparo das amostras $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ( $M = Co, Cu, Ba$ e $X = 0,0; 0,2$ ).

A metodologia utilizada na síntese das partículas de ferrita de manganês, pura e com substituição de 20% do manganês, foi a de co-precipitação, metodologia empregada por Aijun et al. (2011), para síntese de nanopartículas de ferrita de manganês pura.

Inicialmente, para a síntese do material puro ( $X = 0,0$ ), preparou-se 200 mL de uma solução mista de cloreto de ferro (III) hexahidratado e cloreto de manganês (II) trihidratado, nas concentrações de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de ferro (III) e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de manganês (II) estabelecendo-se uma proporção molar de 2:1 Fe:Mn, a mesma do material final desejado ( $MnFe_2O_4$ ). A solução foi levada a chapa agitadora com aquecimento para que então atingisse uma temperatura de aproximadamente  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico.

Em seguida, preparou-se uma solução de 200 mL de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de  $3 \text{ mol L}^{-1}$  a qual também foi levada a chapa agitadora com aquecimento até atingir temperatura entre  $80$  e  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Atingida esta temperatura, adicionou-se lentamente sobre a solução de NaOH, a solução mista dos metais. Após a completa mistura, a solução final com o material precipitado foi mantida sob aquecimento máximo da chapa agitadora ( $90\sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e vigorosa agitação durante duas horas para que se promovesse o envelhecimento da solução, etapa importante para a cristalização da fase desejada do material. Os processos ocorridos nas etapas de formação do material são mostrados a seguir:



Inicialmente, com a adição da solução mista dos metais sobre a solução aquecida de NaOH, ocorre a formação do hidróxido de ferro (III), que posteriormente é convertido a gama-oxihidróxido de ferro (III) na segunda etapa do processo. Por conseguinte, a presença

do íon  $\text{Mn}^{2+}$  na solução provoca a conversão do gama-oxihidróxido de ferro (III) para o complexo  $[(\text{Mn}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2(\text{OH})_4(\text{O}^{2-})_2]$  que é então convertido a ferrita de manganês pelo processo de envelhecimento da solução ao final da quarta etapa (AIJUM et al. 2011).

Após o período de envelhecimento, a suspensão foi mantida em repouso para que o material precipitado decantasse e então o sobrenadante com excesso de NaOH e sais formados foi separado, neutralizado e posteriormente descartado. A suspensão foi novamente avolumada com água destilada e colocada sob agitação por aproximadamente cinco minutos e deixada em repouso. O sobrenadante foi descartado após decantação completa do precipitado. Este procedimento foi repetido por 8 vezes a fim de se promover a lavagem do material onde na suspensão, além da ferrita precipitada, restariam dissolvidos os sais formados na síntese e NaOH em excesso, conforme produto da reação demonstrado na equação da síntese do material como primeira etapa.

Os materiais em que se substituiu 20% do manganês foram sintetizados da mesma maneira, sem alterações de volume de solução ou concentrações das mesmas, porém, a proporção estequiométrica é estabelecida como sendo 2:0,8:0,2 Fe:Mn:M (M = Co, Cu e Ba), sendo os reagentes utilizados o cloreto de bário dihidratado, cloreto de cobalto (II) hexahidratado e sulfato de cobre (II) pentahidratado, todos os reagentes de grau analítico.

Após os materiais serem lavados, os mesmos foram secos em estufa na temperatura de 80 °C durante 24 horas, em seguida desaglomerados em almofariz de ágata com a ajuda de um pistilo e guardados em recipiente seco para os posteriores testes e caracterizações.

A figura 1 a seguir mostra um fluxograma simplificado do processo de síntese das ferritas.

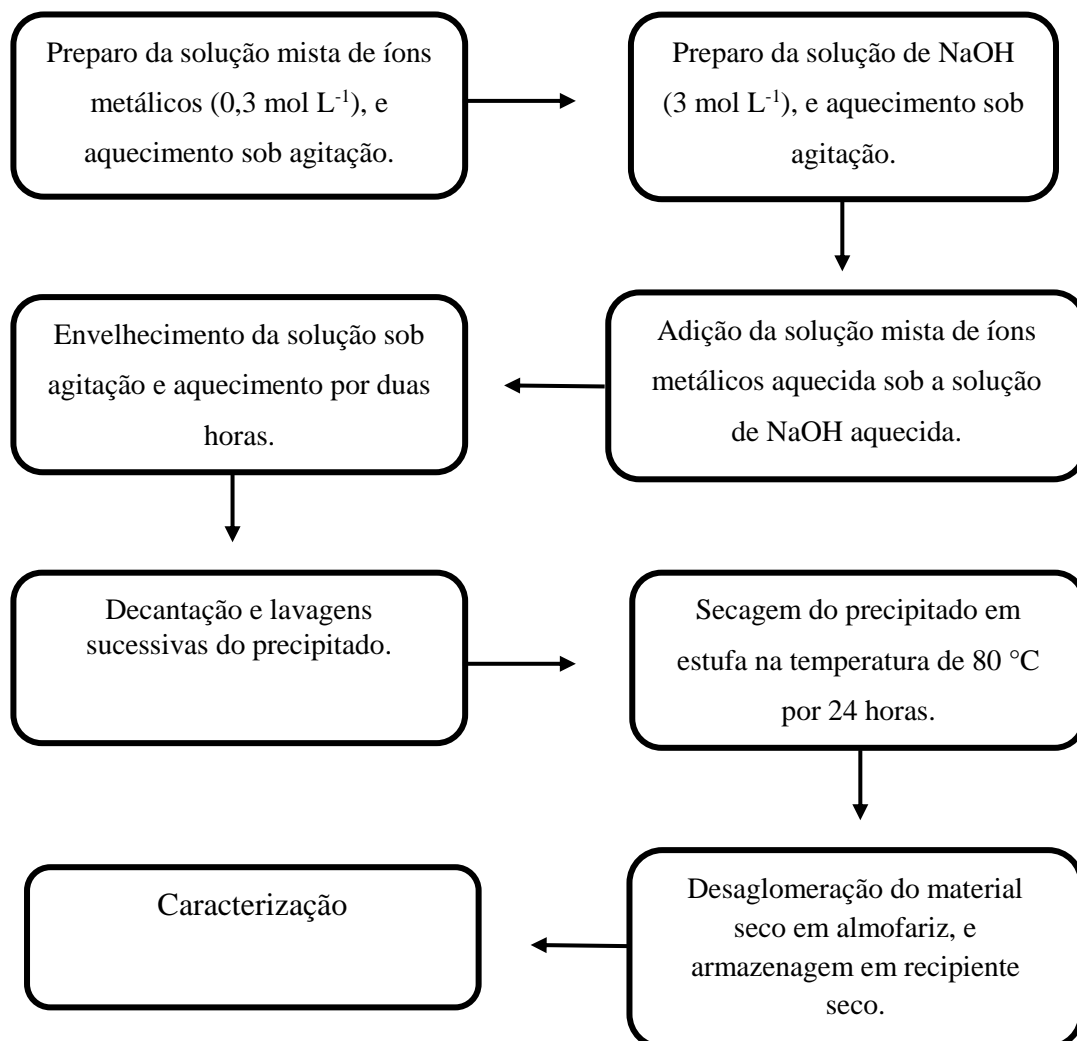


Figura 1 – Fluxograma simplificado do processo de síntese das ferritas pura e com substituição.

## 4.2 Caracterização dos materiais obtidos

### 4.2.1 Difractometria de Raios X

Com a finalidade de identificar as fases dos materiais obtidos e refinar as estruturas pelo Método de Rietveld, os materiais obtidos foram submetidos a Difractometria de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de Raios X Rigaku, modelo MiniFlex600, utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA, em um intervalo

de 3 a 120° no modo 2 $\theta$ , abertura da fenda de divergência de 1,25° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° no modo *step scan* com varredura de 4 segundos por passo. A identificação e indexação das fases dos materiais analisados foram feitas por intermédio do *software* PDXL (*Integrated X-ray powder diffraction software*), que dispunha de um banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As características morfológicas dos materiais sintetizados foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Hitachi, modelo TM3000. Esta técnica permitiu ainda uma avaliação inicial a respeito da natureza policristalina das amostras, aglomeração de partículas e tamanho de grão.

#### 4.2.3 Análise Estrutural e Refinamento Rietveld

O refinamento foi feito com a utilização do programa MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) e os parâmetros estruturais e microestruturais ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Se utilizou de função pseudo-Voigt (Finger et al., 1994) e de uma função polinomial para ajuste do perfil dos picos, filtragem dos parâmetros estruturais e ajuste de *background*.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Materiais obtidos

Para uma melhor compreensão e associação dos resultados, as amostras e fases obtidas foram nomeadas. A tabela 1 a seguir mostra a nomenclatura utilizada para as fases e materiais sintetizados.

Tabela 1 – Nomenclatura das amostras e fases sintetizadas no presente trabalho.

Amostra	Composição
MFO	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
MFO-Co	$\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
MFO-Cu	$\text{Cu}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
MFO-Ba	$\text{Ba}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fase	Composição	Estrutura
EMFO	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	Espinélio
EMFO-Co	$\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Espinélio
EMFO-Cu	$\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Espinélio
EMFO-Ba	$\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{2,57}\text{O}_4$	Espinélio
CFO	$\text{CuFeO}_2$	Delafossita
BCO	$\text{BaCO}_3$	Witherita

Os materiais obtidos após o processo de secagem possuíam um aspecto bastante escuro, esta coloração também foi observada quando o material era precipitado na adição da solução mista dos metais sobre a solução de NaOH. A imagem 2 mostra os materiais após a secagem em estufa antes de serem desaglomerados.

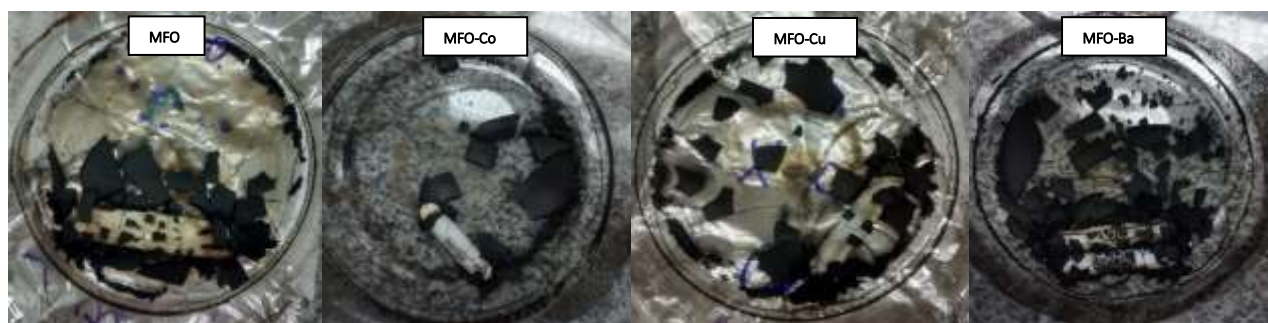


Figura 2 - Materiais obtidos após serem secos em estufa na temperatura de 80 °C.

## 5.2 Difractometria de Raios X

Os materiais sintetizados foram submetidos a Difractometria de Raios X (DRX) nas condições já mencionadas e os resultados obtidos são mostrados na figura 3.

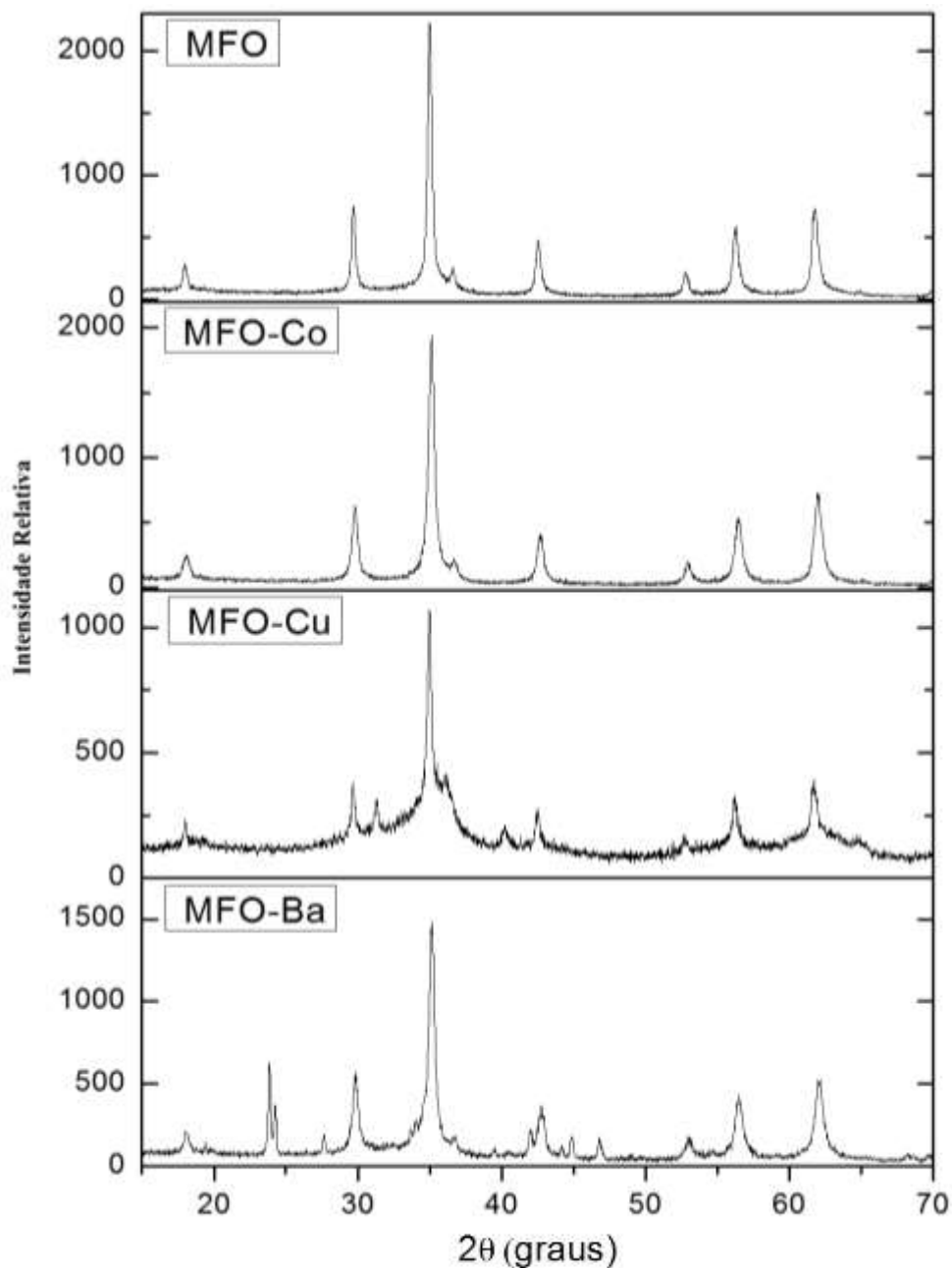
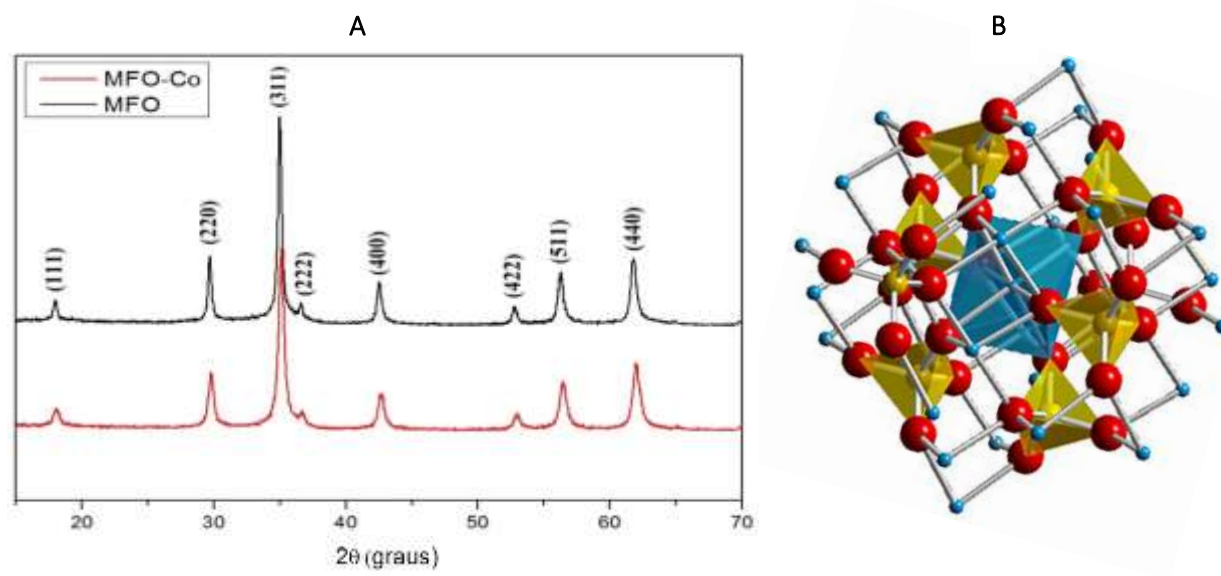


Figura 3 - Resultados de DRX das amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba.

A análise de DRX mostrou que todas as amostras apresentaram estrutura espínlio cúbica, pertencendo ao grupo espacial  $Fd-3m$ , indexadas a ficha cristalográfica ICDD n° 01-088-1965 nas amostras MFO, MFO-Co e MFO-Cu. As amostras MFO e MFO-Co

apresentaram apenas esta fase como mostra a imagem dos difratogramas na figura 4 A, e ao lado imagem da estrutura espinélio (4 B).



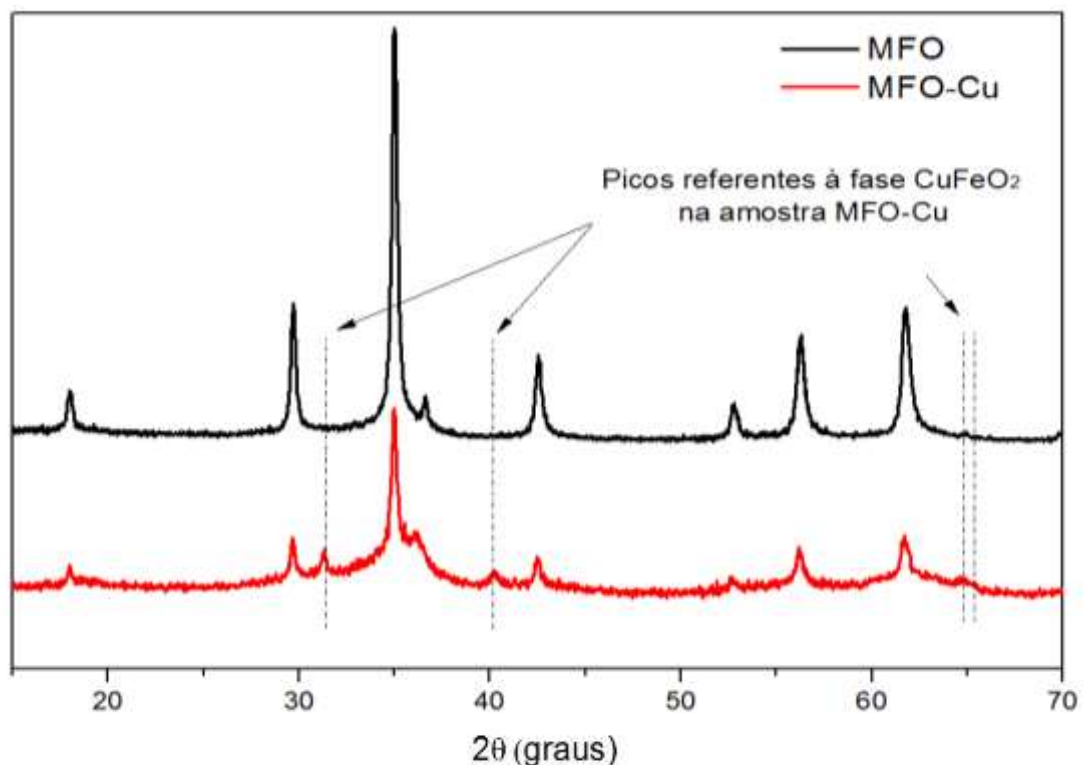
**Figura 4 - DRX das amostras MFO, MFO-Co e ao lado estrutura do Espinélio.**  
**Fonte : (B) Galdino (2011).**

A estrutura do espinélio, mostrada na figura 4 B, apresenta-se como uma estrutura complexa, onde os cátions divalentes encontram-se rodeados por quatro íons oxigênio, formando os tetraedros (sítios A) em amarelo na estrutura da figura 4, enquanto os cátions trivalentes possuem em seu redor seis íons de oxigênio, formando assim octaedros (sítios B) na estrutura, mostrados em azul na figura 4. A estrutura é então composta por 32 átomos de oxigênio e 24 cátions metálicos distribuídos em 8 sítios A e 16 sítios B, a formar a célula unitária (Galdino, 2011).

Existem ainda duas formas em que a estrutura espinélica pode se apresentar, sendo a normal e a invertida. Na estrutura normal os sítios tetraedrais são ocupados pelos íons divalentes, enquanto as posições octaedrais são ocupadas pelos íons trivalentes, como exemplo de material apresentando este tipo de espinélio temos a ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Já para a forma invertida, as posições octaédricas são ocupadas metade pelos íons divalentes e metade pelos íons trivalentes, e as posições tetraedrais ocupadas apenas pelos íons trivalentes, como exemplo de espinélio invertido tem-se a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) (Galdino, 2011).

A representação das ocupações dos sítios do espinélio pode ser exemplificada como  $[M^{2+}_{(1-x)} Fe^{3+}_x]_A [Fe^{3+}_{(2-x)} M^{2+}]_B$ , se  $x = 0$  o espinélio é normal e se  $x = 1$  o espinélio é invertido, A e B correspondem ao sítios tetraedrais e octaédrais respectivamente e  $M^{2+}$  corresponde ao íon divalente na estrutura juntamente com o  $Fe^{3+}$  (NAKAGOMI, 2013).

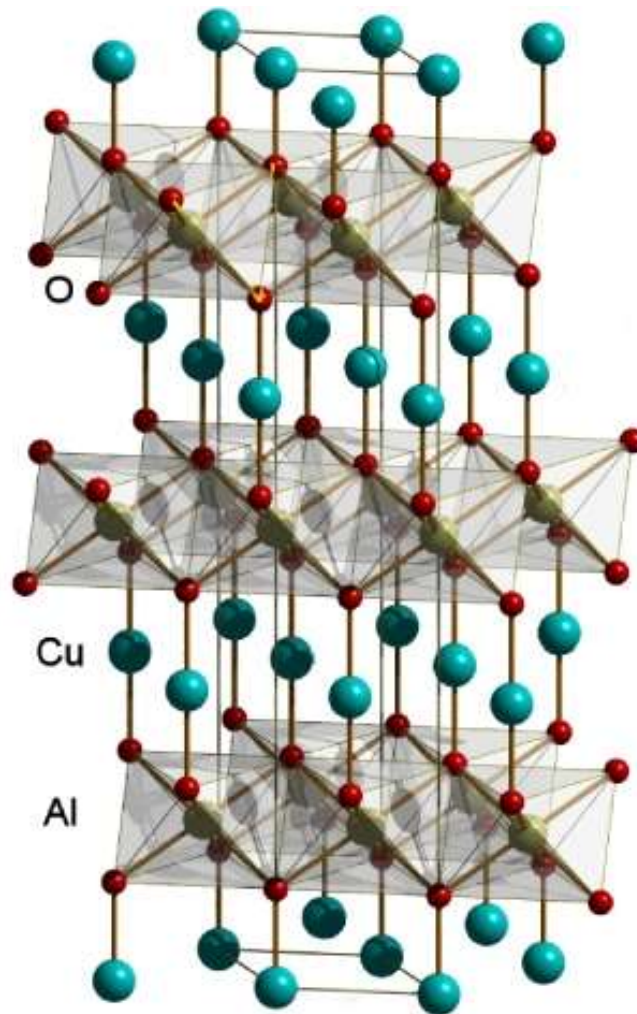
Nas amostras MFO-Cu e MFO-Ba é observado o aparecimento de outros picos além dos indexados a fase espinélio dos materiais. Para a amostra MFO-Cu identificou-se a fase  $CuFeO_2$  (CFO) do tipo delafossita, onde o cobre teria sido reduzido de  $Cu^{2+}$  para  $Cu^{1+}$  durante a síntese para formação de tal fase. A figura 5 mostra o difratograma da amostra MFO-Cu juntamente com a amostra MFO onde os picos referentes a fase secundária ao espinélio são mostrados.



**Figura 5 - DRX das amostras MFO e MFO-Cu com identificação dos picos correspondentes à fase  $CuFeO_2$  na amostra MFO-Cu.**

A fase  $CuFeO_2$  foi indexada a ficha cristalográfica ICDD n° 01-075-2146, atribuída ao grupo espacial R-3m de estrutura hexagonal.

A figura 6 mostra a estrutura cristalina da delafossita, para o composto  $CuAlO_2$  sendo sua fórmula básica  $ABO_2$  onde o cátion A se apresenta univalente ( $A^{+1}$ ) e o cátion B trivalente ( $B^{3+}$ ), tal estrutura também é exemplificada para a fase  $CuFeO_2$  identificada na amostra MFO-Cu, onde ao invés do íon  $Al^{3+}$  temos o  $Fe^{3+}$ .

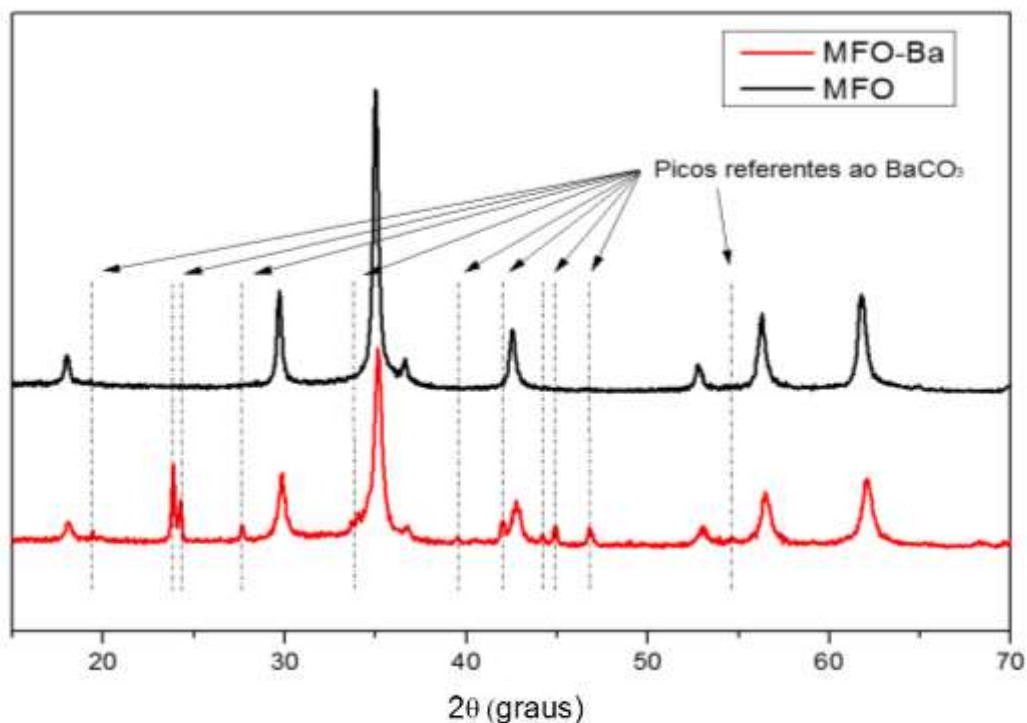


**Figura 6 - Estrutura delafossita para o composto  $\text{CuAlO}_2$ .**  
**Fonte: Pellicer-Porres (2013).**

Ainda, pode-se verificar discrepância quanto a cristalinidade desta amostra em relação as demais. Observando-se a Fig 3 (amostra MFO-Cu) pode-se averiguar um ruído no sinal bastante perceptível, o que indica ordem-desordem estrutural a longas distâncias no material, o que pode estar associado a presença do cobre e/ou da fase delafossita na amostra, a qual desestrutura o espinélio para formação da mesma.

Resultados de DRX da amostra MFO-Ba também mostraram a presença de uma fase secundária à fase espinélio cúbica da ferrita, a qual foi identificada como sendo carbonato de bário, indexada a ficha cristalográfica ICDD n° 00-045-1471. O espinélio identificado foi uma fase não estequiométrica da ferrita de manganês  $\text{Mn}_{0,43}\text{Fe}_{2,57}\text{O}_4$ , com ficha ICDD n° 01-071-2394.

A figura 7 a seguir traz os difratogramas das amostras MFO e MFO-Ba com a identificação dos picos referentes a fase secundária a fase espinélio cúbica da ferrita na amostra contendo Ba.



**Figura 7 - DRX das amostras MFO e MFO-Ba com identificação dos picos referentes a fase BaCO<sub>3</sub> na amostra contendo Ba.**

O carbonato de bário presente na amostra pode ser justificado devido a síntese ter sido feita em sistema aberto, em contato com ar atmosférico e presença de gases CO<sub>x</sub>, a superfície da solução contendo bário reagiria e formaria tal composto. Desta forma, pode-se sugerir que no momento em que a solução mista dos metais fosse adicionada a solução básica o carbonato ficaria então preso a rede cristalina da ferrita.

A formação do carbonato e a não inserção do bário na estrutura do espinélio pode ter então contribuído para a formação da fase não estequiométrica da ferrita. O aparecimento da fase do carbonato de bário ainda pode justificar a formação da fase delafossita na amostra MFO-Cu, onde gases CO<sub>x</sub> que são redutores, possam então ter reduzido o Cu<sup>2+</sup> ao Cu<sup>1+</sup> e formado a fase delafossita, fato este, também observado por Andrade (2012), que justifica a formação da fase CuFeO<sub>2</sub> do tipo delafossita em sua amostra com a presença de carbono proveniente do método de síntese, que ao passar pelo processo de queima formaria os gases CO<sub>x</sub> os quais levaram a redução do Cu<sup>2+</sup> e a formação da fase.

Outro fator bastante importante quando se fala em dopagem ou substituição de átomos em estruturas cristalinas é o tamanho dos átomos envolvidos na troca. No presente estudo o manganês só foi substituído completamente na estrutura espinélica (sem aparecimento de fases secundárias) pelo cobalto, uma vez que, o mesmo possui pouca diferença de raio iônico em relação ao manganês ( $Mn = 0,83 \text{ \AA}$ ,  $Co = 0,75 \text{ \AA}$ ), já o cobre ( $0,77 \text{ \AA}$ ) possui raio iônico pouco menor que o manganês, porém, além da fase espinélio na amostra em que o cobre foi inserido ainda existe a fase delafossita, o que indica que o cobre não teve preferência pela inserção na estrutura espinélica. Ao analisarmos o raio iônico do bário ( $1,34 \text{ \AA}$ ) percebemos que o mesmo possui uma diferença substancial em relação ao manganês. Segundo J.D. Lee (1999) para que um átomo possa ser substituído por outro, a diferença de raio iônico, para estruturas cristalinas, não deve ser maior que 15% entre os dois átomos. Sendo assim, a inserção deste átomo na estrutura espinélica como substituinte do manganês seria inviável.

### 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de se obter informações referentes a morfologia e tamanho de partículas das amostras de ferrita pura e com substituição, empregou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas dos pós são mostradas a seguir.

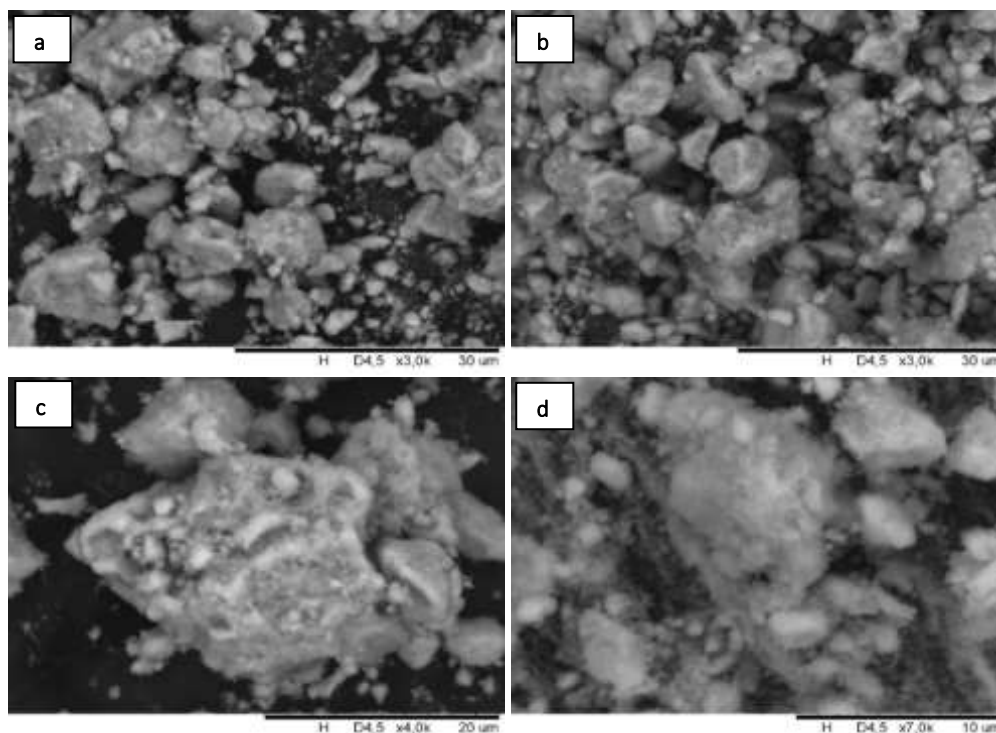


Figura 8 - Imagens de MEV obtidas da amostra MFO, nas ampliações de a) 3000x, b) 3000x, c) 4000 x, e d) 7000x.

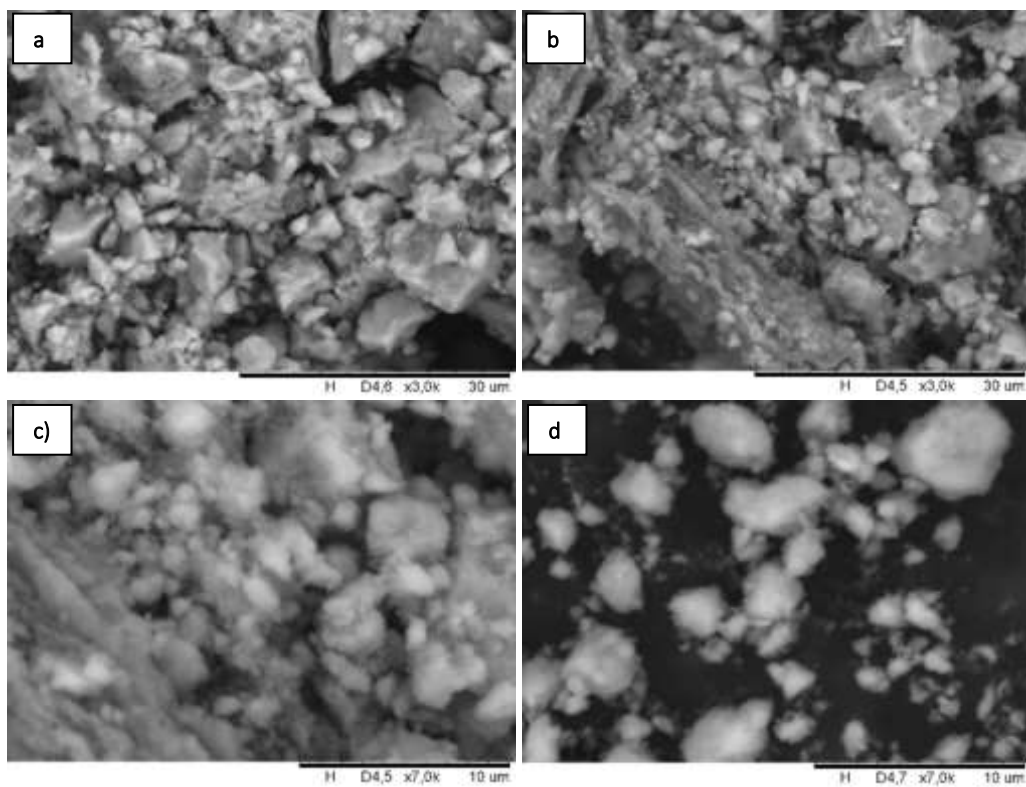


Figura 9 - Imagens de MEV obtidas da amostra MFO-Co, nas ampliações de a) 3000x, b) 3000x, c) 7000 x, e d) 7000x.

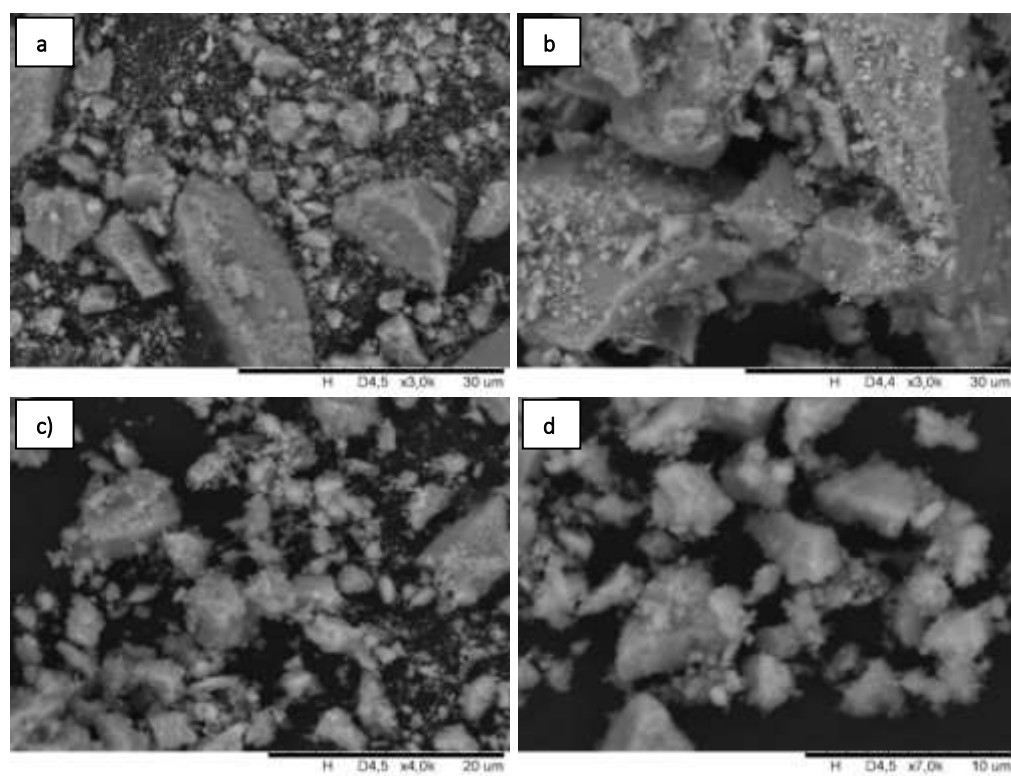
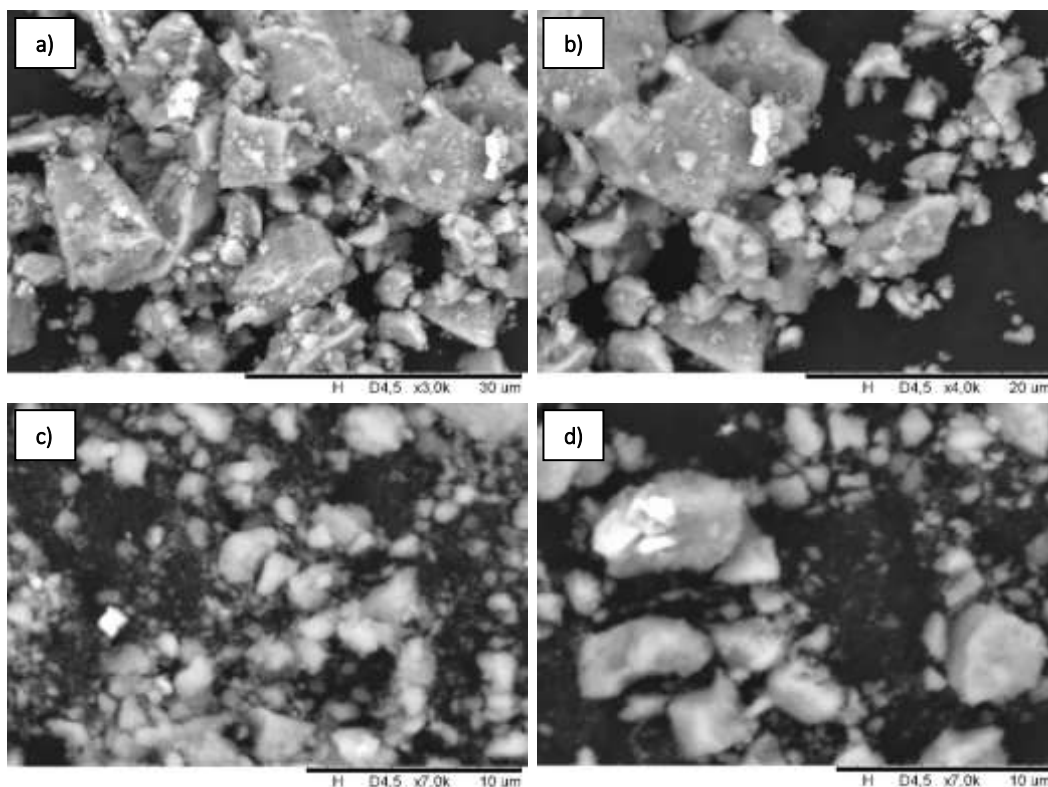


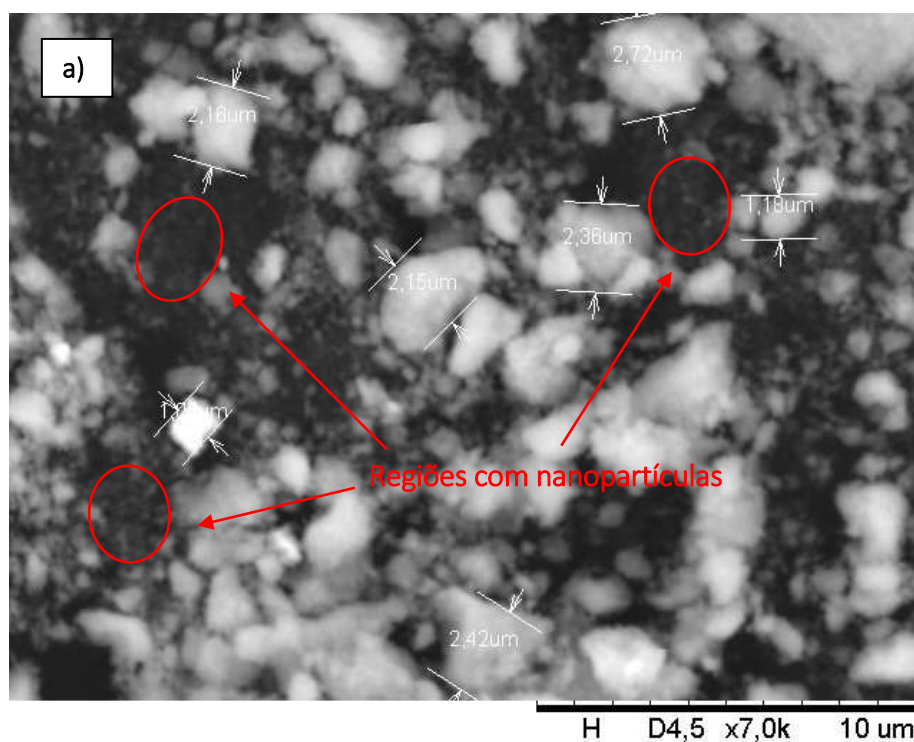
Figura 10 - Imagens de MEV obtidas da amostra MFO-Cu, nas ampliações de a) 3000x, b) 3000x, c) 4000 x, e d) 7000x.

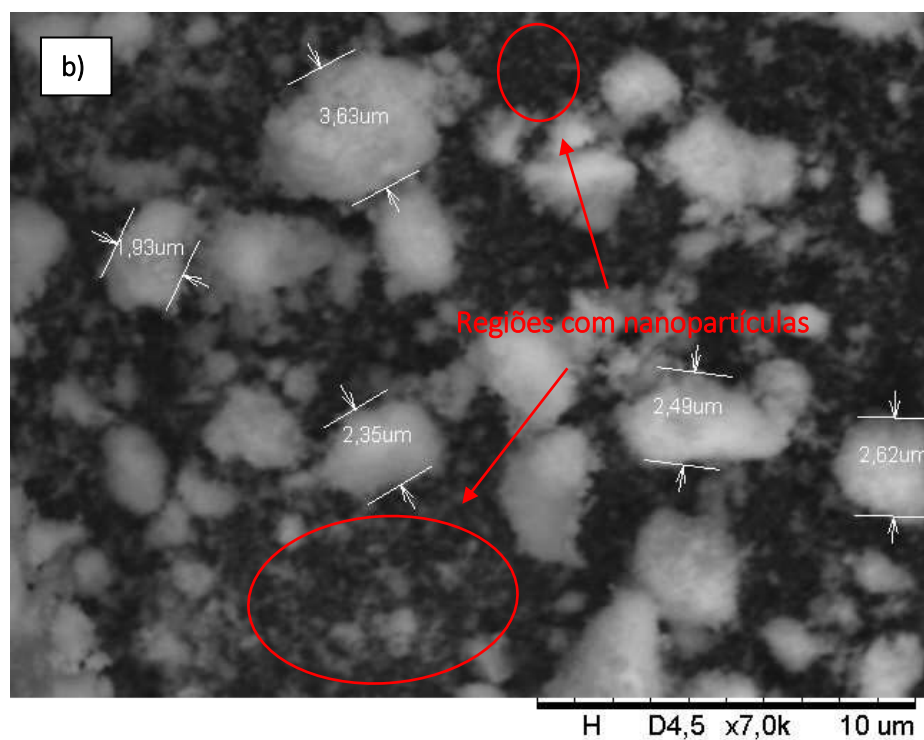




**Figura 11 -** Imagens de MEV obtidas da amostra MFO-Ba, nas ampliações de a) 3000x, b) 4000x, c) 7000x, e d) 7000x.

As imagens obtidas por MEV mostraram que todas as amostras possuem aglomeração de partículas e tamanho variado das mesmas. As partículas apresentam variações das dimensões micrométricas a nanométricas como exemplificado na figura 12 a seguir, indicando as regiões onde é possível a visualização de partículas em escala nano.



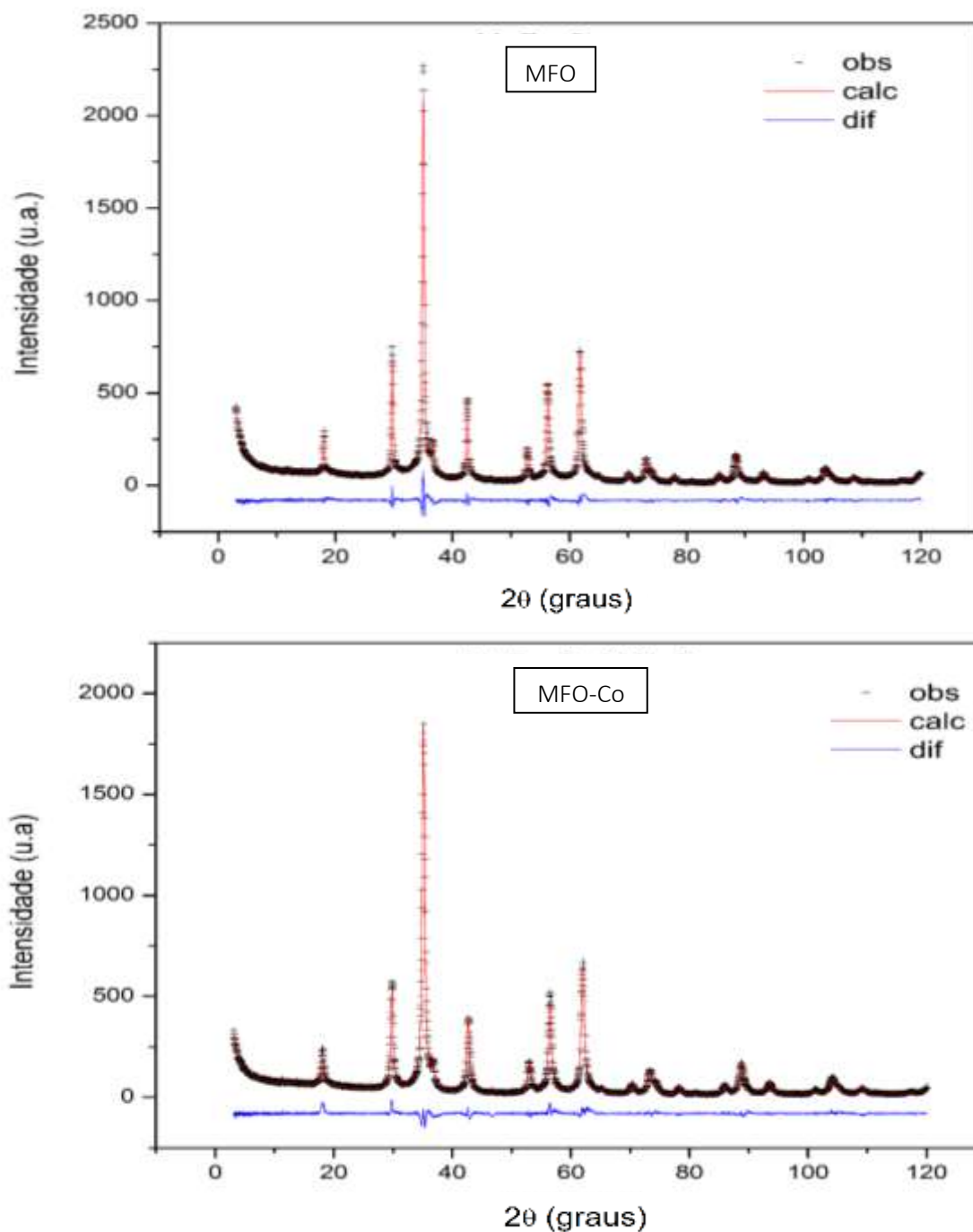


**Figura 12 - MEV das amostras (a) MFO e (b) MFO-Ba com destaque para regiões contendo nanopartículas.**

Devido à baixa resolução do microscópio eletrônico de varredura utilizado, não foi possível se obter imagens nítidas da morfologia adquirida pelos materiais sintetizados, dificultando assim a análise textural da superfície das partículas.

#### 5.4 Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

Os espinélios obtidos (EMFO, EMFO-Co, EMFO-Cu e EMFO-Ba) e as fases secundárias (CFO e BCO) foram refinadas pelo método de Rietveld. As imagens da figura 13 mostram os difratogramas das amostras após o refinamento estrutural com a diferença entre os dados observados (obtidos por DRX) e os dados calculados pelo método.



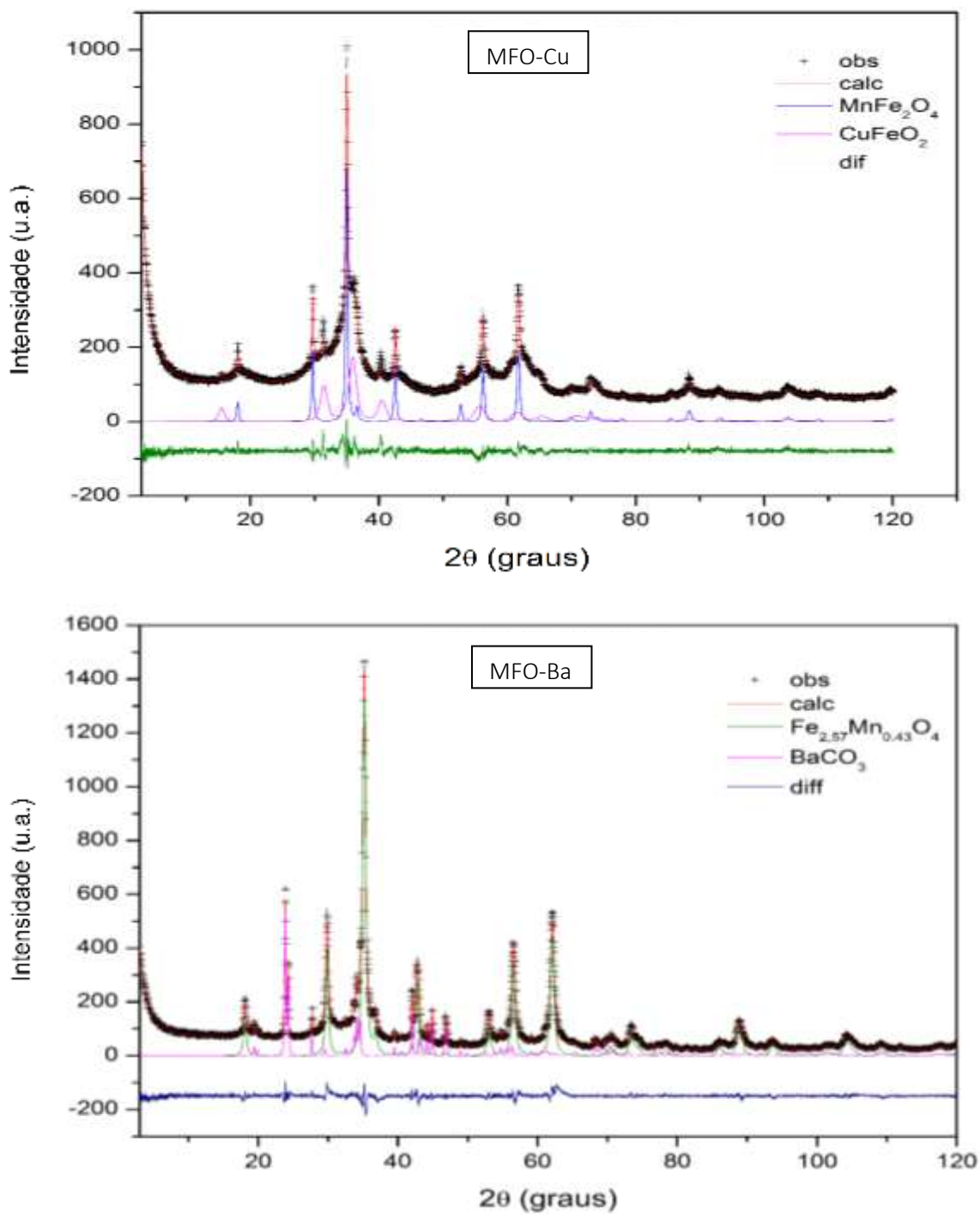


Figura 13 - Difrátogramas das amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba com refinamento estrutural Rietveld.

Os parâmetros obtidos do refinamento estrutural sendo: fatores de ajuste ( $R_p$  e  $R_{wp}$ ), dimensões de cela ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), estresse de rede (ER), volume de cela (VC) e tamanho de cristalito (TC) das fases obtidas nos materiais sintetizados estão dispostos na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros estruturais obtidos do refinamento estrutural Rietveld.

<i>Parâmetro</i>	EMFO	EMFO-Co	EMFO-Cu	EMFO-Ba	CFO	BCO
Rwp (%)	7,34	6,67	5,29	6,71	-	-
Rp (%)	5,64	4,86	4,03	5,11	-	-
a	8,4879	8,4611	8,4970	8,4533	3,0276	5,3094
b (Å)	8,4879	8,4611	8,4970	8,4533	3,0276	8,8995
c	8,4879	8,4611	8,4970	8,4533	17,002	6,4320
ER (%)	0,17	0,13	0,70	0,10	0,66	0,04
VC (Å <sup>3</sup> )	611,50	605,73	613,47	604,06	134,97	303,92
TC (Å)	319,40	214,00	340,00	230,37	45,50	771,51

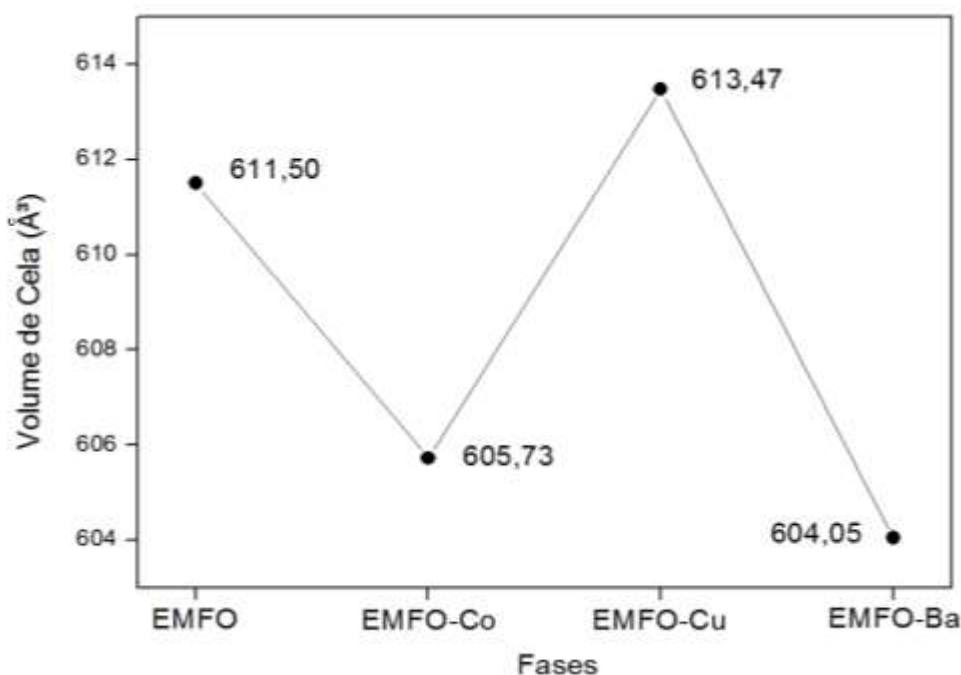
Os indicadores da qualidade do refinamento Rp (Fator de Perfil, ou de Precisão) e Rwp (Fator de Perfil, ou de Precisão, Ponderado) indicam a qualidade do refinamento, sendo expressos em porcentagem, indicam a diferença entre a curva teórica ajustada pelo método e os valores de DRX obtidos experimentalmente. No presente trabalho estes fatores de ajuste apresentaram valores abaixo de 10%, o que indica que os parâmetros calculados possuem confiabilidade e existe um bom ajuste entre a curva teórica calculada pelo método e o difratograma experimental (SILVA, 2007).

Os parâmetros de rede a, b e c, os quais indicam as dimensões do sistema cristalino da cela, mostraram para os espinélios obtidos um sistema cúbico perfeito ( $a = b = c$ ), os mesmos parâmetros para as fases secundárias CFO e BCO apresentaram valores de  $a = b \neq c$  para a fase delafossita e  $a \neq b \neq c$  para o carbonato de bário, dado que, a fase delafossita possui sistema hexagonal ( $a = b \neq c$ ) e o carbonato de bário sistema ortorrômbico ( $a \neq b \neq c$ ), portanto ambas as fases obtiveram concordância em suas dimensões de cela.

As figuras 14, 16 e 17 a seguir mostram, para melhor visualização, gráficos com as diferenças nos valores obtidos de estresse de rede, volume de cela e tamanho de cristalito para as fases refinadas neste estudo.

Os parâmetros obtidos de volume e dimensões de cela, para as quatro amostras, não apresentaram variação significativa em seus valores, a maior diferença de volume exibida entre os espinélios refinados EMFO-Cu e EMFO-Ba foi em torno de 9 Å<sup>3</sup>. A diferença em volume de cela para EMFO e EMFO-Co pode ser justificada pela inserção do cobalto na rede cristalina do espinélio, já que o cobalto substitui o manganês e possivelmente o ferro, ocasionando uma inversão parcial do espinélio, e existe então, uma diferença de raio iônico

entre os átomos. O fato de o cobalto ser relativamente menor que o manganês, pode ter consequentemente refletido em um menor volume e dimensões de cela para o espinélio EMFO-Co.



**Figura 14 - Discrepância nos valores de Volume de cela para os espinélios sintetizados nas amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba.**

Já para a amostra MFO-Cu, se observa um valor pouco maior nas dimensões e volume de cela, porém o raio iônico do  $\text{Cu}^{2+}$  é menor que o raio iônico do  $\text{Mn}^{2+}$ , o que não faz muito sentido, já que como espinélio da amostra MFO-Co o volume de cela diminui com a inserção de um íon menor. Uma possível justificativa para tal fenômeno, é que o cobre que foi inserido no espinélio tenha provocado um aumento em algumas distâncias de ligações Cu-O, ocasionado pelo chamado Efeito Jahn-Teller ou distorção Jahn-Teller, devido a ocupação dos sítios octaédricos do espinélio pelo  $\text{Cu}^{2+}$ . Este efeito é provocado em sistemas octaédricos onde o metal possui configuração eletrônica com estados degenerados, os quais são considerados instáveis e sofrem distorção formando um sistema de simetria inferior e de energia mais baixa, removendo assim a degenerescência (MALAIVELUSAMY, 2010), o que é aplicado para o  $\text{Cu}^{2+}$  (configuração  $d^9$ ) e já relatado por Nedkov et al. (2006) para ferritas do tipo  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  onde estas se distorcem provocando um aumento no parâmetro de dimensão c da cela, fazendo o sistema passar de cúbico para tetragonal.

O fato deste aumento no parâmetro c não ter sido observado nos espinélios EMFO-Cu, pode estar relacionado a quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  inserido na estrutura espinélica, o qual pode

ter sido muito pequena devido a formação da fase delafossita. Andrade (2012) reportou que a fase tetragonal de ferritas contendo cobre foi apenas observada na amostra contendo 100% de cobre, evidenciando que para tal distorção ser observada a quantidade de cobre deve ser elevada, caso contrário a cristalização da cela unitária tem preferência cúbica.

Assim como já observado nos trabalhos de Pandit et al. (2014) e Rangi et al. (2016), mencionados no tópico 2.5, o deslocamento dos picos de difração dos espinélios em virtude da substituição de íons metálicos também é observado no presente estudo. A figura 15 mostra os difratogramas das amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba com destaque para as regiões dos picos referentes aos planos de difração (220) e (311) dos espinélios.

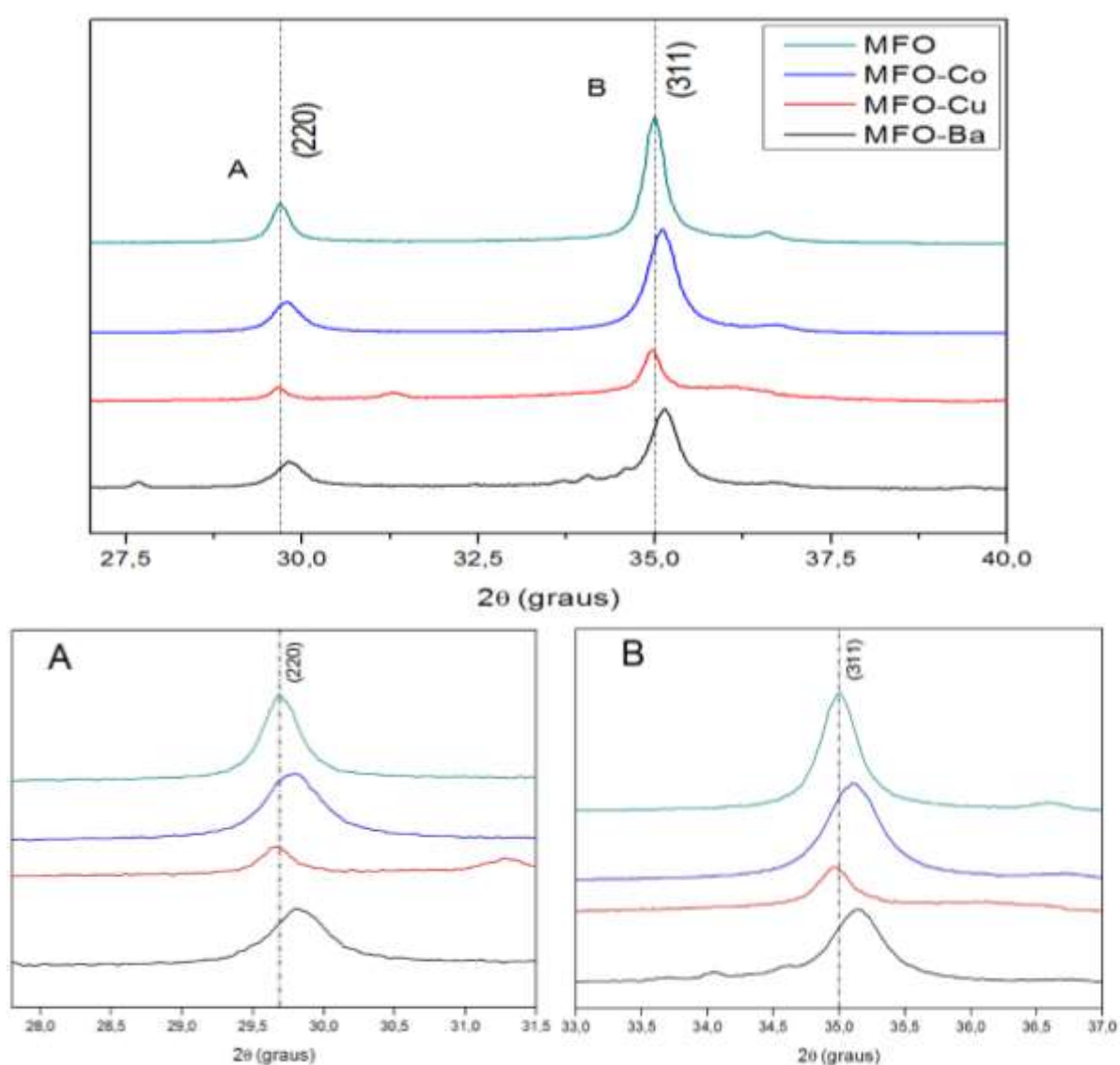
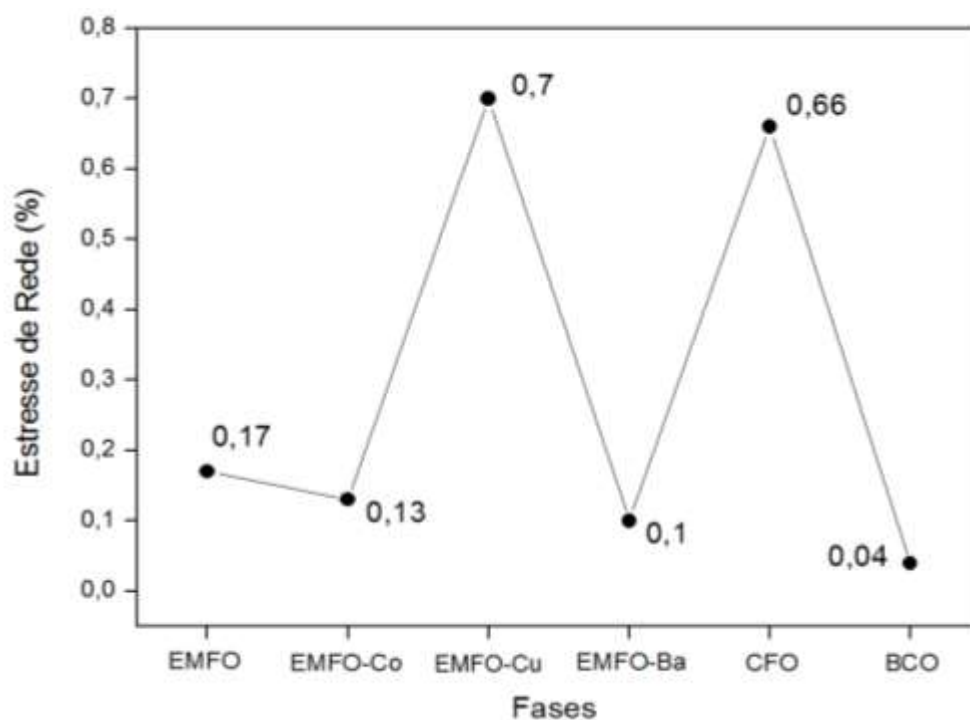


Figura 15 - Difratogramas das amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba com destaque para as regiões dos picos referentes aos planos de difração (220) e (311) dos espinélios.

A imagem da figura 15 possibilita uma melhor visualização dos deslocamentos ocorridos com os picos das amostras MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba em relação aos picos da amostra MFO. Estes deslocamentos coincidem com a discrepância em relação aos valores obtidos dos parâmetros de cela dos espinélios, onde EMFO-Co e EMFO-Ba tem uma diminuição destes parâmetros e um conseqüente deslocamento para a direita dos picos de difração, enquanto o espinélio EMFO-Cu possui um aumento dos parâmetros e um deslocamento para a esquerda em relação a posição dos picos do espinélio EMFO no valor de  $2\theta$ . Estes resultados coincidem com os observados nos trabalhos de Pandit et al. (2014) e Rangi et al. (2016).

Em relação ao parâmetro referente ao estresse de rede (ER), os espinélios EMFO, EMFO-Co e EMFO-Ba exibiram valores próximos a 0,1%, já o espinélio EMFO-Cu obteve um valor mais significativo (0,7%), como observado no gráfico da figura 16. Isto pode estar associado a presença do cobre, que como já evidenciado, ocasionou a formação da fase delafossita além da fase espinélio, a qual em sua estrutura contém ferro, e ainda a possibilidade do efeito Jahn-Teller já discutido.



**Figura 16 - Discrepância nos valores de Estresse de Rede para os espinélios sintetizados nas amostras MFO, MFO-Co, MFO-Cu e MFO-Ba, e para as fases CFO e BCO.**

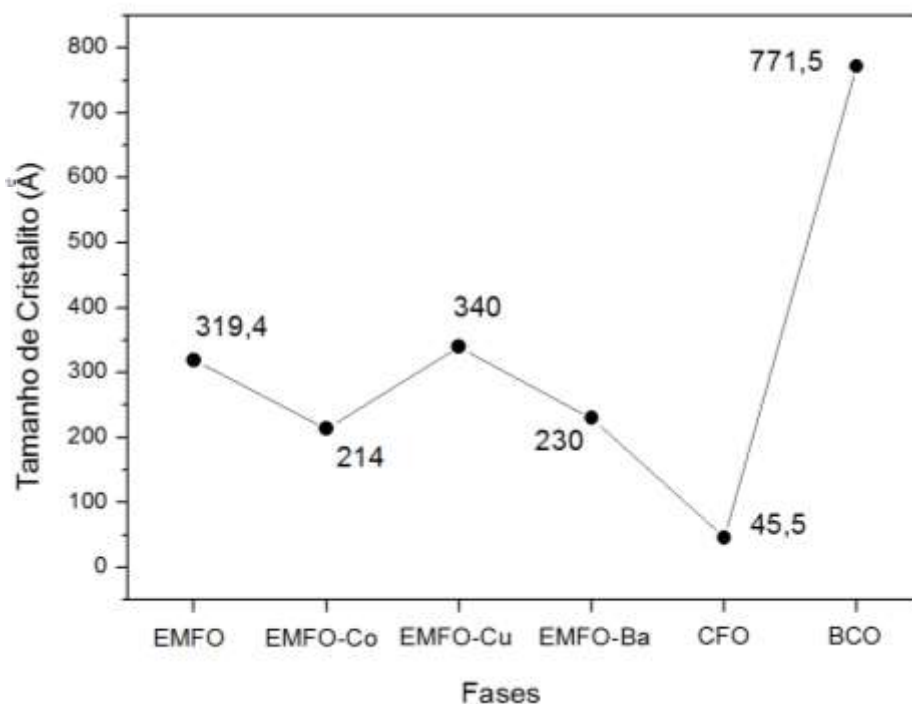
A quantidade de ferro para formação do espinélio pode então ter sido reduzida ocasionando uma maior deformação da estrutura espinélica devido a este “roubo” de íons  $Fe^{3+}$



para a formação da fase  $\text{CuFeO}_2$ , a qual também apresentou um valor de parâmetro de estresse de rede bastante significativo, o que já era esperado devido a presença do ruído no sinal do difratograma da amostra MFO-Cu, indicando uma maior desordem estrutural.

Como parte dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  supostamente foram convertidos para a fase delafossita, o  $\text{Cu}^{2+}$  inserido no espinélio pode então ter ocupado os sítios octaédricos, já que para a ferrita do tipo  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  a mesma se apresenta como espinélio invertido (sítios octaedrais ocupados metade pelos íons divalentes e metade pelos íons trivalentes) (Andrade, 2012), os sítios tetraédricos podem então ter sido ocupados pelo  $\text{Fe}^{3+}$  e pelo  $\text{Mn}^{2+}$ , e essa ocupação pode também ter contribuído para a deformação estrutural do espinélio refletindo em um maior valor de ER e dimensões de cela (a, b e c). A ocupação dos sítios octaédricos pelo  $\text{Cu}^{2+}$  ainda possibilitam o aparecimento da distorção Jahn-Teller, e devido ao valor do parâmetro de ER observado, isto provavelmente possa ter ocorrido no espinélio EMFO-Cu.

O refinamento estrutural também proporcionou informações referentes ao tamanho de cristalito das fases refinadas. A figura 17 mostra os valores obtidos em Å para o tamanho de cristalito de cada fase refinada.



**Figura 17 - Discrepância nos valores de Tamanho de Cristalito para os espinélios sintetizados EMFO, EMFO-Co, EMFO-Cu e EMFO-Ba, e para as fases secundárias CFO e BCO.**

Os valores obtidos de TC para os espinélios sintetizados variaram de 340 a 214 Å (34 a 21,4 nm) e para as fases secundárias de 45,5 e 771,5 Å (4,55 e 77,15 nm) o que comprova a

obtenção de nanopartículas tanto dos espinélios como das fases secundárias. Esta informação ainda mostra que as partículas micrométricas observadas por intermédio de MEV são na verdade aglomerados de nanopartículas.

## 6. CONCLUSÃO

O método de co-precipitação, utilizado, possibilitou a obtenção da fase espinélio desejada em todas as quatro variações das ferritas sintetizadas. Análises de DRX das amostras mostraram que além da fase espinélio, as amostras contendo cobre e bário apresentaram fases secundárias  $\text{CuFeO}_2$  e  $\text{BaCO}_3$ . MEV das amostras possibilitaram uma prévia noção do tamanho das partículas sintetizadas, as quais se mostraram em dimensões nano e micrométricas, aglomeradas e policristalinas. Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld viabilizou informações importantes sobre os parâmetros de rede das fases secundárias e dos espinélios obtidos, indicando sistema cúbico (dimensões de cela  $a = b = c$ ) para todos os espinélios. Valores obtidos de estresse de rede foram mais significativos para as fases da amostra MFO-Cu, que pode estar associado ao efeito Jahn-Teller ou até mesmo pela formação da fase secundária delafossita na amostra. O tamanho de cristalito das fases, confirmaram a obtenção de nanopartículas e aglomeração das mesmas. Deslocamentos dos picos de difração nas amostras em que foram feitas substituições mostram estar intimamente ligadas aos maiores ou menores valores obtidos de dimensão de cela e volume de cela dos espinélios em relação a posição dos picos do espinélio da ferrita pura  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas para continuidade do presente trabalho, sugere-se uma aplicação para as nanopartículas de ferrita obtidas, testando-as como possíveis catalisadores na degradação de corantes têxteis com absorção de micro-ondas, adsorventes de metais potencialmente tóxicos como  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em solução aquosa ou na preparação de Hidrogéis nanocompósitos.

Continuidade no estudo da estrutura e propriedades dos materiais obtidos associando outras técnicas como: Análise de curva de Histerese Magnética, Infravermelho com transformada de Fourier, Análise Térmica, Espectroscopia de Dispersão em Energia de Raios X (EDX), Análise de área superficial por curva de BET, Espectroscopia Raman, Análise de espalhamento de luz dinâmico (DLS).

Sintetizar novos materiais modificando a proporção da substituição entre os metais, e avaliar os efeitos na estrutura com refinamento estrutural Rietveld, para que assim, se tenha um estudo completo dos efeitos estruturais ocasionados pela substituição em diferentes proporções.

## 8. REFERÊNCIAS

AHALYA, K.; SURIYANARAYANAN, N.; RANJITHKUMAR, V. **Effect of cobalt substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nano particles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. India, v. 372, p.208-213, 2014.

AHAMED, Maqsood; AKHTAR, M. Javed; SIDDIQUI, Maqsood A.; AHMAD, Javed; MUSARRAT, Javed; AL-KHEDHAIRY, Abdu;aziz A.; ALSALHI, Mohamad S.; ALROKAYAN, Salman A. **Oxidative stress mediated opoptosis induced by nickel ferrite nanoparticles in cultures A549 cells.** *Toxicology*. Saudi Arabia, India, v.283, p.101-108, 2011.

ANDRADE, Jefferson M. de. **Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: Hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica.** 2012. 109. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

BONI, A.; MARINONE, M.; INNOCENTI, C. SANGREGORIO, C.; CORTI, M.; LASCIALFARI, A.; MARIANI, M.; POLETTI, G. CASULA, M. F. **Magnetic and Relaxometric Proprieties of Mn Ferrites.** *J. Phys. D. Italy*, v. 41:134021, 2008.

CARTA, D.; CASULA, M. F.; FALQUI, A.; LOCHE, D.; MOUNTJOY, G.; SANGREGORIO, C. CORRIAS, A. **A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals  $MFe_2O_4$  (M=Mn, Co, Ni).** *J. Phys. Chem. C. Italy*, v.113, p. 8606-8615, 2009.

FANG, Xue; XIAO, Jun; YANG, Shaogui; HE, Huan; SUN, Cheng. **Investigation on microwave absorbing properties of loades  $MnFe_2O_4$  and degradation os Reactive Brilliant Red X-3B.** *Applied Catalysis B: Environmental*. China, v. 162, p. 544-550, 2015.

GALDINO, Vladson B. **Estudo dos Acoplamentos Magnéticos em nanopartículas  $CoFe_2O_4$  / $CoFe_2$  com estrutura de núcleo-camada.** 2011. 101. Tese de mestrato – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró. 2011.

HAN, Aijun; LIAO, Juanjuan; YE, Mingquan; LI, Yan; PENG, Xinhua. **Preparation of Nano-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Its Catalytic Performance of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate.** Chinese Journal of Chemical Engineering. China, v. 19(6), p. 1047-1051, 2011.

HOU, Xiangyu; FENG, Jing; REN, Yueming; FAN, Zhuangjun; ZHANG, Milin. **Synthesis and adsorption properties of spongelike porous MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. China v. 36, p.1-7, 2010.

JACINTHO, Guilherme V. de M. **Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais.** 2007, 115 f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

LAZAREVIĆ, Z.Z.; JOVALEKIĆ, C.; REČNIK, A.; IVANOVSKI, V.N.; MITRIĆ, M.; ROMCEVIĆ, M.J.; PAUNOVIĆ, N.; CEKIĆ, B.D.; ROMCEVIĆ, N.Z. **Study of manganese ferrite powders prepared by a soft mechanochemical route.** Journal of Alloys and Compounds. Serbia, Slovenia, v. 509, p.9977-9985, 2011.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa.** 5. ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MALAIVELUSAMY, Kumaresavanji. **Estudo do sistema manganita bi-camada La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>7</sub> (x = 0,34; 0,38 e y = 0,0; 0,04; 0,08; 0,15) sob pressão e em baixas temperaturas.** 2010. 123. Tese de Doutorado – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, Rio de Janeiro. 2010. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp151904.pdf>> . Acesso em: 10 mai. 2016, 20:25.

NAKAGOMI, Fábio. **Efeitos da Distribuição de Cátions nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas Quaternárias de Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Zn<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** 2013. 88 f. Tese (Doutorado em Física) Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

PAIVA SANTOS, C. O. **Aplicações do método de Rietveld.** São Paulo: Instituto de Química, UNESP, 2009.

PANDIT, R.; SHARMA, K. K.; KAUR, P.; KOTNAKA, R. K.; SHAH, J.; KUMAR, R. **Effect of Al<sup>3+</sup> substitution on structural, cation distribution, electrical and magnetic**

**properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. Journal of Physics and Chemistry of solids. India, v. 75, p. 558-569, 2014.

PELLICER-PORRES, J.; SEGURA, A.; FERRER-ROCA, C.; POLIAN, A.; MUNSCH, P.; KIM, D. **XRD and XAS structural study of CuAlO<sub>2</sub> under high pressure**. Journal of Physics: Condensed Matter. Spain, v. 25, n. 11, 2013.

RANGI, M.; SANGHI, S.; JANGRA, S.; KASWAN, K.; AGARWAL, A. **Effect of Mn doping on Crystal structure ,dielectric and magneti cording of Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> multiferroic**. Ceramics International. Índia. v. 42, p. 5403-5411. 2016.

REN, Yueming; LI, Nan; FENG, Jing; LUAN, Tianzhu; WEN, Qing; LI, Zhanshuang; ZHANG, Milin. **Adsorption of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic porous ferrosipinel MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. Journal of Colloid and Interface Science. China, v. 367, p.415-421, 2012.

RIETVELD, H. M. **A profile refinement method for nuclear and magnetic scructures**. Acta Crystallographica. n. 2, p. 65-71, 1969.

SANTOS, C. M. F. DOS, DE NONI JÚNIOR A. e HOTZA D. **Avaliação da variabilidade na quantificação de fases cerâmicas pelo método de Rietveld**. In: Congresso brasileiro de cerâmica e congresso ibero-americano de cerâmica, 570, 2013, Natal. Anais. p. 478 - 492.

SILVA, Fernando H. M. **Estudo da estrutura local de nanopartículas de ferrita de manganês por XANES e difração de nêutrons e Raios-X**. 2011. 98 f. Tese (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

SOUZA, M.H.; TOURINHO, F.A.; MORAIS, P.C.; MACEDO, L.G.; In Third International conference on Intelligent Materials, GOBIN, P.F.; TATIBOUET J., editores; SPIE: Bellingham, 1996, p. 317.

TOURINHO, F.A.; FRANCK, R.; MASSART, R.; PERZYNSKY, R.; Prog. Colloid Polym. Sci. 1989, 79, 128.

VARSHNEY D.; VERMA K.; KUMAR A. Substitutional effect on structural and magnetic properties of  $A_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  ( $A = Zn, Mg$  and  $x = 0.0, 0.5$ ) ferrites. *Journal of Molecular Structure. India*, v. 1006, p. 447-452. 2011.

WANG, Li; ZHANG, Jian; ZHAO, Ran; LI, Ye; LI, Cong; ZHANG, Chenglu. **Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies.** *Bioresource technology. China*, v. 101, p. 5808-5814, agosto 2010.

YANG, A.; CHINNASAMY, C. N.; GRENECHE, J.M.; CHEN, Y.; YOON, S. D.; CHEN, Z.; HSU, K.; CAI, Z.; ZIEMER, K.; VITTORIA, C.; HARRIS, V. G. **Enhanced Néel Temperature in Mn Ferrite Nanoparticles Linked to Growth-Rate-Induced Cation Inversion.** *Nanotechnology. China*, v. 20, p.1-9, 2009.

YANG, A.; HARRIS, V. G.; CALVIN, S.; ZUO, X.; VOTTORIA, C. **Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Cation Distribution in  $MnFe_2O_4$  Single Crystal Films and Artificial Ferrite Structure.** *IEEE. Trans. Magn. USA*, v.40, p.2802-2804, 2004.

YOUNG, Robert Alan. **The Rietveld Method.** Oxford: Intl Union of Crystallography. Edição revisada. 1995.

ZHEN, L.; HE, K.; XU, C.Y.; SHAO, W.Z. **Synthesis and characterization of single crystalline  $MnFe_2O_4$  nanorods via a surfactante-free hydrothermal route.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials. China*, v. 320, p.2672-2675, 2008.