



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE



CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA
TERRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE, ESTUDO CINÉTICO E ANÁLISE
MICROESTRUTURAL DO SISTEMA CÉRIO-NÍQUEL
OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI

Alexsandra Cristina Chaves

Natal-RN

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



TESE DE DOUTORADO

Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Centro de Ciências Exatas e da Terra

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais

SÍNTESE, ESTUDO CINÉTICO E ANÁLISE
MICROESTRUTURAL DO SISTEMA CÉRIO-NÍQUEL
OBTIDO PELO MÉTODO PECHINI

*Alexsandra Cristina Chaves**

*Tese apresentada ao Centro
de Ciências Exatas e da Terra da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em
cumprimento às exigências para obtenção
do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais*

Orientador(a): *Profa. Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo*

* Bolsista da Capes: *Alexsandra Cristina Chaves*

NATAL– RN- Fevereiro/2009

Chaves, Alessandra Cristina.

Síntese, estudo cinético e análise microestrutural do sistema cério-níquel obtido pelo Método Pechini / Alessandra Cristina Chaves. – Natal, RN, 2009.
87 f.

Orientadora: Dulce Maria de Araújo Melo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Óxido de cério – Tese. 2. Óxido de níquel – Tese. 3. Parâmetros cinéticos – Tese. 4. Microdeformação – Tese. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

.CDU 661.8655(043.2)

Tese apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte em cumprimento às exigências para obtenção Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em 10 de fevereiro de 2009

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dr^ª. Dulce Maria de Araújo Melo – UFRN (Orientadora)

Prof. Dr. João Bosco de Oliveira – UFRN (Membro-Interno)

Prof^ª. Dr^ª. Patrícia Mendonça Pimentel – UFRN (Membro-Interno)

Prof^ª. Dr^ª. Joana Maria de Farias Barros – UFCG (Membro-Externo)

Prof^ª. Dr^ª. Érika Marinho – UFPE (Membro-Exteno)

DEDICO:

.

*A aqueles que deram tudo
de si para eu chegar a tal mérito
meu pai (in memoriam) e
minha mãe querida.*

AGRADECIMENTOS:

A Deus, pelo dom da sabedoria.

Aos meus pais, Pio Gonçalves Chaves Neto (*In Memoriam*) e Maria Holanda Chaves por todo apoio e incentivo na busca deste sonho.

Ao meu irmão Pio Gonçalves Chaves Junior, pelo incentivo na minha vida acadêmica.

A minha irmã Andrea C. H. C. dos Santos e sua maravilhosa família que me acolheu durante o transcorrer deste curso.

A minha amiga Cleidiana, pela sua presença nas horas de maior necessidade.

Ao meu amigo Netian, que tanto me incentivou a chegar a tal mérito.

Aos companheiros de curso Luciano, Bráulio, Rose, Ricardo e demais colegas pelas ajudas no transcorrer do curso de doutorado.

A minha orientadora, Dra Dulce Maria de Araújo Melo, pelas contribuições profissionais e amizade.

Aos amigos Marcos, Roberlúcia e demais colegas do LTM pela amizade e ajuda nas horas de necessidade.

A CAPES, pela bolsa de estudo cedida.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para realização de deste trabalho.

Vença Seus Obstáculos

Certa lenda conta que estavam duas crianças patinando em cima de um lago congelado. Era uma tarde nublada e fria e as crianças brincavam sem preocupação.

De repente, o gelo se quebrou e uma das crianças caiu na água.

A outra criança vendo que seu amiguinho se afogava debaixo do gelo, pegou uma pedra e começou a golpear com todas as suas forças, conseguindo quebrá-lo e salvar seu amigo.

Quando os bombeiros chegaram e viram o que havia acontecido, perguntaram ao menino:

- Como você fez isso? É impossível que você tenha quebrado o gelo com essa pedra e suas mãos tão pequenas!

Nesse instante apareceu um ancião e disse:

- Eu sei como ele conseguiu.

Todos perguntaram:

- Como?

O ancião respondeu:

- Não havia ninguém ao seu redor para lhe dizer que não poderia fazer!

"SE PODES IMAGINAR, PODES CONSEGUIR"
(Albert Einsten)

Capítulo 1.0 Introdução e Objetivos

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Publicações feitas até o momento.....	iii
Índice de Tabelas.....	iv
Índice de Figuras.....	v
Índice de Símbolos.....	vii
1.1 Introdução	8
Objetivos Específicos:.....	10

Capítulo 2.0 Revisão da Literatura

2.1 Revisão da Literatura.....	12
2.1.1 Compostos de Cério e de Níquel.....	13
2.2 Processo Pechini.....	14
2.3 Termogravimetria.....	17
2.3.1 Cinética da Decomposição Térmica.....	17
2.3.2 Análise Cinética do Sistema.....	19
2.3.3 Tratamento Matemático das Equações Cinéticas não-Isotérmicas ou Dinâmicas.....	23
2.3.4 Determinação do Modelo Cinético.....	29
2.3.5 Efeito da Compensação Cinética.....	31
2.3.6 Comparação entre o Método Dinâmico e Isotérmico.....	33
2.3.7 Parâmetros Termodinâmicos de Ativação.....	34
2.4 Difração de raios X e o Método Rietveld.....	35
2.4.1 Ajuste do Padrão de Difração Calculado ao Padrão Observado.....	37
2.4.2 Método dos Mínimos Quadrados.....	38

2.4.3 Funções do Perfil de Padrões de Difração.....	40
2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	43
2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44

Capítulo 3.0 Procedimento Experimental

3.0 Síntese.....	46
3.1 Preparação de Citrato de Níquel.....	46
3.2 Obtenção dos pós.....	46
3.3 Técnicas de caracterização.....	49
3.3.1 Análise Térmica.....	49
3.3.1.1 Termogravimetria.....	49
3.3.1.2 Estudo Cinético.....	49
3.3.1.3 Escolha do Mecanismo das Reações de Decomposição Térmica.....	49
3.3.1.4 Determinação dos Parâmetros Cinéticos utilizando as equações de Coats – Redfern.....	50
3.3.1.5 Efeito da Compensação Cinética.....	51
3.3.1.6 Determinação dos Parâmetros Termodinâmicos de Ativação.....	51
3.3.1.7 Análise Térmica Diferencial.....	52
3.3.2 Difração de Raio X e o Método Rietveld.....	52
3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	54
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54

4.0 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização.....	56
4.1.1 Análise Térmica.....	56
4.1.2 Difração de Raio X.....	58
4.1.3 Análise Microestrutural pelo Método Rietveld.....	60
4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	64
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67

4.2 Cinética de Decomposição Térmica.....	71
4.2.1 Estudo Dinâmico.....	71
4.2.2 Efeito da Compensação Cinética.....	73
4.2.3 Parâmetros Termodinâmicos de Ativação.....	74

Capítulo 5.0 Conclusões

5.0 Conclusões.....	76
• <i>Sugestões para trabalhos futuros.....</i>	<i>78</i>

Capítulo 6.0 Referências Bibliográficas

6.0 Referências Bibliográficas	79
--------------------------------------	----

Resumo

O óxido de cério tem um alto potencial em uso para remoção de pós poluentes de combustão, remoção de matérias orgânicas de águas residuais e na tecnologia de células a combustível. O óxido de níquel é um material atraente devido a sua excelente estabilidade química, bem como suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Neste trabalho, sistemas de $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ nas razões molares 1:1(I), 1:2(II) e 1:3(III) metal-ácido cítrico foram sintetizados utilizando o método Pechini. Foram utilizadas técnicas de TG / DTG e DTA para monitorar o processo de degradação da matéria orgânica até a formação do óxido. Através da análise termogravimétrica e aplicando-se o método dinâmico proposto por Coats-Redfern, foi possível realizar estudos das reações de decomposição térmica com o intuito de propor o possível mecanismo pelo qual a reação se processa, como também, a determinação de parâmetros cinéticos como energia de ativação, E_a , fator pré-exponencial e parâmetros termodinâmicos de ativação. Foi observado que ambas as variáveis exercem grande influência na formação do complexo polimérico precursor. O modelo que melhor ajustou-se aos dados experimentais no modo dinâmico foi o R3, que consiste de crescimento nuclear, onde, os núcleos formados crescem até atingirem uma interface de reação contínua, este, propõe uma simetria esférica (ordem 2/3). Os valores de entalpia de ativação do sistema evidenciaram que a reação no estado de transição é exotérmica. As variáveis de composição, juntamente com a variável temperatura de calcinação foram estudadas por diferentes técnicas, tais como: DRX, IV e MEV. Também foi realizado um estudo microestrutural pelo método de Rietveld, cuja rotina de cálculo foi desenvolvida para ser executada no pacote do programa Fullprof Suíte, e analisada pela função pseudo-Voigt. Verificou-se que a variável razão molar metal-ácido cítrico no sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (I),(II),(III) tem forte influência nas propriedades microestruturais, tamanho de cristalito e microdeformação de rede, e podem ser usados para controlar estas propriedades.

Palavras-Chave: óxido de cério e óxido de níquel, parâmetros cinéticos, microdeformação.

Abstract

The cerium oxide has a high potential for use in removing pollutants after combustion, removal of organic matter in waste water and the fuel-cell technology. The nickel oxide is an attractive material due to its excellent chemical stability and their optical properties, electrical and magnetic. In this work, CeO₂-NiO- systems on molar ratios 1:1(I), 1:2(II) e 1:3(III) metal-citric acid were synthesized using the Pechini method. We used techniques of TG / DTG and ATD to monitor the degradation process of organic matter to the formation of the oxide. By thermogravimetric analysis and applying the dynamic method proposed by Coats-Redfern, it was possible to study the reactions of thermal decomposition in order to propose the possible mechanism by which the reaction takes place, as well as the determination of kinetic parameters as activation energy, E_a , pre-exponential factor and parameters of activation. It was observed that both variables exert a significant influence on the formation of complex polymeric precursor. The model that best fitted the experimental data in the dynamic mode was R3, which consists of nuclear growth, which formed the nuclei grow to a continuous reaction interface, it proposes a spherical symmetry (order 2 / 3). The values of enthalpy of activation of the system showed that the reaction in the state of transition is exothermic. The variables of composition, together with the variable temperature of calcination were studied by different techniques such as XRD, IV and SEM. Also a study was conducted microstructure by the Rietveld method, the calculation routine was developed to run the package program FullProf Suite, and analyzed by pseudo-Voigt function. It was found that the molar ratio of variable metal-citric acid in the system CeO₂-NiO (I), (II), (III) has strong influence on the microstructural properties, size of crystallites and microstrain network, and can be used to control these properties.

Keywords: oxide cerium and oxide nickel, parameters kinetic, microstrain.

Publicações feitas até o momento

Obtenção do sistema $Zn_2Ti_{1-x}Me_xO_4$ (Me = Cu e Sn) com propriedades fotoluminescentes.(Publicação nos ANAIS do 47º CBC) **A.C. Chaves**; M.A.M.A.Maurera; M.F.S.TRINDADE; I.M.G. dos Santos; A.G de Souza; S.J.G. de Lima; I. Lucia; E.Longo.

Caracterização Térmica e Analítica das Argilas, empregadas como matéria prima para cerâmica vermelha. (Publicação nos ANAIS do 47º CBC) **A.C. Chaves**; K. S. Silva; M.F.S.Trindade; I.M.G. dos Santos; A.G de Souza; S.J.G. de Lima;

Synthesis and characterization of $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$ obtained by polymeric precursors method' - *Materials Letters*. Autores: *M. A. F de Souza, R. A. Candeia, S. C. Souza, A. C. Chaves* , S. J. G. Lima,, E. Longo, L. E. B. Soledade, I. M. G. Santos, A. G. Souza

Influência do Vanádio nas Propriedades Morfológicas Estruturais e Fotoluminescentes do Titanato de Zinco (Zn_2TiO_4) – *Revista Cerâmica*. Autores: **A. C.Chaves**, M. S. C. Câmara, L.L.M. Sales, A. G. Souza, I. M. G. Santos, D. M. A. Melo e E. Longo

Síntese e Caracterização do Cobaltato de Cério através do Método dos Precursores Poliméricos. (Publicação nos ANAIS do 49º CBC). Autores: **A. C. Chaves.**; *L.L.M. Sales.*; *D. M. A. Melo .*; *A. G. Souza.*

Photoluminescence in disordered Zn_2TiO_4 - *A.C. Chaves* ; S. J. G. Lima , R. C. M. U. Araújo, M. A. M. A. Maurera, E. Longo, P. S. Pizani, L.G.P. Simões, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, I. M. G. Santos . *Journal of Solid State Chemistry*; **179(2006) 985-992.**

Índices de Tabelas

Tabela 1.0 - Equações Cinéticas para a Decomposição Térmica dos Sólidos.....	30
Tabela 2.0 - Precursores utilizados na preparação da síntese.....	46
Tabela 3.0 - Modelos cinéticos e função $g(\alpha)$ utilizados para determinar o provável mecanismo da 1ª etapa da reação de decomposição térmica.....	50
Tabela 4.0 - Parâmetros Microestruturais do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ preparado pelo método Pechini e refinado por Rietveld.....	62
Tabela 5.0 - Mecanismo de Decomposição Térmica do Sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (II, III) metal ácido-cítrico.....	72
Tabela 6.0 - Parâmetros Cinéticos obtidos por termogravimetria dinâmica conforme proposto por Coats-Redfern para o sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (II, III) metal-ácido.....	73
Tabela 7.0 - Parâmetros Termodinâmicos de Ativação para o sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ nas razões molares (II, III) metal-ácido cítrico segundo o modelo R3.....	75

Índice de Figuras

Figura 1.0 - Representação geral do processo “Pechini”.....	16
Figura 2.0 - Comparação entre as funções gaussianas, lorentziana e pseudo-voigt.....	42
Figura 3.0 - Fluxograma de Preparação da Síntese do Sistema CeO ₂ -NiO.....	48
Figura 4.0 - Curva TG/DTG/DTA para o sistema CeO ₂ -NiO (I) metal ácido-cítrico.....	56
Figura 5.0 - Curva TG/DTG/DTA para o sistema CeO ₂ -NiO (II) metal ácido-cítrico).....	56
Figura 6.0 - Curva TG/DTG/DTA para o sistema CeO ₂ -NiO (III) metal ácido-cítrico.....	57
Figura 7.0 - Difrátograma do sistema CeO ₂ -NiO (I) metal ácido-cítrico, com evolução da temperatura (a) 750 °C,(b) 900 °C e (c) 1050 °C.....	58
Figura 8.0 - Difrátograma do sistema CeO ₂ -NiO (II) metal ácido-cítrico, com evolução da temperatura (a) 750 °C,(b) 900 °C e (c) 1050 °C.....	59
Figura 9.0 - Difrátograma do sistema CeO ₂ -NiO (III) metal ácido-cítrico, com evolução da temperatura (a) 750 °C,(b) 900 °C e (c) 1050 °C.....	59
Figura 10 - Observados (pontilhados), calculados (linhas sólidas) e diferença de perfis de padrão de raios -X para CeO ₂ – NiO tratado a 1050 °C por 2h, numa razão (metal- ácido cítrico) equivalente a (a) I, (b) II e (c) III.....	61

Figura 11 - Variação da Natureza (a) Tamanho de Cristalito (b) Microdeformação CeO ₂ (linha sólida) e NiO (linhas pontilhadas) preparados em diferentes razões molares (metal-ácido cítrico) e com evolução da temperatura.....	64
Figura 12 - Figura 12 - Espectro de FTIR do sistema CeO ₂ -NiO (I) metal ácido-cítrico a diferentes temperaturas.....	65
Figura 13 - Espectro de FTIR do sistema CeO ₂ -NiO (II) metal ácido-cítrico a diferentes temperaturas.....	65
Figura 14 - Espectro de FTIR do sistema CeO ₂ -NiO (III) metal ácido-cítrico a diferentes temperaturas.....	66
Figura 15 - MEV do sistema CeO ₂ – NiO na razão molar 1:1 nas faixas de temperatura de 900 °C (a) 1050 °C(b).....	68
Figura 16 - MEV do sistema CeO ₂ – NiO na razão molar 1:2 nas faixas de temperatura de 900 °C (a) 1050 °C(b).....	69
Figura 17 - MEV do sistema CeO ₂ – NiO na razão molar 1:3 nas faixas de temperatura de 900 °C (a) 1050 °C(b).....	71
Figura 18 - Efeito da Compensação Cinética do Sistema CeO ₂ -NiO (II, III) metal ácido-cítrico.....	74

Índice de Símbolos

ΔG^* : Energia livre de ativação;

ΔH^* : Entalpia de ativação;

ΔS^* : Entropia de ativação;

k – Constante de velocidade de decomposição térmica;

E_a – Energia de Ativação Aparente;

A - Fator Pré-Exponencial;

n - Ordem de reação;

α - Fração decomposta;

T - Temperatura;

t - Tempo;

R3: Mecanismo baseado em modelos geométricos, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica;

DTA: Análise Térmica Diferencial;

TG: Termogravimetria;

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial;

DRX: Difração de raios X;

IV: FTIR;

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura;

Φ : ângulo de fase;

2θ : ângulo de Bragg;

R_B : Índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg;

R_{exp} : Índice da qualidade do refinamento padrão;

R_{wp} : Índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração de raios X;

U,V,W: Parâmetros que definem a largura total a meia altura;

GoF: "goodness of fit" ou precisão do ajuste.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 Introdução e Objetivos

O ar, tal como a água e o solo, é um recurso indispensável na Terra. Através de ciclos naturais, seus constituintes são consumidos ou reciclados. A atmosfera tem assim, certa capacidade depuradora que, em condições naturais, garante a eliminação dos materiais nela descarregados pelos seres vivos. O desequilíbrio deste sistema natural autoregulado conduz à acumulação na atmosfera de substâncias nocivas à vida, fazendo nascer a necessidade de uma ação de prevenção ou de saneamento artificial que, conforme o caso seja capaz de assegurar a manutenção da qualidade do ar.

A partir da década de 70, visando minimizar a presença desses poluentes na atmosfera, alguns países do primeiro mundo estabeleceram legislações restritivas às essas emissões. No Brasil as emissões desses poluentes por veículos automotivos, representam cerca de 90% do total das emissões. Sendo assim, o desenvolvimento de novas tecnologias para descontaminação ambiental tem sido de grande interesse para vários ramos da indústria, inclusive a indústria de petróleo e automotiva. A melhor solução encontrada para o controle dessas emissões tem sido a utilização de catalisadores antipoluentes.

Os catalisadores permitem o controle da emissão de NO_x dos motores de gasolina convencionais, sempre que a relação ar/combustível for mantida perto da estequiométrica. Esses catalisadores são formados por um suporte, geralmente alumina modificada com promotores como o óxido de cério, zircônia e com cério/zircônia, e metais de transição.

Sistemas contendo elementos terras raras e metais de transição são materiais potenciais para a obtenção catalisadores antipoluentes, devido a sua excelente estabilidade química e hidrotérmica. O óxido de cério tem sido aplicado em várias áreas industriais como absorvedor de oxigênio e por essa razão tem estimulado vários pesquisadores a investigar novas rotas de síntese e formulações químicas para aplicação desse material na forma de óxido combinado com níquel. O óxido de cério juntamente com o óxido de níquel são potenciais catalisadores para reforma de metano e são considerados materiais importantes, por atuar como catalisadores para oxidação, além de possuírem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, quando combinados ou mesmo quando separados.

Nos últimos anos, partículas nanocristalinas de óxido de cério (CeO_2) foram amplamente estudadas devido a sua utilização como absorventes UV e filtros, sensores de gás, catalisadores heterogêneos, entre outros. (HUEY *et. al.*, 2005). O CeO_2 tem um alto potencial para remoção de poluentes resultantes de combustão, remoção de matérias orgânicas de águas

residuais e atualmente é um dos componentes das células a combustível de óxido sólido (SITTHIPHONG PENG PANICH *et. al.*, 2002).

O Cério é um dos componentes essenciais da nova geração de materiais fosforescentes e também desponta como catalisador nos processos de oxidação industrial seja na área de química e/ou petroquímica. Ele absorve fortemente na faixa abaixo de 400 nm, demonstrando que existe transferência de carga do metal para o ligante, fato esse evidenciado a partir da banda gap desse material (A.M. G. PEDROSA *et. al.*, 2004).

O óxido de níquel tem sido usado como material antiferromagnético e sensores químicos funcional. Além disso, é considerado um modelo de semicondutores do tipo – p na condutividade de filmes, devido a sua ampla faixa de gap de energia que vai de 3,6 a 4,0 eV. O níquel é um elemento que apresenta uma excelente resistência à corrosão e propriedades de resistência ao desgaste (HAO-LONG CHEN *et. al.*, 2005)

São inúmeras as aplicações dos óxidos em estudo; aplicações estas que vão desde a produção de filmes finos até aplicações na indústria petroquímica. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo estudar a síntese do óxido $\text{CeO}_2\text{-NiO}$, determinação da sua estabilidade térmica, estudo dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos e análise microestrutural desses materiais, os quais são de fundamental importância para definir onde e como eles podem ser aplicados.

Objetivos Específicos:

- ✓ Sintetizar o sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ pelo método Pechini;
- ✓ Caracterizar os sistemas obtidos usando as técnicas de TG/DTG, DTA, difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e MEV;
- ✓ Estudar o perfil de decomposição térmica dos sistemas através das curvas TG visando estabelecer a natureza do comportamento térmico dos sistemas sintetizados utilizando o método dinâmico proposto por Coast-Redfern;
- ✓ Obter os parâmetros cinéticos: energia de ativação aparente (E_a), fator pré-exponencial (A), ordem de reação (n) e constante de velocidade (k) sob condições dinâmicas;
- ✓ Verificar a obediência dos parâmetros cinéticos dinâmicos com relação ao Efeito da Compensação Cinética;
- ✓ Estimar os parâmetros termodinâmicos do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$.

- ✓ Verificar a evolução das fases do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (I),(II),(III) nas temperaturas de 750, 900 e 1050 °C.
- ✓ Determinar o tamanho de cristalito, os parâmetros de rede, a microdeformação estrutural e as porcentagens das fases do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$, utilizando o método de Rietveld, cuja a rotina de cálculo foi desenvolvida para ser executada no pacote do programa Fullprof Suíte (T. ROISNEL *et. al.*, 2005) e analisada pela função pseudo-Voigt (convoluções Gaussianas e funções de Lorentz)..

CAPÍTULO 2

REVISÃO LITERATURA

2.1 Revisão da Literatura

2.1.1 Compostos de Cério e de Níquel

Os elementos terras raras que apresenta maior importância na área industrial, são o lantânio e o cério, os óxidos destes elementos são comumente utilizados como promotores estruturais e eletrônicos em varias aplicações no campo da catalise ambiental (SARA COLUSSI *et al.*, 2007). Existem varias aplicações emergentes ou processos nos quais os óxidos de terras raras, particularmente o CeO_2 , são comumente investigados. O óxido de cério em um sistema de mistura de óxidos é o composto chave para reações catalíticas de reforma ou oxidação parcial de metano.

O cério é o elemento mais abundante das terras-raras. Ele é caracterizado quimicamente por ter dois estados de valência: o 3+ (ceroso) e o 4+ (cérico). As numerosas aplicações do Cério incluem metalurgia, vidro, cerâmica e catalisadores. Nas indústrias de aço ele é usado para remover o oxigênio e enxofre formando oxissulfetos estáveis e restando traços de elementos indesejáveis como o chumbo e o antimônio.

A utilização do óxido de cério (CeO_2) como componente em catalisadores TWC (*three-way catalysts*) para tratamento dos gases de exaustão dos veículos automotivos tem sido a sua mais importante aplicação e tem estimulado uma intensa pesquisa nesta área (TROVARELLI, 2007).

Os primeiros compostos de níquel com metais terras raras foram obtidos por DEMAZEAU e colaboradores (1971), a partir da mistura dos óxidos de terras raras e níquel 2+ utilizando KClO_3 na proporção 1: 2 : 1,5 em cadinho de platina e sob tratamento térmico a 950 °C sob pressão de 60 atm de oxigênio por 12 minutos. Nesse procedimento foi possível obter os óxidos desejados, mas em quantidades muito pequenas, impossibilitando a sua caracterização.

A dificuldade na síntese destes materiais é inerente a estabilização dos cátions Ni^{3+} que aumenta quando o tamanho da terra rara diminui e ocorre apenas quando os precursores são submetidos a altas temperaturas e pressões de oxigênio .

A literatura cita que na maioria dos procedimentos para obtenção de óxidos mistos, o método cerâmico foi um dos mais usados no passado (GARCIA-MUÑOZ *et al.*, 1992 e 1995). Existe também na literatura, a síntese de óxidos mistos utilizando o processo sol-gel

(RAO, C.N.R, 1993). Por exemplo, Vassilou e colaboradores (1989), prepararam a partir da decomposição térmica de nitratos metálicos utilizando o método sol-gel, NdNiO_3 a 650°C sob pressão de 10 atm de oxigênio. Também foram preparados os óxidos TRNiO_3 (TR = La, Pr, Nd, Sm e Eu), utilizando o método cerâmico a 1000°C sob pressão de 150 – 200 atm de oxigênio por vários dias (LACORRE, P. *et al.*, 1991). Estes materiais não são obtidos de forma convencional, necessitando de condições especiais, tais como, equipamentos relativamente sofisticados, célula de alta pressão e tratamentos térmicos drásticos.

Norman *et al.*, 1999, prepararam LaNiO_3 monofásico usando três diferentes métodos: evaporação da mistura dos nitratos metálicos, coprecipitação da mistura dos nitratos e a técnica sol-gel.

Os óxidos de terras raras e níquel normalmente formam estrutura perovskita em condições satisfatórias, dependendo do método de síntese, MELO *et al.*, 2002, entretanto o níquel não forma óxido estequiométrico com o cério, uma vez que o níquel muda seu estado de oxidação de +2 para +3 e o cério permanece no estado de oxidação +4. Embora esse comportamento seja naturalmente observado na literatura, o óxido misto CeO_2/NiO é bastante utilizado na área de catálise uma vez que o óxido de cério funciona muito bem em reações de óxido redução.

2.2 Processo Pechini

A técnica de polimerização contendo precursores poliméricos é originalmente conhecida como processo Pechini (PECHINI, M.P, 1967), onde uma solução de etilenoglicol (EG), ácido cítrico (AC) e íons metálicos são polimerizados formando uma resina tipo poliéster. O método é baseado na quelação ou complexação dos cátions metálicos que podem estar na forma de nitratos, cloretos, oxalatos, acetatos por um ácido hidroxicarboxílico como ácido cítrico. O processo de quelação ocorre durante a mistura dos cátions e ácido cítrico em solução aquosa, onde é adicionado o etilenoglicol e mantido sob aquecimento a temperatura entre $90\text{-}100^\circ\text{C}$ até a completa eliminação da água. A polimerização ocorre entre $130\text{-}140^\circ\text{C}$ por intermédio da reação de poliesterificação do sal do citrato e etilenoglicol com a formação de uma resina poliéster transparente.

O aquecimento da resina polimérica (à temperatura de aproximadamente 300°C) causa a quebra do polímero e a expansão da resina pelo aprisionamento dos gases H_2O , CO_2 e CO , devido à decomposição, formando o que se denomina “puff”. A resina expandida constitui-se

de material semicarbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. Durante o processo de pirólise, mesmo quando as ligações químicas estão sendo distribuídas, é assumido que há pouca segregação dos cátions presentes devido ao aumento da viscosidade. Esse aumento faz com que a mobilidade dos cátions seja baixa, e eles sejam aprisionados na cadeia polimérica. Nessa etapa o poliéster é decomposto para eliminar o excesso de matéria orgânica e o cátion é oxidado formando a fase desejada.

A idéia geral do método é obter uma distribuição aleatória de cátions a nível atômico na resina sólida. As desvantagens do método dos precursores poliméricos são as grandes quantidades de perda de massa e as formações de partículas aglomeradas durante a calcinação. O controle da perda de massa na decomposição térmica dos precursores é fundamental para o aperfeiçoamento do método (MASATO, 1998 e LESSING, 1989). Poucos trabalhos têm relacionado à morfologia da partícula e aglomerados com a obtenção do material pelo método dos precursores poliméricos. Tai e Lessing (1992) identificaram a necessidade de um controle na razão entre etilenoglicol e ácido cítrico na obtenção de precursores porosos moles, que são necessários para se obter partículas livres ou fracamente aglomeradas. Excesso de etilenoglicol ou ácido cítrico pode retardar a expansão do polímero ou favorecer reações complexas que afetam a sua formação (LEITE, 1995). No método dos precursores poliméricos a memória química do material é função do óxido formador da rede e dos cátions modificadores da rede que pode facilitar ou dificultar a formação do composto cujas etapas envolvidas no processo Pechini são ilustradas na Fig.1.0.

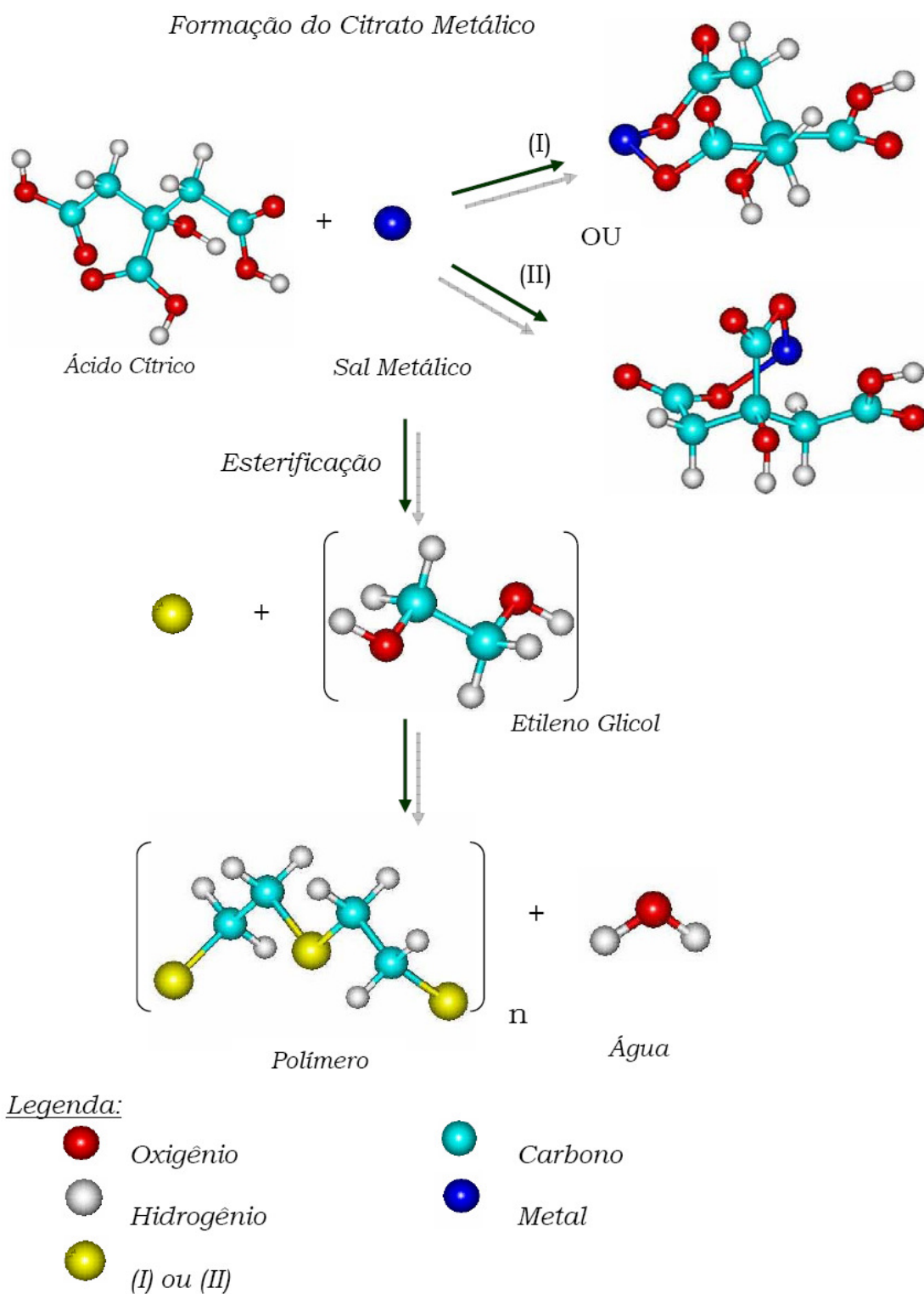


Figura 1.0- Representação geral do processo “Pechini”

2.3 Termogravimetria

A Termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de pós cerâmicos, principalmente daqueles obtidos através do método Pechini, bem como de outros materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições isotérmicas e não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura.

Uma curva termogravimétrica de um material tem exatamente a imagem especular de cada óxido formado, pois os resultados vão depender, principalmente, dos seguintes parâmetros: granulometria da amostra, difusão, tipo de atmosfera usada e tipo de equipamento usado.

2.3.1 Cinética da Decomposição Térmica

As substâncias, quando submetida a tratamentos térmicos, podem sofrer transformações físicas e químicas tais como: fusão, recristalização e decomposição térmica.

Em todos estes processos, é evidente a alteração da concentração de defeitos na rede cristalina. As reações de decomposição térmica nos sólidos são processos onde os constituintes que pertencem à rede cristalina, ao sofrerem tratamentos térmicos, desfazem-se e dão origem a outras substâncias. Estas transformações podem ocorrer mesmo abaixo do ponto de fusão normal do sólido e, mesmo que as equações estequiométricas que as descrevem sejam simples, freqüentemente ocorrem diversos estágios intermediários, o que requer bastante atenção nas análises cinéticas.

Nos últimos anos, técnicas termogravimétricas têm sido aplicadas para elucidar o processo de termodecomposição de materiais cerâmicos, objetivando a obtenção de novos processos e materiais catalíticos com propriedades físico-químicas adequadas com intuito de reduzir os custos e favorecer um alto valor agregado.

O conhecimento da cinética e do provável mecanismo das reações de decomposição térmica de sólidos, devido a sua utilidade prática na indústria, na produção de materiais de

construção e de óxidos catalíticos, na preparação de metais de alto grau de pureza, entre outros, constitui-se num ponto fundamental da investigação química.

O estudo da decomposição térmica dos sólidos compreende três etapas principais:

- ✓ Isolamento e identificação dos intermediários e produtos finais da reação;
- ✓ Determinação das constantes de velocidade;
- ✓ Determinação dos parâmetros cinéticos que caracterizam as reações de decomposição térmica.

O desenvolvimento de uma reação de decomposição térmica de sólidos depende de vários fatores, que são classificados em internos e externos.

Os principais fatores internos (PYSIAK, 1989) e (PYSIAK et al., 1992) são:

- ✓ Conteúdos energéticos dos reagentes e dos produtos da reação;
- ✓ Energia de ativação do processo;
- ✓ Defeitos na rede cristalina;
- ✓ Estado de dispersão dos reagentes;
- ✓ Semelhanças entre os reagentes e os produtos da reação.

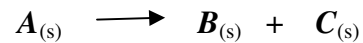
Os principais fatores externos (GALWEY, 1967) e (PYSIAK et al., 1984) são:

- ✓ Temperatura;
- ✓ Pressão e composição da fase gasosa;
- ✓ Granulometria da amostra;
- ✓ Razão de aquecimento;
- ✓ Tipo de porta-amostra;
- ✓ Compactação da amostra
- ✓ Presença de aditivos e de catalisadores

Os fatores que podem ser controlados são: granulometria da amostra, temperatura, tempo de reação, pressão, composição do produto gasoso e razão de aquecimento da amostra. A velocidade da reação é função dos parâmetros que descrevem as condições do processo estudado; o objetivo principal do estudo da cinética é encontrar a expressão analítica correspondente ao sistema que se está estudando.

As reações estudadas na análise térmica são consideradas reações heterogêneas (BROW, 1988 e BRAGA, 1989). A classificação dos processos heterogêneos é geralmente complexa e fornece pouca informação com relação à natureza física. Uma classificação mais adequada pode ser dada do ponto de vista do mecanismo do processo.

Entre as reações que envolvem sólidos, as mais exploradas são as do tipo:



Estas reações são mais fáceis de serem estudadas experimentalmente pois, a fração decomposta (α) pode ser determinada em função da perda de massa do reagente e por expressões matemáticas mais simples.

2.3.2 Análise Cinética do Sistema

A velocidade da reação é definida em função da fração decomposta, (α), que nas medidas termogravimétricas corresponde à relação da perda de massa no tempo t , ou temperatura, T , e a perda de massa total para um dado estágio da reação.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1.0)$$

onde: m_0 = massa inicial da amostra; m_∞ = massa da amostra no final do estágio em estudo; m_t = massa da amostra no tempo, t , ou temperatura, T .

No tratamento assume-se que (α) representa uma única etapa de decomposição. Como a decomposição térmica de sólidos é um processo bastante complicado, não há, portanto, uma única equação que descreva todos os casos. Em função disso, seguem-se duas linhas de tratamentos teóricos da decomposição: isotérmica e não-isotérmica, cujos processos são controlados por nucleação, por mecanismos de difusão e por reações na fase limítrofe, os quais incluem aspectos geométricos e físico-químicos (YOSHIDA, 1993):

✓ Método Isotérmico

Quando se utiliza o método isotérmico, obtém-se como resultado curvas cinéticas que ilustram a relação entre a fração decomposta (α), e o tempo (t). O estudo da cinética de reações de decomposição térmica de sólidos usando o método isotérmico é fundamentado na seguinte equação de velocidade:

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.1)$$

Em que:

t = Tempo de reação;

T = Temperatura da amostra.

A função $f(\alpha)$ é determinada experimentalmente e indica o provável mecanismo através do qual a reação de decomposição térmica se processa.

Desenvolvendo a Equação 1.1, temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \therefore \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \therefore \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \int_0^t dt \quad (1.2)$$

Fazendo

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (1.3)$$

teremos :

$$g(\alpha) = kt \quad (1.4)$$

Esta expressão é totalmente aceita para reações homogêneas e pode ser estendida para reações heterogêneas. Assim, para distinguir entre reações homogêneas e heterogêneas no estado sólido, os parâmetros cinéticos devem ser designados como aparentes, portanto,

quando se tratar de reações heterogêneas o fator pré-exponencial (A), deve ser chamado de fator pré-exponencial e a energia de ativação (E_a) deve ser chamada de energia de ativação aparente.

Cada curva cinética é tratada matematicamente e este tratamento consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. O melhor modelo é aquele que apresenta o menor desvio padrão e o maior coeficiente de correlação linear entre os valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$, como também um valor aceitável para a energia. Definido o modelo cinético que descreve a reação em estudo (Equação. 1.4), a repetição do experimento em diferentes temperaturas permite que se calcule a energia de ativação e o fator pré-exponencial através da Equação de Arrhenius na forma linearizada, onde R é a constante universal dos gases:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (1.5)$$

✓ Método não-Isotérmico ou Dinâmico

O método não-isotérmico ou dinâmico através da técnica termogravimétrica tem sido difundido com rapidez nas últimas décadas em estudos cinéticos de decomposição térmica de sólidos. Em meados de 1928, foram inseridos os primeiros conceitos de cinética dinâmica através de (AKAHIRA, 1958). Porém, só a partir da década de 60 é que esta técnica tornou-se interessante, em virtude dos vários trabalhos pioneiros publicados por diversos autores (BORCHARDT e DANIELS, 1957), (FREEMAN e CARROLL, 1958), (DOYLE, 1961), (HOROWITZ e METZGER, 1963), (COATS e REDFERN, 1964), (OZAWA, 1965) e (OZAWA, 1970), (REICH, 1966), (ZSAKÓ, 1968), (SHARP e WENTWORTH, 1968).

Assim como no método isotérmico, os cálculos cinéticos da Termogravimetria dinâmica são baseados na Equação 1.1:

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.1)$$

Onde o valor de $k(T)$, que geralmente aplica-se em intervalos limitados de temperatura (SESTAK, 1966 e ZSAKÓ, 1996), é substituído de acordo com a equação de Arrhenius, Equação 1.1 e incluindo-se a razão de aquecimento:

$$\phi = \frac{dT}{dt} \quad (1.6)$$

Substituindo a Equação 1.6 temos a seguinte Equação:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (1.7)$$

Escrevendo a Equação 1.7 na forma integral temos:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (1.8)$$

O primeiro termo da Equação 1.8 é de fácil resolução e depende da função $f(\alpha)$, no entanto, a integral da exponencial não apresenta solução analítica, mesmo assim, têm sido propostas várias aproximações para a resolução do cálculo desta equação, originando assim, métodos diferentes para a obtenção dos cálculos dos parâmetros cinéticos (WENDLANDT et. al., 1973 e COATS et. al., 1964).

A equação 1.8 é geralmente expressa da seguinte forma:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (1.9)$$

Onde $p(x)$ representa a integral conhecida como integral de temperatura $x = E/RT$:

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (1.10)$$

Uma aproximação freqüentemente utilizada para a integral $p(x)$ é obtida por DOYLE (1961):

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (1.11)$$

2.3.3 Tratamento Matemático das Equações Cinéticas não-Isotérmicas ou Dinâmicas

O tratamento matemático das equações não-isotérmicas é realizado de acordo com os três métodos propostos na literatura (WENDLAND, 1986): Diferencial; Aproximação e Integral. Neste trabalho foi utilizado o método integral a partir da Equação 1.8. Além deste método, também foi utilizado o proposto por Coats Redfern para determinação dos parâmetros cinéticos.

✓ Métodos Diferenciais

No caso destes métodos, o mais difundido é o de FREEMAN - CARROL (1958), o qual utiliza apenas uma curva para determinar os parâmetros cinéticos. De acordo com os autores, a equação que descreve a reação de decomposição térmica é:



A expressão da velocidade de consumo do reagente A é dada por:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} X^n \quad (1.12)$$

Em que n corresponde a ordem de reação e X é a relação existente com a perda de massa, W , dado por:

$$-dx = \frac{m_0}{W_\infty} dW \quad (1.13)$$

Integrando a Equação 1.13 temos;

$$X = \frac{m_0}{W_\infty} (W_\infty - W) \quad (1.14)$$

Em que:

m_0 = massa inicial da amostra;

W_∞ = perda de massa no final do estágio;

W = perda de massa numa dada temperatura.

Substituindo-se as Equações 1.13 e 1.14 na Equação 1.12 e diferenciando a forma logarítmica teremos:

$$\frac{\Delta \log \left(\frac{dW}{dt} \right)}{\Delta \log W_r} = n - \frac{E}{2,303} \Delta \frac{1}{T} \quad (1.15)$$

Onde W_r corresponde à diferença entre a perda de massa no final do estágio e a perda de massa a uma dada temperatura.

A Equação 1.15 é a equação de FREEMAN-CARROLL (1958). Para comprovar a validade da equação proposta, os autores a aplicaram esse modelo na decomposição térmica do oxalato de cálcio, obtendo bons resultados com relação aos dados experimentais encontrados na literatura. Outros métodos diferenciais têm sido propostos, como o método de FLYNN - WALL (1966), o qual se baseia na perda de massa estimada a diferentes razões de aquecimento.

✓ Métodos de Aproximação

Os métodos de aproximação baseiam-se na Equação 1.8, onde no segundo termo da equação, a integral é aproximada com a inclusão da temperatura do pico da DTG. Poucas equações foram propostas utilizando este tratamento matemático por aproximações, entre elas, destacam-se:

- ✓ Van Krevelen e Colaboradores (1951);
- ✓ Horowitz e Metzger (1963).

A equação de Horowitz - Metzger foi a que mais se destacou, onde os autores tomaram por base a Equação 1.8.

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

onde a função $f(\alpha)$ pode assumir qualquer um dos valores abaixo:

$f(\alpha) = (1 - \alpha)$ quando a ordem de reação for igual a 1.

$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ quando a ordem de reação for diferente de 1.

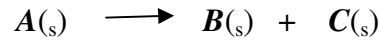
✓ Métodos Integrais

Os métodos integrais são os mais preferidos, pois, não apresentam a desvantagem da dispersão de dados que freqüentemente impossibilita ou dificulta a utilização dos métodos diferenciais e de aproximação (SESTAK et al., 1971), (FLYNN et al., 1966), (SESTAK, 1979), (ZSAKÓ, 1976). Contudo, com relação aos sistemas nos quais, os parâmetros cinéticos mudam durante o progresso da reação de decomposição térmica, os métodos derivados apresentam vantagem decisiva (ZSAKÓ, 1996). Várias equações foram propostas, dentre elas destacam-se as de DOYLE (1961), ZSAKÓ (1968), COATS e REDFERN (1964), MADHUSUDANAN, et al (1993), OZAWA (1965), REICH e STIVALA (1978) entre outros.

Os métodos integrais se originam nas diferentes aproximações propostas para resolver a integral de $p(x)$ representada na Equação (1.10). Dentre estes métodos, o mais largamente aplicado e o mais simples é o de COATS e REDFERN (1964).

Os princípios do método de COATS - REDFERN (1964) estão descritos abaixo.

Na reação:



A velocidade de consumo de A é expressa pela Equação 1.8:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

onde a função $f(\alpha)$ utilizada pelo autor é a que representa o modelo de ordem de reação ou seja:

$f(\alpha) = (1 - \alpha)$ quando a ordem de reação for igual a 1;

$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ quando a ordem de reação for diferente de 1.

O lado direito da equação 1.10 não possui uma solução exata, mas usando-se a solução para $p(x)$ proposta por Coats-Redfern chegará às seguintes equações:

$$\log \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\phi} - \frac{E}{2,303(RT)} \quad \text{para } n = 1 \quad (1.16)$$

$$\log \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \log \frac{AR}{\phi} - \frac{E}{2,303(RT)} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (1.17)$$

O método de COATS - REDFERN (1964) é válido e foi comprovado através de sua aplicação na reação de decomposição térmica do oxalato de cálcio monohidratado, apresentando boa relação com os resultados obtidos na literatura.

REICH - STIVALA (1978) propôs um método que tem como referência a Equação 1.17 como também, métodos numéricos e gráficos para determinar n , E e A . Assim, para um dado par de valores experimentais (α_1, T_1) e (α_2, T_2) , a Expressão 1.17 torna-se:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n} T_2^2}{1 - (1 - \alpha_2)^{1-n} T_1^2} \right] = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.18)$$

O fator pré-exponencial (A), é denominado por:

$$\ln k = \ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2} \right] + \frac{E}{RT} \quad (1.19)$$

Onde:

$$k = \frac{AR(1-n)}{\phi E} \quad (1.20)$$

ZSAKÓ (1968) escreveu a Expressão 1.9 na forma logarítmica, equação 1.21 e observou que o segundo termo desta equação deve ser independente de α e T .

$$\log g(\alpha) - \log p(x) = \log \frac{AE}{\phi R} = B \quad (1.21)$$

Logo, a partir desta consideração, propôs um método de tentativa e erro para determinar $g(\alpha)$, E e A . Utilizando-se dos dados tabelados de $p(x)$, são testadas várias funções $g(\alpha)$, escolhendo-se a forma de $g(\alpha)$ e o valor de E que torna o parâmetro B o mais aproximado de uma constante.

Assim, o valor do fator pré-exponencial é determinado de acordo com a expressão:

$$\log A = B + \log(\phi R) - \log E_{(1.22)}$$

OZAWA (1965 e 1970), baseado na Equação 1.21 e na aproximação de Doyle (Equação 1.11), propôs um método que determina o valor de E , independentemente do conhecimento do mecanismo de reação, baseando-se nas várias curvas termogravimétricas obtidas a diferentes razões de aquecimento. Portanto, combinando-se estas duas relações, torna-se possível escrever:

$$\log \phi = \log \left[\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (1.23)$$

Assim, se o valor de α for mantido invariável, um gráfico de $\log \Phi$ versus $1/T$ deverá ser linear, permitindo a determinação de E . O valor de E pode ser encontrado para vários valores de α , escolhendo-se como o valor mais provável a média dos resultados verificados. Nos casos onde o mecanismo da reação é alterado com o seu desenvolvimento, observa-se que o valor de E varia significativamente quando o valor de α é modificado. Se a função $g(\alpha)$ for também conhecida, o fator pré-exponencial poderá ser determinado pelo parâmetro linear deste mesmo gráfico. Caso contrário, uma variável θ , denominada de tempo de conversão, é definida pela expressão:

$$\theta = \left(\frac{E}{\phi R} \right) p(x) \quad (1.24)$$

Substituindo-se essa variável na Equação 1.9, temos:

$$g(\alpha) = A\theta \quad (1.25)$$

Um gráfico de $g(\alpha)$ versus θ será linear, quando a função escolhida for à correta, e sua inclinação, igual ao fator pré-exponencial.

A maioria dos métodos matemáticos pode ser aplicada não apenas aos dados termogravimétricos, mas também aos dados de outras técnicas térmicas de análise tais como

DTA e DSC. Todos os métodos matemáticos sejam derivados ou integrais, está sujeitos a alguma inexatidão que influencia a precisão dos resultados (SESTAK, 1966). Portanto, os mesmos devem ser empregados com cautela, pois quase sempre se encontra um conjunto de parâmetros cinéticos (E , A e n) adequados aos dados experimentais, independentemente destes parâmetros possuírem ou não significado físico ou contribuírem para o entendimento do mecanismo de reação estudado (FLYNN *et al.*, 1966). Uma das formas de evitar parâmetros cinéticos falsos é observar o processo a diferentes razões de aquecimento e utilizar pelo menos três métodos matemáticos distintos. Se os parâmetros cinéticos estimados apresentarem resultados próximos entre si, os parâmetros cinéticos serão verdadeiros.

2.3.4 Determinação do Modelo Cinético

A análise cinética baseia-se na utilização de relações que fornecem informações precisas do mecanismo do processo de decomposição térmica. No entanto, a identificação do mecanismo do processo requer determinados cuidados, pois a aproximação formal não elimina a possibilidade de se dar interpretações incorreta das relações cinéticas observadas.

Na prática, a determinação do modelo cinético de uma reação é realizada ajustando-se algumas equações, com auxílio de programas. As equações mais utilizadas nas reações de decomposição térmica de sólidos foram resumidas na Tabela 1.0.

Tabela 1.0-Equações Cinéticas para a Decomposição Térmica dos Sólidos

<i>Símbolo</i>	<i>Mecanismo</i>	<i>g(α)</i>
1. Curvas α versus t aceleratórias		
Pn	Lei da potência → crescimento uni, bi, ou tridimensional à velocidade constante, sem superposição de núcleos	$\alpha^{1/n}$
E1	Lei exponencial	$\ln \alpha$
2. Curvas α versus t sigmoidais		
Avrami-Erofeyev → nucleação caótica seguido do crescimento		
Am	nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos (n = 2, 3, 4).	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
Prout-Tompkins → nucleação em cadeias ramificadas independentes do tempo		
An		$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$
Prout-Tompkins modificado → nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t		
Ax		$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$
3. Curvas α versus t desaceleratórias		
3.1 - Baseadas nos modelos geométricos:		
Ordem 0 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana		
R1		$1 - (1 - \alpha)$
Ordem 1/2 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica		
R2		$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Ordem 2/3 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica		
R3		$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$
3.2 - Baseados nos mecanismos de difusão:		
Difusão unidimensional → Simetria plana, lei parabólica		
D1		α^2
Difusão bidimensional → Simetria cilíndrica		
D2		$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Jander		
D3		$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Difusão tridimensional → Simetria esférica, equação de Gistling-Brounshtein		
D4		$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
3.3 - Baseados na "ordem de reação":		
1ª Ordem → nucleação caótica, único núcleo por partícula - Lei de decaimento unimolecular (Mampel)		
F1		$-\ln(1 - \alpha)$
2ª Ordem		
F2		$1/(1 - \alpha)$
3ª Ordem		
F3		$[1/(1 - \alpha)]^2$

O tratamento matemático das curvas cinéticas consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas.

O critério de seleção que melhor se adéqua ao modelo cinético baseia-se no valor do coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade e do menor desvio padrão entre os

valores experimentais e calculados de $g(\alpha)$. As curvas obtidas para o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais são utilizadas no cálculo dos parâmetros cinéticos.

Segundo SIMMONS e WENDLANT (1972), um bom ajuste não depende da função $g(\alpha)$ e sim das condições experimentais e do método de análise de dados. Contudo, a lei cinética, mesmo sendo insuficiente, é condição essencial que deve ser satisfeita pelo provável mecanismo da reação de decomposição térmica.

Vários trabalhos foram realizados com o intuito de obter-se a forma da função $g(\alpha)$ relacionada com os efeitos de temperatura, pressão, natureza da amostra, entre outros. Então, como consequência, tem surgido modelos cinéticos com complexidade variável, e muitos deles necessitando de conceitos novos, como por exemplo, o efeito da compensação interna (PYSIAK, 1989).

Muitas reações envolvendo sólidos podem ser caracterizadas pela constante de velocidade, k , e pela ordem de reação aparente, n . Alguns valores de n são coerentes com modelos físicos simples que representam o mecanismo da reação; entretanto, pelo fato do valor particular de n ser obtido através de dados experimentais, não se pode provar que o modelo escolhido descreve corretamente a reação (MACHADO *et. al.*, 1999).

NORRIS (1980) encontrou valores de n entre 0,2 e 0,6 e mostrou que k independe do valor exato da ordem de reação aparente. No entanto, é impossível chegar a conclusões precisas sobre o mecanismo da reação ou forma das partículas a partir de gráficos aparentemente lineares, que são obtidos a partir de valores de n idealizados preliminarmente.

2.3.5 Efeito da Compensação Cinética

Com base no estudo cinético tradicional o qual envolve reações homogêneas, a avaliação dos parâmetros energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A), assume importância relevante por serem considerados indicativos do mecanismo de reação. Porém, quando se trata de reação heterogênea, tais como as reações no estado sólido, estes parâmetros perdem sua importância em virtude dos conceitos de “ordem de reação” e “contração” não serem aplicáveis (PYSIAK *et. al.*, 1984). Portanto, os valores de E e A não possuem um significado bem definido, sendo tratados meramente como parâmetros derivados.

Dados literários têm mostrado a dependência de E com relação a vários fatores experimentais, tais como, tamanho e distribuição da amostra, razão de aquecimento, presença de impurezas na amostra, atmosfera gasosa em torno da amostra, entre outros. Assim, é

importante que se questione se estes parâmetros têm algum significado para sua aplicação prática. A resposta parece ser verdadeira, pois, é observado que para reações similares ou para uma dada reação sob várias condições experimentais, tem sido verificada uma relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial e a energia de ativação. Esta relação é conhecida como “efeito da compensação cinética” ou “efeito isocinético” (AGRAWAL, 1986), o qual afirma que para qualquer variação na energia de ativação, originária de mudanças experimentais, uma correspondente variação no fator pré-exponencial também ocorre, o que pode ser expresso matematicamente através da seguinte relação (PYSIAK, 1984 e PYSIAK, 1989), ZSAKÓ, 1976; PYSIAK, 1981 e DOLLIMORE, 1978:

$$\ln A = a + bE \quad (1.26)$$

Onde a e b são constantes características do sistema. Esta relação linear pode ser associada de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 1.5), como:

$$\ln A = \ln k_{iso} + \frac{E}{RT_{iso}} \quad (1.27)$$

Onde k_{iso} é a constante de velocidade isocinética e T_{iso} , a temperatura isocinética (AGRAWAL, 1986).

Fatos que evidenciaram o comportamento do efeito da compensação cinética foram primeiramente informados nos estudos de catálise e em seguida confirmados em várias outras reações como pirólise de piche e de materiais celulósicos (COLLET *et. al.*, 1980, FAIRBRIDGE, 1975 e CHORNET, *et. al.*, 1980). Alguns autores sugeriram a investigação quantitativa do efeito da compensação cinética, utilizando várias razões de aquecimento e informando que isto só é possível com o conhecimento preciso da função $g(\alpha)$, que descreve o mecanismo de reação.

Algumas teorias publicadas têm procurado prever o efeito da compensação cinética. Onde as mesmas sugerem que a ocorrência do efeito da compensação cinética provavelmente é devido à relação entalpia-entropia; a relação entre a entropia de transição e mudanças nos níveis de energia do estado de transição; a ocorrência de reações simultâneas na superfície dos centros, envolvendo diferentes energias de ativação; a existência de um

comportamento cinético inter-relacionado dentro de um grupo de velocidades de reação e a variações de propriedades físico-químicas, tais como: pressão parcial do gás, energia livre, gradientes de concentração e outros, (BONDE, 1962), (CREMER, 1955) e (KOGA, 1994).

A temperatura isocinética tem sido sugerida para caracterizar a temperatura inicial da reação; a temperatura onde as velocidades relativas de um grupo de reações relacionadas sofrem uma inversão; ou para representar a temperatura onde a constante de velocidade, para toda série de reações tem o mesmo valor GALWEY (1977).

2.3.6 Comparação entre o Método Dinâmico e Isotérmico

Com base nos fundamentos pode-se prever que nos estudos cinéticos de decomposição térmica de sólidos, o método dinâmico tem sido largamente difundido, embora esta técnica esteja sujeita a várias críticas e tenha sido questionada por diversos autores. Com relação à validade do tratamento de dados cinéticos através de condições dinâmicas, surge na literatura objeção a este método, indicando que o tratamento simultâneo de três variáveis: fração decomposta, tempo e temperatura, poderiam aumentar o erro na determinação da ordem de reação e dos parâmetros de Arrhenius, o que é minimizado no método isotérmico onde apenas uma variável é envolvida (tempo) (HOUSE *et. al.*, 1989, REICH *et. al.*, 1983, BENOIT *et. al.*, 1985 e SCHWENKER *et. al.*, 1969). Se a cinética da reação variar dentro do intervalo de temperatura considerado no método dinâmico, não é possível realizar a análise cinética destes dados dinâmicos e como consequência os parâmetros cinéticos, energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação podem não ser corretos e requerer um tratamento matemático mais complexo dos dados experimentais do que o método isotérmico (RANGEL, 1999).

No método dinâmico as constantes cinéticas são influenciadas por parâmetros experimentais tais como massa inicial da amostra, razão de aquecimento e pressão dos produtos gasosos. Entretanto, a determinação de parâmetros cinéticos pelo método dinâmico apresenta uma série de vantagens, quando comparado ao método isotérmico:

- ✓ Uma única curva termogravimétrica é suficiente para determinar parâmetros cinéticos, ou seja, uma quantidade limitada de dados é suficiente para a realização dos estudos;
- ✓ Os parâmetros cinéticos podem ser calculados sobre um intervalo inteiro de temperatura, de modo contínuo;

- ✓ É possível determinar a temperatura inicial da decomposição (T_0) com bastante precisão, o que é praticamente impossível pelo método isotérmico.

Entretanto, as bases teóricas deste método são contestadas por alguns autores. Os mesmo contestam as bases teóricas sobre as quais os métodos dinâmicos se assentam e defendem que a determinação de parâmetros cinéticos só tem significado quando realizada sob condições isotérmicas, contudo, vários outros pesquisadores divergem dessas afirmações. A controvérsia gerada por essa gama de questionamentos se estende até os dias atuais, porém não impediu que um vasto número de trabalhos sobre o tema continue a ser publicado (BRAGA, 1989). Este tema sem dúvida é muito polêmico, mas de importância indiscutível e desperta o interesse de pesquisadores de diversas áreas, pelas possibilidades que o método dinâmico oferece para a obtenção rápida dos dados cinéticos (NUNES, 1996).

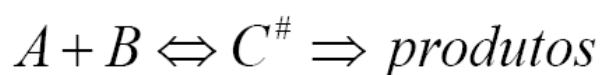
Já no método isotérmico, a desvantagem é a dificuldade de se observar o evento inicial da reação, devido à brusca variação de temperatura causada sobre a amostra.

2.3.7 Parâmetros Termodinâmicos de Ativação

A Termodinâmica é definida como o estudo das transformações de energia, a mesma leva à discussão quantitativa de efeitos térmicos e propicia a antecipação de muitos outros (ATKINS, 2001). Quando a energia de um sistema se altera como resultado da diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças, a energia é transferida sob a forma de calor. Um processo que libera energia na forma de calor é exotérmico e os processos que absorvem são endotérmicos. Em termos moleculares, o calor é a transferência de energia que se aproveita do movimento caótico das moléculas, ou seja, do movimento térmico.

A Termoquímica é o estudo do calor produzido ou consumido nas reações químicas. Substâncias que sofrem mudanças de estado envolvem mudanças na energia à medida que as moléculas separam-se umas das outras ou estabelecem-se em novos rearranjos (ATKINS, 2001).

As reações químicas ocorrem através de um estado de transição que está em equilíbrio termodinâmico com os reagentes, mesmo quando a reação total for irreversível. Isso pode ser simbolizado por:



Onde * refere-se ao testado de transição.

Se em um determinado ponto uma reação requer orientação específica dos reagentes, o estado de transição é mais ordenado que o estado inicial, ou seja, ΔS^* é negativo. Isto significa que a velocidade da reação prevista pela teoria do estado de transição será menor que a prevista pela teoria das colisões. Ao contrário, se o estado de transição for mais desordenado que o estado inicial, ΔS^* será positivo.

Os parâmetros termodinâmicos de ativação podem ser calculados através das Equações 1.28, 1.29 e 1.30 (SILVA et. al., 2004, STRASZKO, 2000 e KURUP, 2000):

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (1.28)$$

$$\Delta S^* = R \left(\ln \frac{hA}{k_B T} - 1 \right) \quad (1.29)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (1.30)$$

Onde: A = fator de frequência; h = constante de Planck; K_B = constante de Boltzmann; T = Temperatura de pico da curva DTG

2.4 Difração de raios X e o Método Rietveld

Historicamente, muito da nossa compreensão no que se refere aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos resultou de investigações de difração de raios X. Em 1913, William Henry Bragg e seu filho, William Lawrence Bragg propuseram uma maneira simples de compreender e prever o fenômeno da difração de raios X que ocorre em um cristal: propuseram uma formulação mais simples para a lei de Bragg. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética, que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda - comprimentos de onda esses da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração deste feixe se dispersa, ou se espalha, em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon

que se encontra na trajetória do feixe. Com isso esta técnica tornou-se uma ferramenta fundamental na caracterização de materiais.

A grande maioria dos materiais de interesse tecnológico não está disponível na forma de monocristais. Além disso, os pós e materiais prensados são mais fáceis de serem obtidos, são mais práticos e mais baratos. Porém, devido à alta sobreposição de picos a altos ângulos de difração, até meados da década de 60, a difração de raios X pelo método do pó era comumente utilizada apenas na análise qualitativa de fases.

Com os trabalhos desenvolvidos por Rietveld (1967, 1969) e com os avanços sobre este método (melhores modelos matemáticos e computadores cada vez mais rápidos e baixo custo), tornou-se possível um grande número de análises usando todo o padrão de difração de pó, tais como a identificação e quantificação das fases presentes num sistema policristalino multifásico, análise de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina, análise da ocupação dos sítios cristalográficos por dopantes adicionados aos materiais (estequiometria), análise de posições atômicas, distâncias interatômicas, ângulos de ligação, além da determinação da estrutura.

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como:

- a) simetria do grupo espacial
- b) posições atômicas
- c) posições de ocupação
- d) parâmetros de rede

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

Os parâmetros, específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são (YOUNG, 1995):

a) estruturais: posições atômicas, parâmetros da célula unitária, fatores de ocupação, fator de escala, parâmetros de vibração térmica (isotrópicos e anisotrópicos) e parâmetro térmico isotrópico geral.

b) não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são (HILL, 1987):

- a) medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ ;
- b) um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal;
- c) um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg.

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases (YOUNG, 1995 e BISH *et. al.*, 1988), ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos YOUNG, 1994 e LUTTEROTTI *et. al.*, 1990, distribuição de cátions NORD (1984), incorporação de átomos e formação de vacâncias PAIVA SANTOS (1989), posições atômicas e posições de ocupação (YOUNG *et. al.*, 1977 e CERNY *et. al.*, 1995).

2.4.1 Ajuste do Padrão de Difração Calculado ao Padrão Observado

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. Este método apresenta algumas vantagens como rapidez de resolução e determinação dos erros estatísticos em cada ciclo do refinamento. Entretanto, devido a grande correlação das variáveis envolvidas, o método pode levar a divergência dos valores durante os ciclos do refinamento. Outro fator que deve ser considerado cuidadosamente durante o ajuste, é a forma do perfil dos picos de difração. O ajuste da forma do perfil dos picos para os padrões de difração de raios X é difícil devido à forte assimetria e dependência angular da forma. Estas características são geradas pela combinação dos efeitos instrumentais e da amostra.

2.4.2 Método dos Mínimos Quadrados

A aproximação entre os padrões calculados e observados é feita pelo método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada é o resíduo R (YOUNG, 1995 e HILL *et al.*, 1987) :

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (1.31)$$

onde :

$$w_i = 1/y_i$$

y_{io} = intensidade observada no i -ésimo passo

y_{ic} = intensidade calculada no i -ésimo passo

A intensidade observada é dada pela diferença entre a intensidade total y_i em cada posição $2 \times i$ e intensidade da radiação de fundo, B_i :

$$y_{io} = y_i - B_i \quad (1.32)$$

Assumindo a estatística de contagem de Poisson, o fator w_i a ser aplicado em y_{io} é (YOUNG, 1995 e WILES *et. al.*, 1982):

$$w_i = 1 / [\sigma^2(y_i) + \sigma^2(B_i)] \quad (1.33)$$

A variância $\sigma^2(B_i)$ é fixada em zero e o fator w_i se reduz a :

$$w_i = 1 / y_i \quad (1.34)$$

Este fator reflete somente os erros estatísticos de contagem para as intensidades observadas e não considera os erros nas intensidades calculadas. Se o modelo estrutural não é

adequado ou a forma do pico não estiver bem definida as intensidades calculadas estarão erradas. A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas, y_{ic} , em relação aos parâmetros ajustáveis. As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos M_{jk} (YOUNG, 1995 e WILES *et. al.*, 1982). Os elementos da matriz normal são dados por :

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_i - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial x_k} \right) \right] \quad (1.35)$$

onde x_j e x_k representam os parâmetros ajustáveis.

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam a criação e inversão de uma matriz $m \times m$, onde m é o número de parâmetros refinados. A função residual não é uma função linear, a solução deve ser encontrada através de um procedimento iterativo que considere as modificações infinitesimais, Δx_k :

$$\Delta x_k = \sum \frac{M_{jk}^{-1} \partial S_y}{\partial x_k} \quad (1.36)$$

As modificações são aplicadas aos parâmetros iniciais, aproximando o modelo a cada ciclo do refinamento. O modelo inicial deve ser o mais próximo possível da realidade devido à relação não linear entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades. O desvio padrão para o j -ésimo parâmetro ajustado é dado por (YOUNG, 1995 e SAKATA *et.al.*, 1979):

$$\sigma_j = \left[M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad (1.37)$$

M_{jj}^{-1} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal, N é o número de observações, P é o número de parâmetros ajustados, e C é o número de vínculos impostos.

2.4.3 Funções do Perfil de Padrões de Difração

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado. A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas as informações mais importantes contidas em um padrão de difração: altura dos picos de reflexão, posições dos picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada.

A função do perfil aplicado no programa FullProf Suíte foi: (YOUNG, 1995 e T. ROISNEL *et al.*, 2005) :

- THOMPSON-COX-HASTINGS PSEUDO VOIGT Mod

$$TCHZ = \eta L + (1-\eta)G \quad (1.38)$$

Onde:

$$\eta = 1.36603 q - 0.47719 q^2 + 0.11116 q^3 \quad (1.39)$$

$$q = \Gamma_L / \Gamma \quad (1.40)$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} = H_K \quad (1.41)$$

$$A = 2.69269$$

$$B = 2.42843$$

$$C = 4.47163$$

$$D = 0.07842$$

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (1.42)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (1.43)$$

As constantes C são:

$$C_o = 4 \ln 2 \quad (1.44)$$

$$C_1 = 4 \quad (1.45)$$

$$C_2 = 4(2^{1/2} - 1) \quad (1.46)$$

$$C_3 = 4(2^{2/3} - 1) \quad (1.47)$$

$$C_4 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(1+A)}{H_K} \left[\frac{A \Gamma(m_L - 0.5)}{\sqrt{2^{1/m_L} - 1} \Gamma(m_L)} + \frac{1}{\sqrt{2^{1/m_H} - 1} \Gamma(m_H)} \right] \quad (1.48)$$

$$C_5 = \frac{2 \Gamma(m) (2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{\pi} \Gamma(m - 0.5)} \quad (1.49)$$

A função que melhor se ajusta aos padrões de difração de raios X é um produto de convolução das funções gaussiana e lorentziana, que resulta nas funções Voigt e pseudo - Voigt. A Figura 2.0 mostra a comparação entre estas funções:

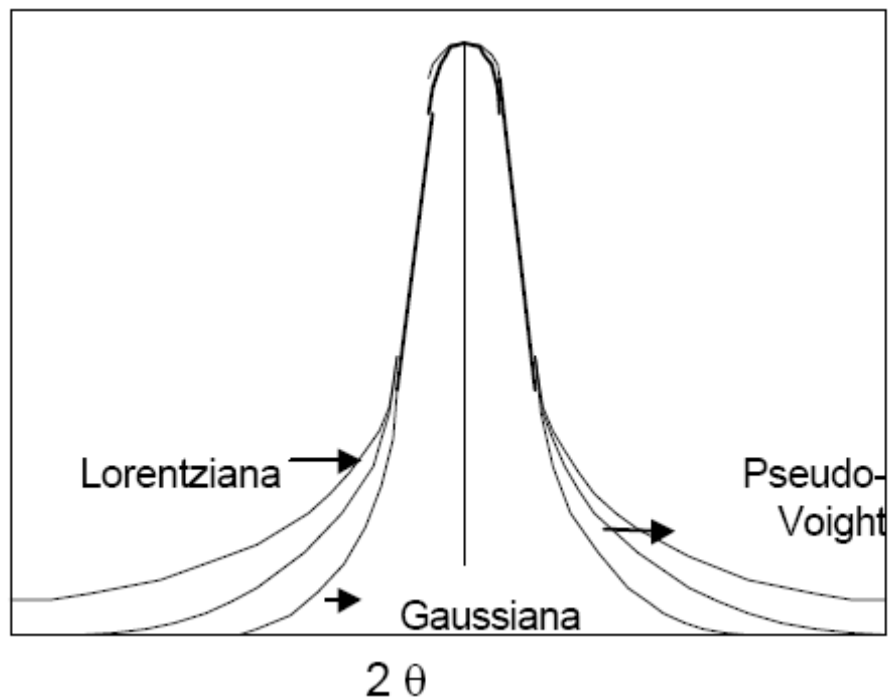


Figura 2.0 Comparação entre as funções gaussianas, lorentziana e pseudo-voigt (JONES, 1986).

A utilização de uma função gaussiana quando os picos têm caráter lorentziano significativo pode causar a exclusão parcial da intensidade difratada dos picos e a incorporação desta parte da intensidade na radiação de fundo. Quando há curvatura dos picos em ângulos altos, os parâmetros térmicos podem ser afetados (HILL *et. al.*, 1984 e AHTEE *et. al.*, 1984). Quando o ajuste não é adequado, os fatores de ocupação e parâmetros térmicos são fortemente afetados, enquanto que os parâmetros de posição são menos afetados pela escolha da função de perfil (HALL, 1977 e YOUNG *et. al.*, 1982).

As larguras dos picos são modeladas no refinamento como função da $\tan\theta$ e relacionam a largura à meia altura, $FWHM$ ("full width at half maximum"), com o ângulo de difração (YOUNG, 1994 e YOUNG, 1995) :

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (1.50)$$

onde H é a $FWHM$ e U , V e W são parâmetros refináveis. Os valores de U , V e W para uma dada amostra dependem da configuração instrumental e da função do perfil escolhida. A função do perfil de reflexão inclui os efeitos das características instrumentais e das

características da amostra que causam aberrações como: absorção (transparência), deslocamento da amostra, alargamento dos perfis de reflexão devido a tamanho de cristalitos e microdeformação. Os resultados obtidos no refinamento para os efeitos instrumentais podem ser avaliados pela geometria utilizada. Os efeitos gerados pela amostra, entretanto, podem exigir uma avaliação microestrutural mais detalhada.

A microestrutura da amostra pode apresentar uma distribuição bimodal de cristalitos (YOUNG *et al.*, 1988). Um material monofásico pode conter duas distribuições diferentes de tamanhos de cristalito (ou microdeformação ou outra característica da amostra que altere o alargamento do perfil) ocorrendo sobreposição de um perfil largo e um perfil mais estreito na posição de cada reflexão de Bragg no padrão de difração. Neste caso, a distribuição é denominada bimodal. A aplicação de uma única função pseudo Voigt pode apresentar um parâmetro $\eta > 1$, ou seja, caráter fortemente lorentziano, causado pela presença da distribuição bimodal. A utilização de um modelo bimodal, com duas funções pseudo Voigt aplicadas aos mesmos dados estruturais, porém com valores diferentes para a largura à meia altura, pode fazer com que os resíduos sejam reduzidos e o cálculo para radiação de fundo seja corrigido.

2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas espectroscópicas mais utilizadas na caracterização de pós cerâmicos.

Esta técnica tem como principal fundamento a incidência de um feixe, coerente e colimado, sobre a amostra a ser estudada. Através da intensidade e da qualidade de luz que passa, detectam-se as variações ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico das amostras. Para que ocorra absorção de radiação na região do infravermelho é necessário que a energia dessa radiação coincida com a diferença de energia entre o estado excitado e fundamental da molécula e que a vibração origine uma modificação no momento dipolar elétrico da espécie envolvida (JEFFERY *et al.*, 1992).

Os espectros de absorção de sólidos inorgânicos, na região do infravermelho, de modo geral, mostram-se bastantes complexos. A interpretação destes espectros tem dois caminhos possíveis a serem seguidos: um constitui-se na atribuição das bandas de absorção, por comparação com espectros conhecidos e considerações básicas como coordenação, distâncias

de ligação dentre outras. A segunda alternativa baseia-se na teoria de grupos, através da qual se determina o número, em certos casos, a posição de modos vibracionais opticamente ativos na região do infravermelho.

2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma ferramenta de investigação mais recente e extremamente útil é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado), é coletado, e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida e ter sido submetida a ataque químico, porém ela deve, necessariamente, ser condutora de eletricidade; um revestimento muito fino deve ser aplicado sobre a superfície de materiais não condutores. São possíveis ampliações que variam entre 10 e mais de 50.000 diâmetros, da mesma forma que também são possíveis profundidades de regiões muito grandes.

Equipamentos acessórios permitem as análises qualitativas e semiquantitativa da composição elementar em áreas muito localizadas da superfície (CALLISTER, 2002). O exame microscópico é uma ferramenta extremamente útil no estudo de caracterização de materiais.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.0 Síntese

Os pós cerâmicos estudados neste trabalho foram obtidos através do método químico denominado de método Pechini, descrito no Capítulo 2. Os precursores usados são apresentados na Tabela 2.0.

Tabela 2.0 - Precursores utilizados na preparação da síntese

REAGENTES	ORIGEM	PUREZA(%)
Etileno Glicol	Vetec	PA
Ácido Cítrico	Vetec	PA
Nitrato de Níquel	Synth	99,00
Nitrato de Cério(III) Hexahidratado	Sigma	99,00

3.1 Preparação de Citrato de Níquel

O citrato de níquel foi obtido em meio aquoso, utilizando uma relação entre ácido cítrico e nitrato de níquel, partindo da seguinte proporção estequiométrica: 3,0 moles do ácido cítrico para 1,0 mol de metal, para garantir que todo o metal participe da formação do citrato. A concentração molar do citrato de níquel é 0,39147 mol/L.

3.2 Obtenção dos pós

Em um béquer sob agitação, a uma temperatura de 70 °C, foram misturadas quantidades equimolares de citrato de níquel e ácido cítrico suficiente para realizar a síntese. Os valores adicionados do citrato de níquel são 79,44, 39,72 e 26,74 mL de acordo com a relação molar utilizada mantendo a proporção (I), (II), (III) metal-ácido cítrico na síntese. Imediatamente adicionou-se o metal (cério), na quantidade adequada para realização de cada síntese. Logo após completa solubilização dos componentes, foi adicionada uma quantidade de etilenoglicol, equivalente a 40 % da massa total dos orgânicos, sendo a massa total de orgânicos igual à soma das massas de ácido cítrico e etilenoglicol.

Após a adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura que variou entre 90 e 110 °C, com o objetivo de formar um gel polimérico. O béquer com a

solução foi colocado em um forno tipo mufla para calcinação primária a uma temperatura de 300 °C por 2h. Nesta calcinação primária, o polímero é decomposto dando origem a uma resina expandida, que se assemelha a um material esponjoso, constituída de um material semi carbonizado.

A resina expandida é retirada do béquer e desagregada com auxílio de um almofariz. Este pó resultante é denominado de pó precursor, onde se retirou parte da amostra para realização das análises termogravimétricas para um posterior estudo cinético. O pó precursor foi calcinado a 700, 900 e 1050 °C por duas horas, em um forno tipo mufla e, posteriormente, realizada a caracterização através das técnicas descritas no fluxograma abaixo.

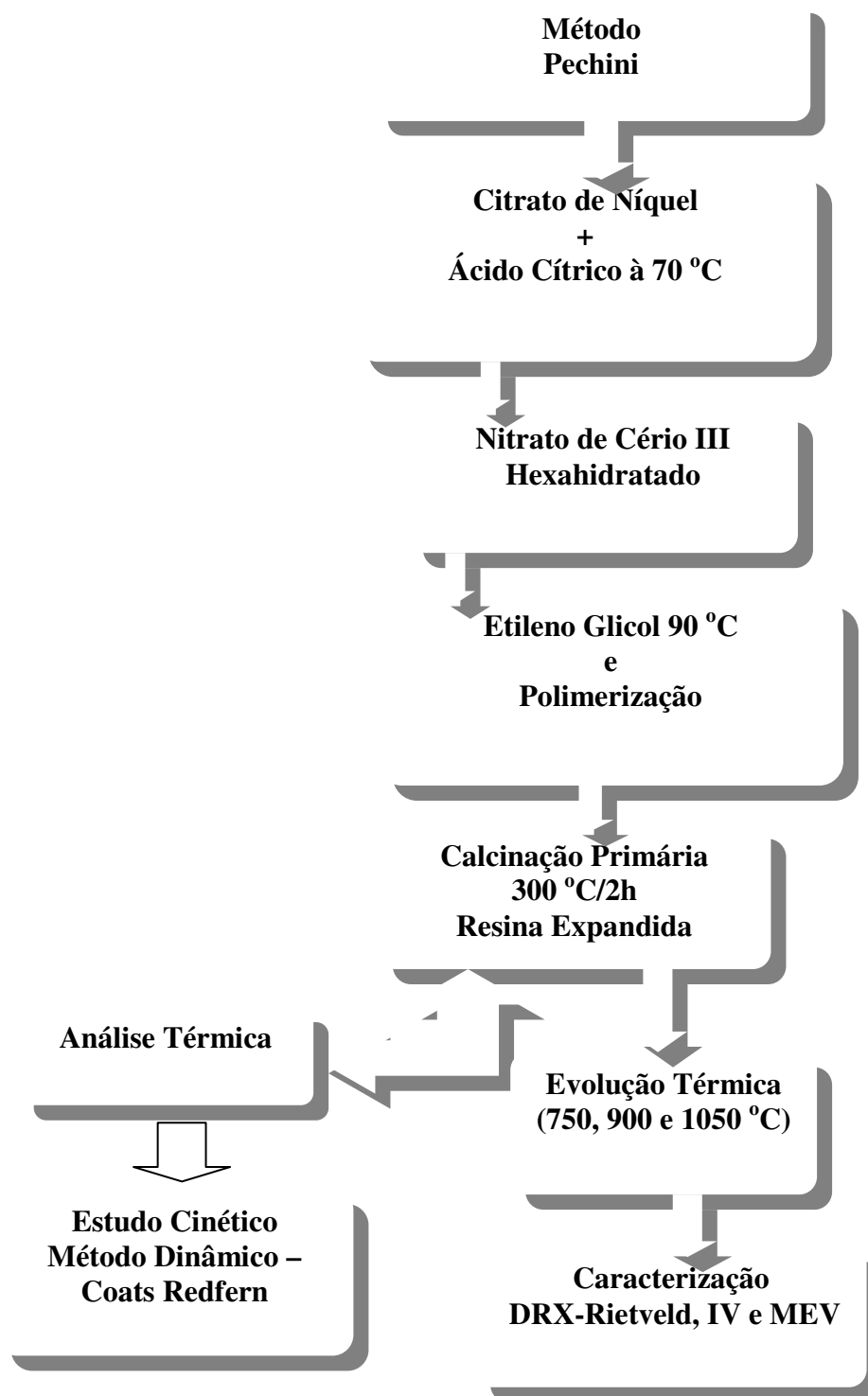


Figura-3.0-Fluxograma de Preparação da Síntese do Sistema CeO₂-NiO.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Análise Térmica

3.3.1.1 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas através de um equipamento da TA Instruments modelo SDT – 2960 DSC - TGA. Foram realizados três ensaios usando aproximadamente 20 mg dos pós resultantes da pirólise a 300 °C, uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, numa faixa de 27 – 1100 °C, em atmosfera de ar sintético. Onde se realizou estudos através do método dinâmico, com o objetivo de estudar a cinética da reação de decomposição térmica do compósito CeO₂-NiO.

3.3.1.2 Estudo Cinético

A partir dos resultados obtidos das curvas termogravimétricas dinâmicas foram realizados tratamentos dos dados cinéticos pelo o método dinâmico, que corresponde a determinação do mecanismo de reação e dos parâmetros cinéticos: ordem de reação (n), constante de velocidade de decomposição térmica (k), energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A). Para isto utilizou-se as relações molares 1:1, 1:2 e 1:3 metal-ácido cítrico do sistema em estudo. Esses estudos foram realizados com o auxílio de programas computacionais adquiridos através da SHIMADZU.

3.3.1.3 Escolha do Mecanismo das Reações de Decomposição Térmica

Para elucidar o provável mecanismo da reação de decomposição térmica, obteve-se as curvas termogravimétricas, utilizando-se massas em torno de 20 mg, do sistema CeO₂-NiO nas razões molares de 1:1, 1:2 e 1:3 metal-ácido cítrico.

A escolha do provável mecanismo que descreve as reações de decomposição térmica é determinada pela função $g(\alpha)$ utilizando-se o método de COATS - REDFERN (1964).

As funções $g(\alpha)$ testadas são apresentadas na Tabela 3.0, utilizando-se o Programa de Mecanismos de Decomposição Térmica de Sólidos pelo Método Dinâmico de COATS - REDFERN.

Tabela-3.0: Modelos cinéticos e função $g(\alpha)$ utilizados para determinar o provável mecanismo da 1ª etapa da reação de decomposição térmica

Modelo	$g(\alpha)$
AM2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
AM3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
AM4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
D1	α^2
D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
F1	$-\ln(1-\alpha)$
F2	$1/(1-\alpha)$
F3	$[1/(1-\alpha)]^2$
R1	$1-(1-\alpha)$
R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

Para cada função $g(\alpha)$, faz-se o gráfico de $\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]$ versus $\frac{1}{T}$ utilizando-se um programa computacional de regressão linear por mínimos quadrados desenvolvido na linguagem Visual Basic (NUNES, 1996 e NUNES et al., 2002).

A função escolhida será aquela que fornecer o coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade e o menor desvio padrão.

3.3.1.4 Determinação dos Parâmetros Cinéticos utilizando as equações de Coats - Redfern

A determinação dos parâmetros cinéticos para as curvas termogravimétricas dinâmicas foram realizadas utilizando-se as equações de (COATS – REDFERN, 1964), aplicadas no Programa de Determinação de Parâmetros Cinéticos desenvolvido na linguagem Turbo Basic (NUNES et al., 2002) e (PINHEIRO et al., 1999), utilizando-se as razões molares 1:1,1:2 e 1:3 metal-ácido cítrico do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$.

3.3.1.5 Efeito da Compensação Cinética

A determinação da constante de velocidade (k) para as etapas de decomposição térmica foi realizada utilizando o Método do Efeito da Compensação Cinética, produzido pela variação das concentrações molares do composto em estudo, através da Equação 1.27:

$$\ln A = \ln k_{iso} + \frac{E}{RT_{iso}} \quad (1.27)$$

De acordo com o mecanismo determinado, faz-se necessário calcular os valores da energia de ativação aparente (E_a) e fator - pré - exponencial (A) pelos coeficientes angular e linear, respectivamente, da equação escolhida. O gráfico de $\ln A$ versus E , resulta no valor de K_{iso} , pelo coeficiente linear e o valor de T_{iso} pelo coeficiente angular da Equação 1.27, ou seja:

$$K_{iso} = \exp(\text{coeficiente linear})[s^{-1}] \text{ e } T_{iso} = 1/R(\text{coeficiente angular})[k]$$

Onde: $R = 0,008314 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$

Os valores da energia de ativação aparente (E_a) e fator pré-exponencial (A) para as etapas da reação de decomposição térmica, foram determinados pela média aritmética dos valores obtidos das curvas, nas razões molares 1:1 ,1:2 e 1:3 metal-ácido cítrico do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$.

3.3.1.6 Determinação dos Parâmetros Termodinâmicos de Ativação

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados utilizando-se as Equações 1.28, 1.29 e 1.30 baseados nas curvas TG dinâmicas obtidas, e no mecanismo de reação que melhor ajustou-se aos dados experimentais do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$.

3.3.1.7 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) constitui-se em uma técnica termoanalítica, onde a variação de temperatura entre a amostra e um material de referência é monitorada. Esta técnica é utilizada para acompanhar as transições de fase, através do calor absorvido (em um processo endotérmico) ou do calor liberado (em um processo exotérmico).

Para caracterização e estudo por análise térmica, utilizou-se equipamento da TA Instruments modelo SDT – 2960 DSC - TGA. Os ensaios foram realizados usando aproximadamente 20 mg dos pós resultantes da pirólise a 300 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, numa faixa de 27 – 1100 °C, em atmosfera de ar sintético.

3.3.2 Difração de Raio X e o Método Rietveld

A difratometria de raios X baseia-se na interação de um feixe de raios X, monocromático, com a matéria. Constituem em uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto, produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos.

A análise por difração de raios X tanto pode ser aplicada para pós, como também para monocristais. A difração de raios X para substâncias em forma de pó é um método analítico capaz de fornecer informações qualitativas de fases cristalinas ou de compostos presentes em uma amostra.

No presente trabalho os dados foram registrados à temperatura ambiente em um difratômetro modelo XRD-6000 da marca Shimadzu, com radiação Cu K α (40 kV, 30 mA), em um monocromador de grafite e passo-digitalizado com varreduras em intervalos de 10-80° (2 θ), com um passo de 0.02° e uma contagem tempo de 1s. A partir dos dados de difração de raios X e utilizando o método Rietveld adequado ao programa Fullprof Suíte (T. ROISNEL *et. al.*, 2005), foi possível obter parâmetros de rede, porcentagens de fases, tamanho de cristalito (D) e microdeformação (ϵ).

Este programa pode refinar simultaneamente ambos os parâmetros, estruturais e microestruturais pelo método dos mínimos quadrados, descrevendo perfis instrumentais e intrínsecos a amostra através de uma função normalizada de Voight (convolução “operador matemático que permite a partir de duas funções gerar uma terceira”).

Os efeitos de tamanho e deformação “micro-deformação de rede” podem ser separados através de uma análise de todo o padrão de difração com base na dependência angular da largura a meia altura “FWHM” para as funções de Gauss e de Lorentz. Uma função pseudo-Voight modificada TCHZ (Thompson-Cox-Hastings) (P. THOMPSON *et. al.*, 1987) foi usada para o ajuste dos perfis de difração.

Como estava bem cristalizado e livre de tensão, a amostra de CeO₂ foi utilizada como padrão para determinar a resolução instrumental do arquivo(IRF) do difratômetro.

Para simular o padrão teórico da difração de raio X contendo as fases CeO₂ e NiO em um único padrão, as seguintes considerações foram utilizadas como modelo inicial. Para CeO₂ (cúbico), o grupo espacial formado é *Fm3m* com átomos de Ce na posição espacial Wyckoff 4a (0,0,0) e átomos de O na posição espacial Wyckoff 8c (1 / 4, 1 / 4, 1 / 4). Para fase NiO (cúbico), o grupo espacial formado foi *fm3m* com Ni átomos na posição espacial Wyckoff 4a (0, 0, 0) e átomos de O na posição Wyckoff 4b (1 / 2, 1 / 2, 1 / 2).

Inicialmente foram refinados, simultaneamente, os parâmetros de background e o fator de escala. No final do refinamento, o fator de escala foi automaticamente usado pelo programa para calcular abundância das fases presentes na amostra “análise quantitativa”.

Procedimentos de mínimos quadrados foram adotados para minimizar a diferença entre os pós de difração padrão observados e simulados onde a minimização foi realizada utilizando índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg"RB" e a GoF(ratio Rwp / Rexp). Os fatores "R" são definidos como:

$$R_B = 100 \frac{\sum |I_o - I_c|^2}{\sum I_o} \quad (1.51)$$

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_o - I_c)^2}{\sum_i w_i I_o^2} \right]^{1/2} \quad (1.52)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i I_o^2} \right]^{1/2} \quad (1.53)$$

Onde, I_o e I_c são as intensidades experimentais e calculadas, respectivamente, $w_i = 1 / I_o$, e N são os números de observações experimentais e P é o número de parâmetros ajustados.

Durante o refinamento são acompanhadas a evolução de precisão do ajuste e a diferença entre os picos de difração padrão calculados. Esse processo foi repetido até que a convergência fosse alcançada, em cada caso, com o valor de precisão do ajuste chegando, próximo de 1.

3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Neste trabalho os espectros das amostras foram obtidos em pastilhas de KBr, por um espectrofotômetro marca BOMEM, modelo MB (FT-DA8) e foram registrados na região entre 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

No presente trabalho, as micrografias foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca (Philips- sistema XL-30 ESEM), para observar a morfologia e o grau de aglomeração dos sistemas. A diferença de potencial aplicada foi de 30 kV.

Para realização da análise as amostras foram fixadas a uma porta amostra por meio de uma fita de carbono, e submetida a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma fina nanocamada de ouro, com o objetivo de torna a amostra boa condutora de elétrons e desta forma, mostrar uma boa qualidade na resolução da imagem.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

4.1.1 Análise Térmica

Nas Figuras de 4.0 a 6.0 são mostrados os perfis dos comportamentos térmicos dos compostos estudados. As curvas foram obtidas para o sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ nas razões molares (I, II, III metal-ácido cítrico).

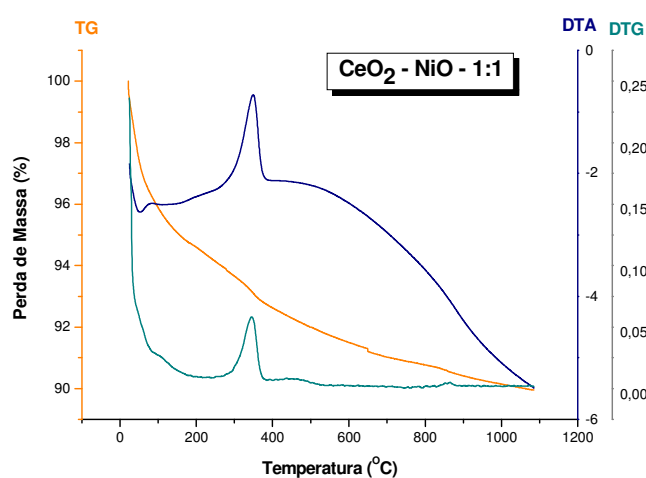


Figura 4.0- Curva TG/DTG/DTA para o sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (I) metal ácido-cítrico.

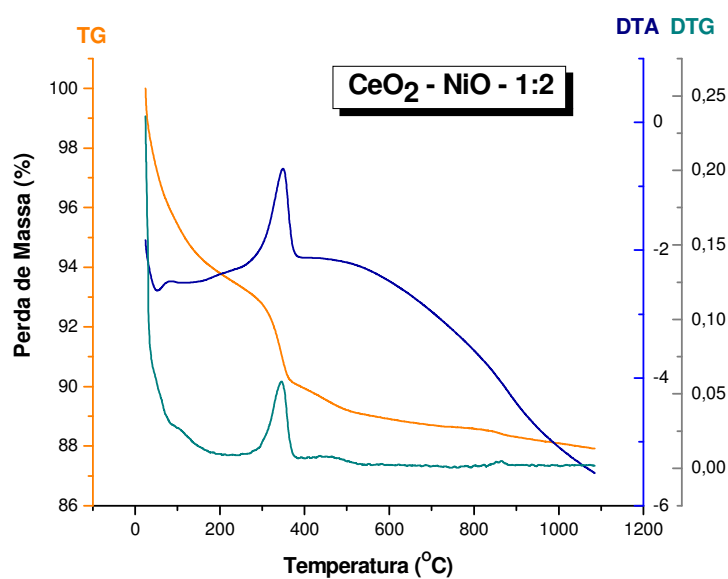


Figura 5.0- Curva TG/DTG/DTA para o sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (II) metal ácido-cítrico.

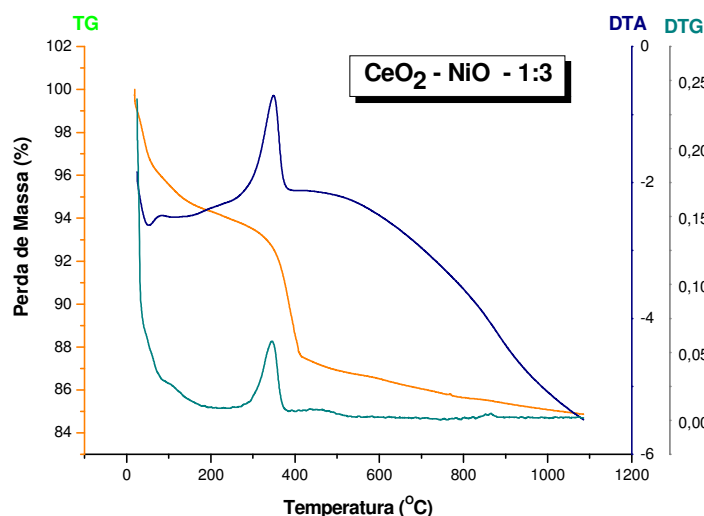


Figura 6.0- Curva TG/DTG/DTA para o sistema CeO_2 -NiO (III) metal ácido-cítrico

As figuras ilustram as curvas que corresponde à decomposição do material polimerizado a 300 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

As decomposições ocorrem em três etapas respectivamente para os três sistemas, a primeira etapa em torno de 100 $^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuída à perda de água e de alguns gases adsorvidos na superfície do pó. A segunda etapa ocorre entre 273 e 380 $^{\circ}\text{C}$, e pode estar relacionada à decomposição da matéria orgânica, como também das carboxilas ligadas aos metais, e a terceira e última ocorre em torno de 900 $^{\circ}\text{C}$, onde os primeiros núcleos ou partículas são formados logo após a decomposição da cadeia carbônica, e as reações entre os cátions metálicos e o oxigênio atmosférico dão origem aos óxidos esperados.

As curvas termogravimétricas das Figuras 4.0, 5.0 e 6.0 apresentam um percentual de perda de massa de 10, 12 e 15 % respectivamente, o que está coerente com as características das amostras em estudo, visto que o aumento da quantidade de ácido cítrico – etilenoglicol aumenta a quantidade de matéria orgânica existente.

As curvas de DTA se apresentaram equivalentes para as três amostras, visto que as mesmas apresentaram uma transição exotérmica em torno de 350 $^{\circ}\text{C}$ que está relacionada à decomposição da matéria orgânica. De um modo geral, a elevada intensidade como também a largura dos picos de DTA indica que existe uma grande quantidade de energia liberada atribuída à grande quantidade de componentes orgânicos, confirmando assim, uma característica peculiar do método Pechini. Neste método, o uso de uma vasta quantidade de

componentes orgânicos, os quais, durante a etapa de queima, sofrem reação exotérmica associada à oxidação das cadeias carbônicas, com um grande número de reações de termodecomposição da matriz orgânica, devido aos diferentes tamanhos das cadeias carbônicas.

4.1.2 Difração de Raio X

Com o objetivo de verificar a formação das fases dos sistemas em estudo, os pós foram calcinados numa faixa de temperatura de 750, 900 e 1050 °C /2h. A evolução térmica destes pós é de suma importância, pois identifica sua estabilidade térmica bem como as fases presentes.

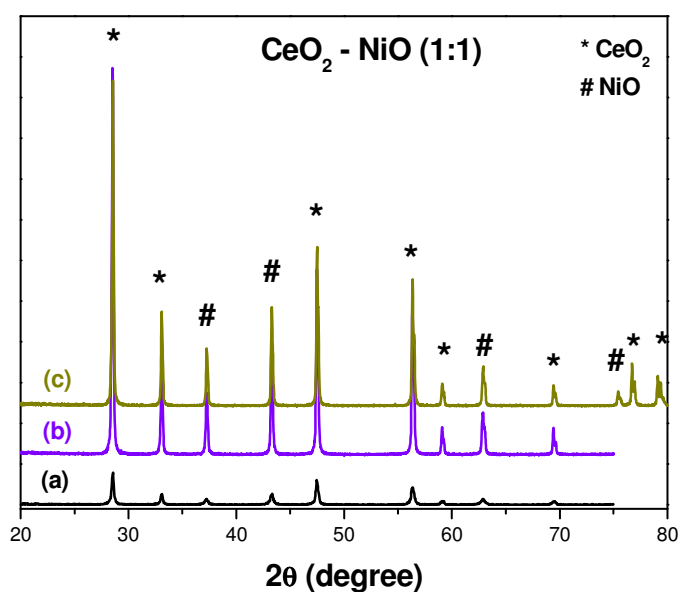


Figura 7.0- Difratoograma do sistema CeO₂-NiO (I) metal ácido-cítrico, com evolução da temperatura (a) 750 °C, (b) 900 °C e (c) 1050 °C.

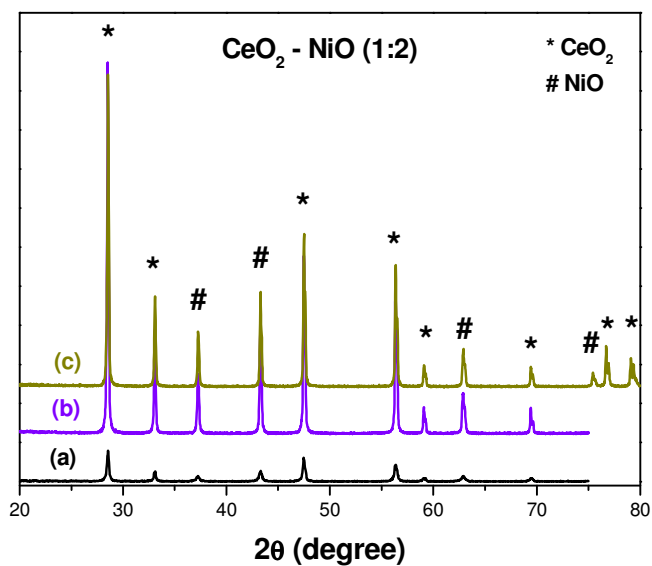


Figura 8- Difratoograma do sistema CeO_2 -NiO (II) metal ácido-cítrico, com evolução da temperatura (a) 750 °C, (b) 900 °C e (c) 1050 °C.

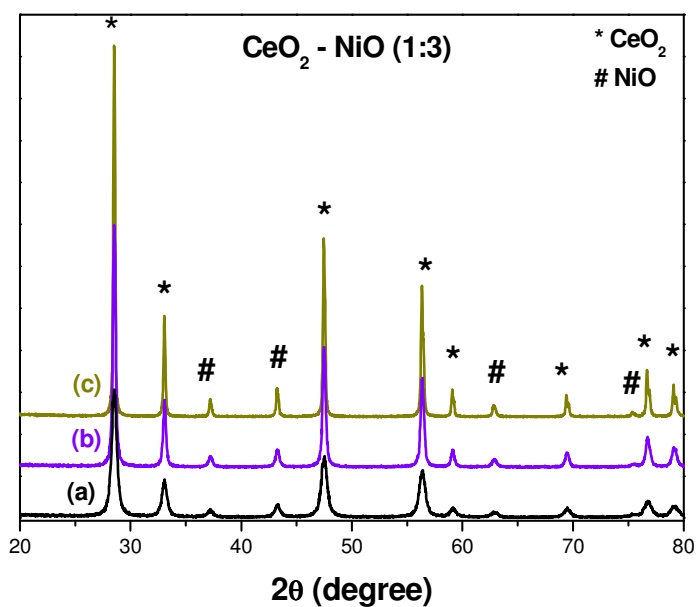


Figura 9- Difratoograma do sistema CeO_2 -NiO (III) metal ácido-cítrico, com evolução da temperatura (a) 750 °C, (b) 900 °C e (c) 1050 °C.

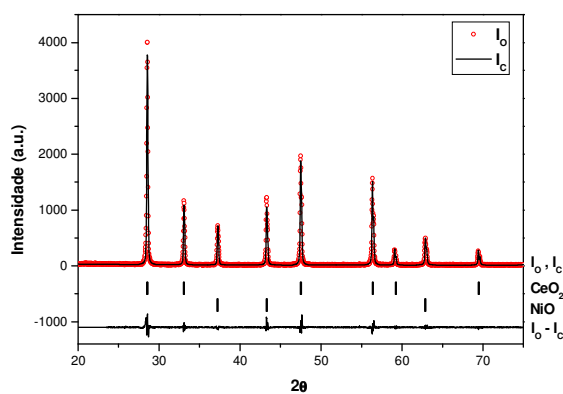
Os difratogramas em estudo demonstram que os pós obtidos são cristalinos em todos os sistemas CeO_2 -NiO (I, II, III metal-ácido cítrico) respectivamente. Em todas as

composições analisadas, foram identificados picos de difração bem definidos e com elevado grau de cristalização, característicos das fases CeO_2/NiO (JCPDS # 34-0394), (JCPDS # 47-1049) respectivamente.

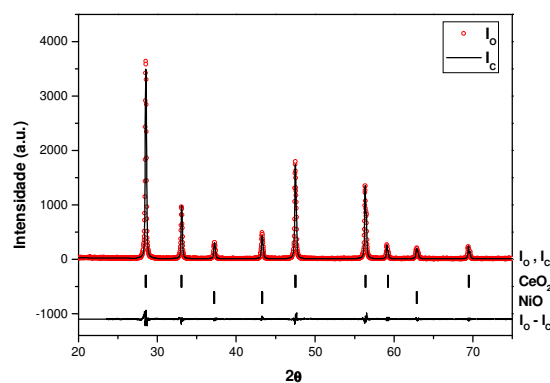
Observa-se para todas as amostras calcinadas a 750 °C inícios de cristalinidade e com a evolução da temperatura para 900 e 1050 °C, as mesmas tornaram-se mais cristalinas, onde se pode identificar as presenças das fases de óxido de cério e óxido de níquel. Este resultado é de grande interesse para catálise, afinal, se obtém amostras com a estrutura desejada, em temperatura mais baixa, economizando tempo e energia, reduzindo o custo do processo. Além disso, temperaturas mais baixas de calcinação levam a materiais de maior área superficial, o que também favorece os processos catalíticos

4.1.3 Análise Microestrutural pelo Método Rietveld

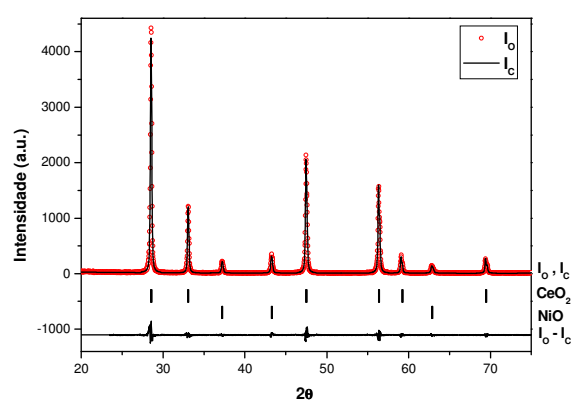
A difração de raios X dos pós preparados foram submetidos à análise microestrutural pelo método Rietveld, usando o software FullProf Suíte (T. ROISNEL *et al.*, 2005), como descrito no capítulo 3.0, item 3.3.2. A boa qualidade dos respectivos resultados listados na tabela 4.0, são confirmados com bons valores de índice de qualidade do refinamento “GoF”, pois chegam muito próximos de 1 (1,0621 – 1,2473).



(a)



(b)



(c)

Figura 10- Observados (pontilhados), calculados (linhas sólidas) e diferença de perfis de padrão de raios -X para CeO₂ – NiO tratado a 1050 °C por 2h, numa razão (metal- ácido cítrico) equivalente a (a) I, (b) II e (c) III.

A Figura 10 apresenta os padrões de difração de raios X com o refinamento estrutural pelo método Rietveld do sistema CeO₂-NiO nas razões molares (I, II, III) tratado na temperatura de 1050 °C.

Tabela 4.0 – Parâmetros Microestruturais do sistema CeO₂-NiO preparado pelo método Pechini e refinado por Rietveld.

Razão (metal/acid)	Temp. (°C)	Fase Presente	Fase Abundante (wt)	Parâmetro Rede (Å) *	Tamanho Cristalito(Å)	Microdeformação x10 ⁻⁴
1:1	750	CeO ₂	51,59%	5,408490	368,58	0,0719
		NiO	48,41%	4,176278	233,26	6,5102
	900	CeO ₂	50,94%	5,406528	1015,25	2,5642
		NiO	49,06%	4,173885	738,14	4,8613
	1050	CeO ₂	52,58%	5,417876	1561,84	4,0890
		NiO	47,42%	4,174569	1307,05	9,7209
1:2	750	CeO ₂	63,46%	5,410233	232,70	7,0338
		NiO	36,54%	4,178271	195,77	23,438
	900	CeO ₂	68,82%	5,406322	476,07	3,5408
		NiO	31,18%	4,174339	281,94	6,1240
	1050	CeO ₂	68,90%	5,407466	852,50	3,0323
		NiO	31,10%	4,174985	551,49	7,3112
1:3	750	CeO ₂	78,67%	5,407007	135,25	12,4709
		NiO	21,33%	4,175889	119,73	2,0300
	900	CeO ₂	77,54%	5,407001	280,26	8,3773
		NiO	22,46%	4,175489	202,49	5,8043
	1050	CeO ₂	78,10%	5,407083	775,03	4,1459
		NiO	21,90%	4,175609	495,45	7,9106

*Parâmetro de Rede (cúbico): a=b=c

Os parâmetros de rede de ambas as fases observadas não apresentaram variação significativa em nenhuma das amostras; indicando que as fases de CeO₂ e NiO não formaram uma solução sólida.

A abundância de cada fase foi obtida no final de cada refinamento. Verificou-se que o aumento da relação metal-ácido cítrico no sistema, bem como da evolução da temperatura favoreceu o aumento do teor em massa da fase CeO₂, enquanto que a fase de NiO diminuiu.

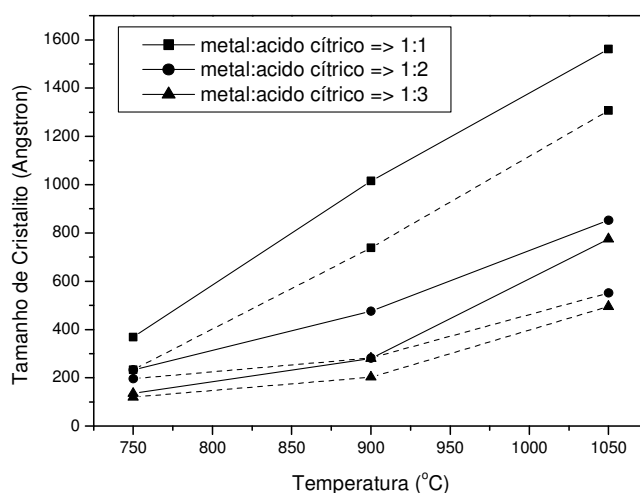
Efeitos microestruturais “tamanho de cristalito e microdeformação” foram analisados assumindo um alargamento isotrópico. Na Figura 11 estão traçados os gráficos de tamanho de

cristalito e variação microestrutural do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (I, II, III) metal-ácido cítrico com evolução da temperatura.

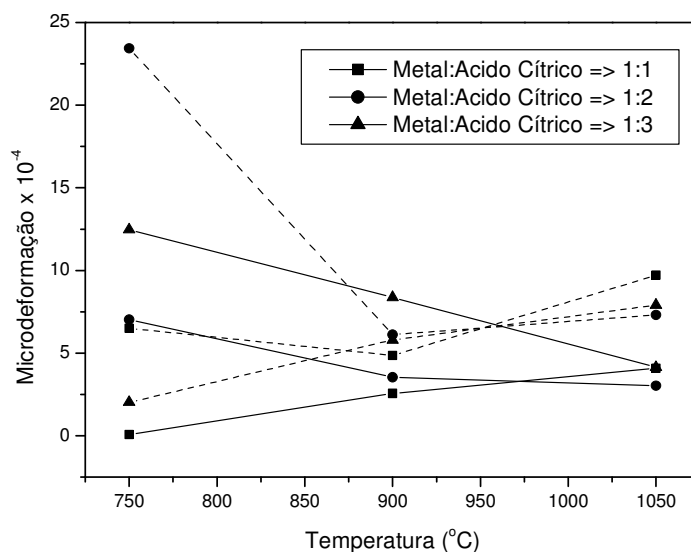
De acordo com os valores apresentados na tabela 4.0 verificou-se que o tamanho de cristalito em ambas as fases $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ aumenta com a evolução da temperatura para uma mesma razão molar, (Fig. 11a). Isso ocorre porque à medida que se aumenta a temperatura as tensões internas diminuem e favorece o crescimento dos cristalitos.

Foi verificado que para uma mesma temperatura de calcinação e diferentes razões molares para as fases $\text{CeO}_2\text{-NiO}$, ocorre uma diminuição do tamanho de cristalito, e microdeformação de rede (Fig. 11b). Provavelmente isso se dá porque à medida que aumenta a temperatura o material orgânico é liberado formando gases, provocando desaglomeração de partículas, aumento da tensão superficial e dificultando o crescimento dos cristalitos.

Este efeito é, mas expressivo em baixas temperaturas, pois a liberação do material orgânico ocorre, mas lentamente. Com o aumento da temperatura para 1050°C , a tendência é a estabilização das microdeformações do sistema estudado, reforçando a hipótese que a microdeformação é causada pela liberação de material orgânico na estrutura.



(a)



(b)

Figura 11- Variação da Natureza (a) Tamanho de Cristalito (b) Microdeformação CeO_2 (linha sólida) e NiO (linhas pontilhadas) preparados em diferentes razões molares (metal-ácido cítrico) e com evolução da temperatura.

4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As Figuras 12, 13 e 14 respectivamente ilustram os gráficos de infravermelho obtidos a partir das amostras do sistema CeO_2 - NiO obtidos na razão molar (I, II, III) e com evolução da temperatura.

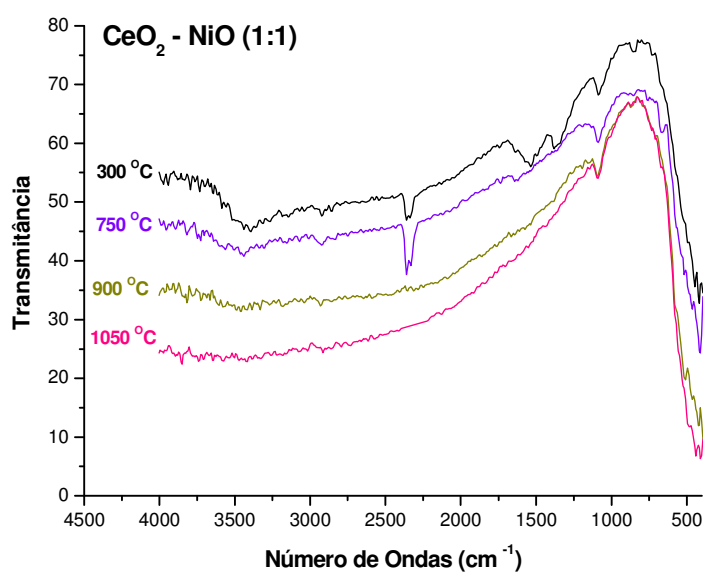


Figura 12- Espectro de FTIR do sistema CeO_2 -NiO (I) metal ácido-cítrico a diferentes temperaturas.

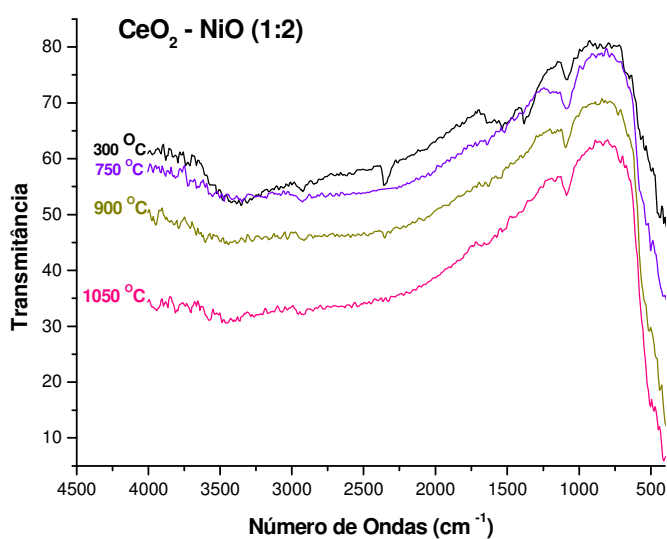


Figura 13- Espectro de FTIR do sistema CeO_2 -NiO (II) metal ácido-cítrico a diferentes temperaturas.

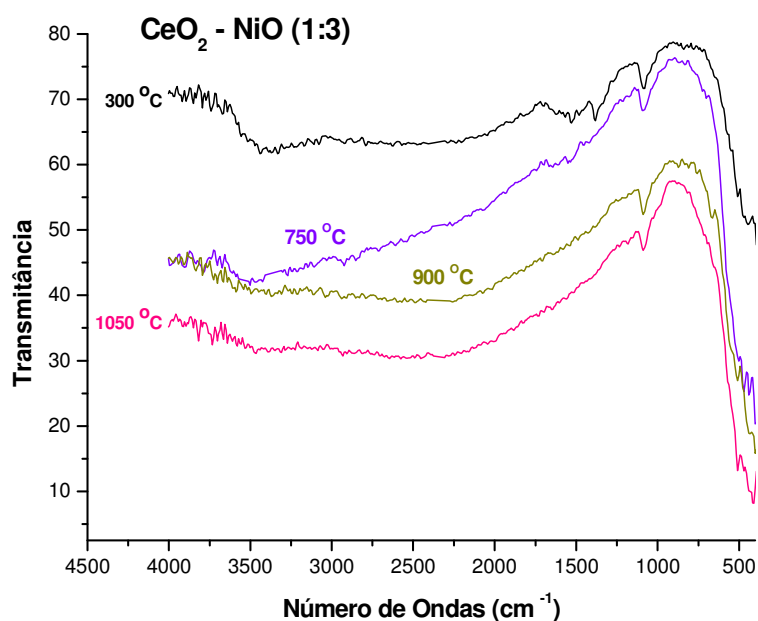


Figura 14 - Espectro de FTIR do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (III) metal ácido-cítrico a diferentes temperaturas.

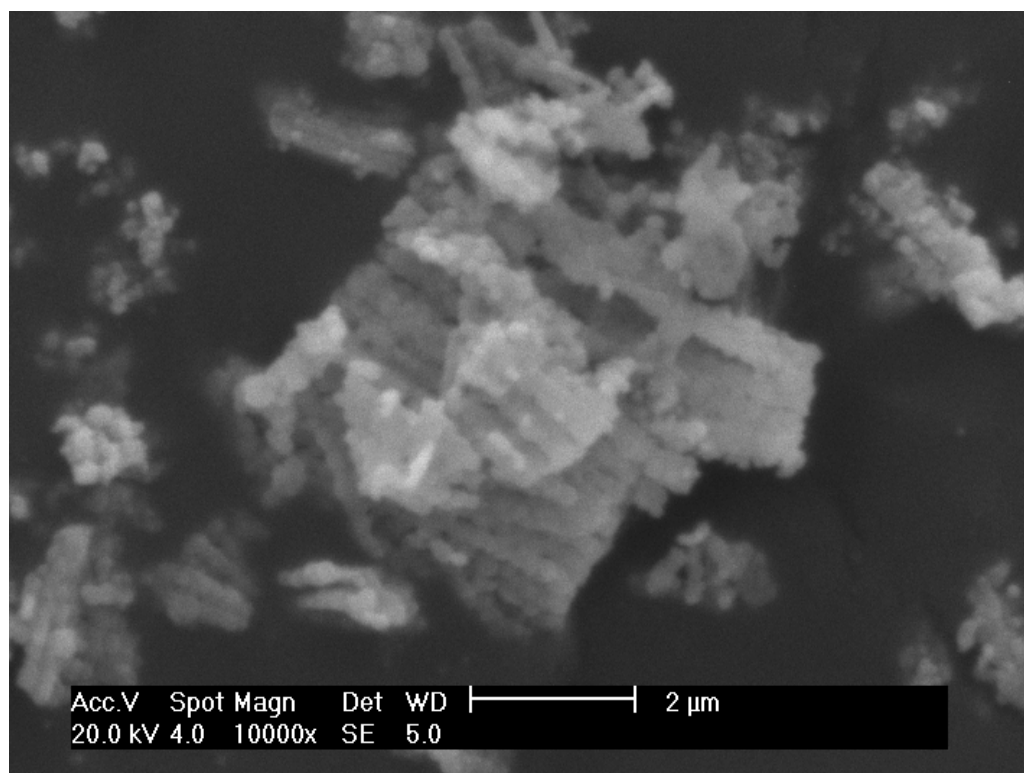
Nos espectros dos pós calcinados a 300 e 750 °C são observados bandas na região de 4000 a 3500 cm^{-1} que pode está relacionado ao grupo O-H do citrato, bem como da umidade obtida pela pastilha de KBr.

Verificou-se, na amostra calcinada a 300 °C em todos os espectros, a presença de bandas em 1614 e 1408 cm^{-1} , referentes à presença de grupos funcionais orgânicos C=O. Foi verificado em todos os espectros dos sistemas estudados nas respectivas calcinações (750, 900 e 1050 °C) e variações estequiométricas metal-ácido cítrico(I, II, III), vibrações de estiramento para complexo unidentado em 1321 e 1083 cm^{-1} referentes a grupos COO^- assimétricos, sendo estes resultados semelhantes aos obtidos por DURÁN *et al.*,2001.

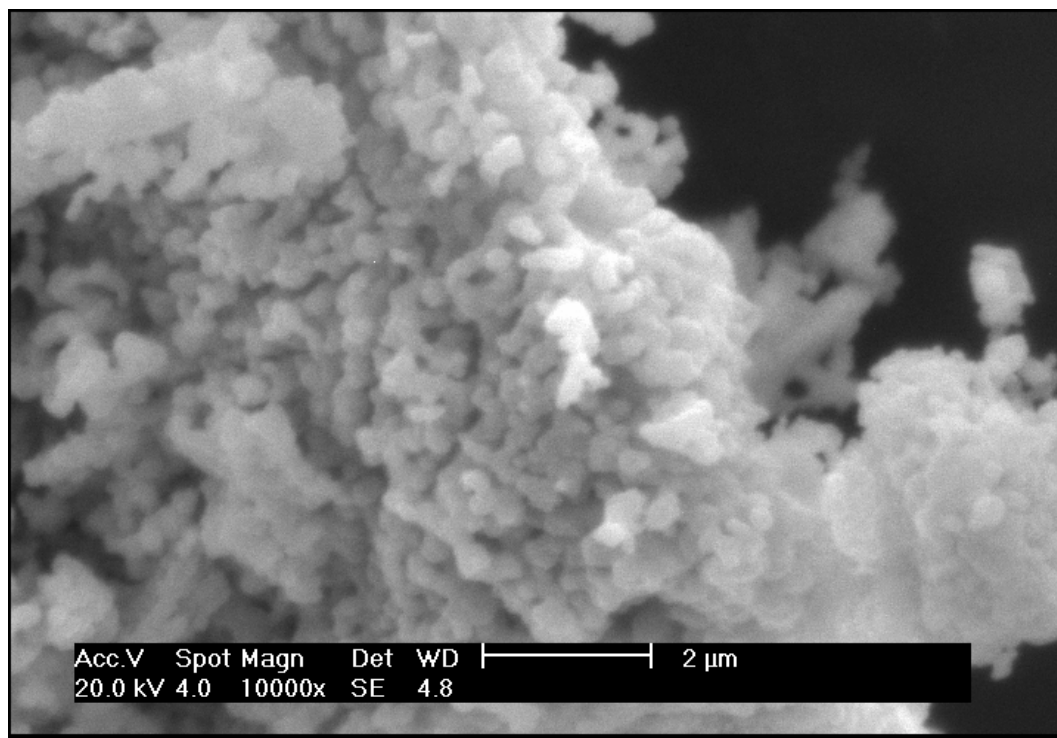
Bandas começam a surgir nos espectros, na região de 700 cm^{-1} , sendo atribuída à ligação metal-oxigênio. Estudos desenvolvidos por TARTE e PREUDHOME (1970), reportam que todos os óxidos de metal transição apresentam bandas ativas na região de infravermelho.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 15 a 17 apresentam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ nas razões molares 1:1, 1:2 e 1:3 metal- ácido cítrico, onde foi possível observar a formação de aglomerados presentes nos sistemas em estudo, característico do método Pechini.



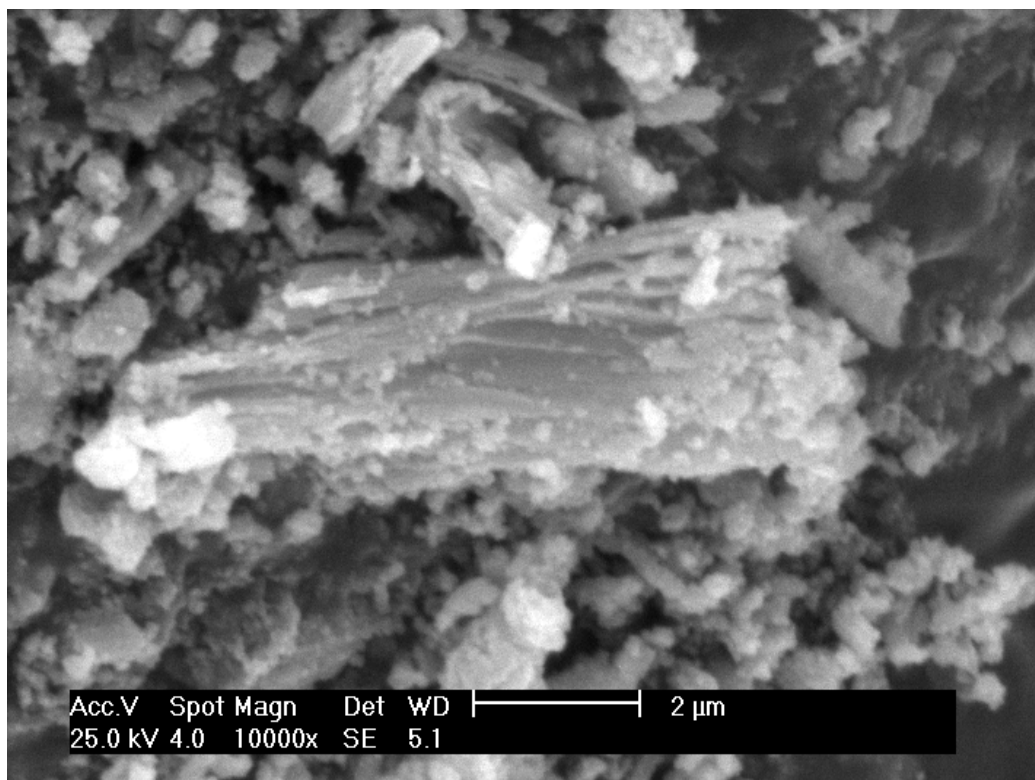
(a)



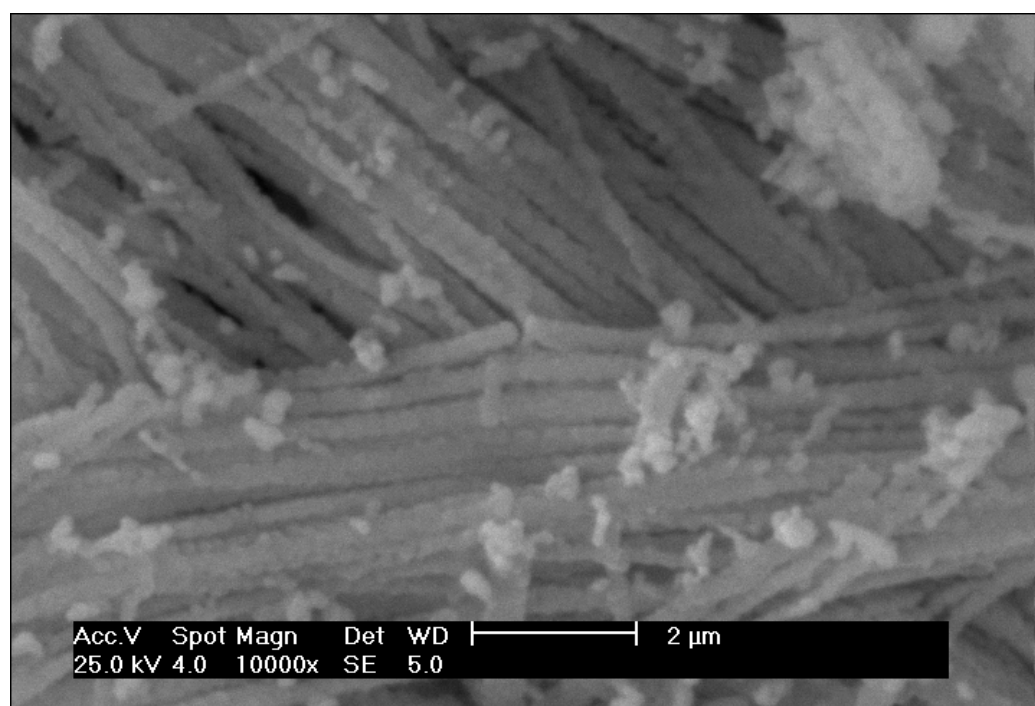
(b)

Figura 15 – MEV do sistema CeO_2 – NiO na razão molar 1:1 nas faixas de temperaturas de 900 °C(a) 1050 °C(b)

A Figura 15 demonstra a evolução da morfologia do sistema nas temperaturas de 900 e 1050 °C na razão molar 1:1. Para ambas as amostras observam-se a presença de formações de aglomerados, que se mantêm em ambas as temperaturas, demonstrando que embora as partículas tenham a mesma morfologia, ambas estão em fases diferentes. Verificou-se através da calcinação que o processo de cristalização segue simultaneamente com a decomposição final da matéria orgânica do precursor.



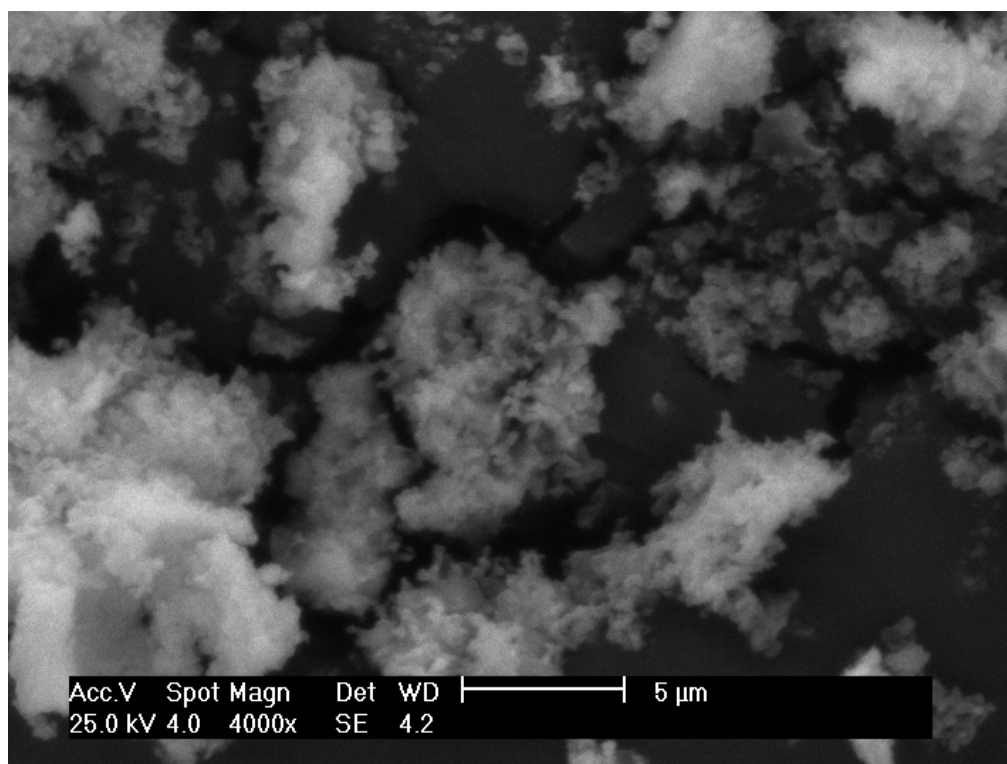
(a)



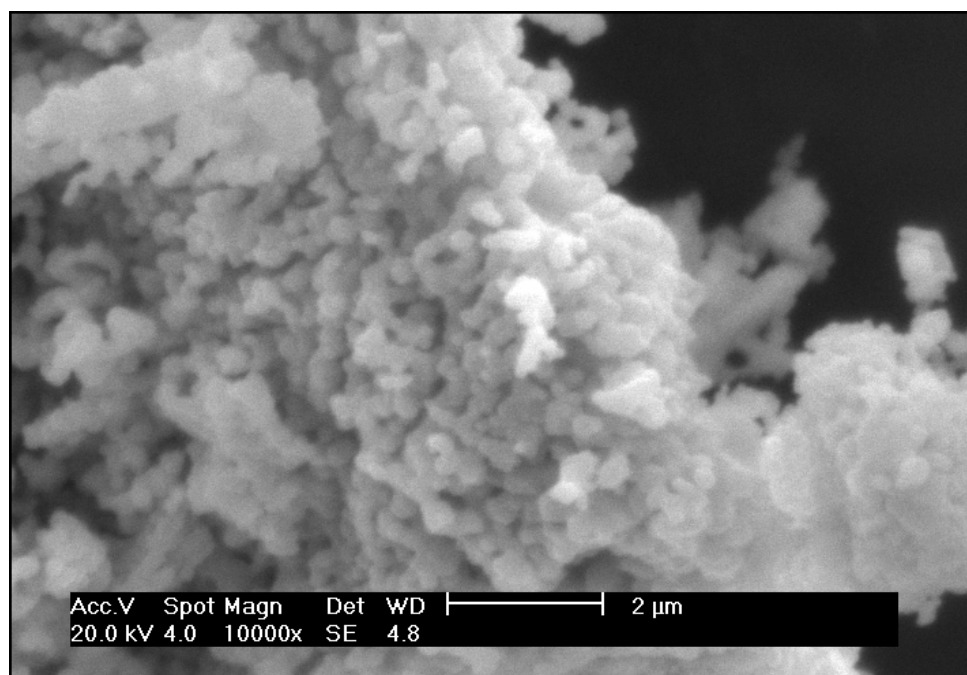
(b)

Figura 16 – MEV do sistema CeO_2 – NiO na razão molar 1:2 nas faixas de temperaturas de 900 °C (a) 1050 °C(b)

As Figuras a e b ilustram a morfologia do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (II) metal-ácido cítrico em diferentes temperaturas. A micrografia 16(a) mostra a presença de partículas com morfologia heterogênea, prevalecendo à morfologia de agregação de partículas unidirecionais, formando pilhas de partículas em direções determinadas. Na Figura 16 (b), verificou-se a formação de fases com partículas assumindo a forma de filetes direcionais. Isso ocorre, provavelmente devido ao aumento de temperatura que leva a diminuição de formas irregulares e das fases carbonáceas mostrando que o material assume um alto grau de cristalinidade com modularidade direcional.



(a)



(b)

Figura 17– MEV do sistema CeO_2 – NiO na razão molar 1:3 nas faixas de temperaturas de 900 °C (a) 1050 °C(b)

Na Figura 17, estão ilustrados as micrografias do sistema CeO_2 - NiO na razão molar 1:3 metal – ácido cítrico numa faixa de temperatura de 900(a) a 1050 °C(b). Verificou-se nessas micrografias, partículas de tamanho indefinido e a presença de uma quantidade maior de aglomerados. Provavelmente, este efeito é uma consequência da cinética do processo de formação do óxido. TAI e LESSING (1992), já haviam verificado uma variação da expansão do volume do óxido após tratamento térmico em função da razão ácido cítrico/etilenoglicol. À medida que aumenta a temperatura ocorre à transição dessas formas distorcidas para formas, mas definidas caracterizando uma estrutura com caráter cristalino e definido.

4.2 Cinética de Decomposição Térmica

4.2.1 Estudo Dinâmico

O estudo cinético compreende a determinação do mecanismo de reação e dos parâmetros cinéticos. Estudos foram realizados através do método proposto por COAST-REDFERN (1964) para todas as etapas de decomposição térmica, utilizando as curvas

termogravimétricas dinâmicas dos compostos obtidos nas razões molares I, II, III metal-ácido cítrico do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$.

Analisando a Tabela 5.0 pode-se observar que os parâmetros cinéticos obtidos pelo método utilizado neste estudo apresentaram sempre valores de coeficiente de correlação bastante próximos de 1,0, demonstrando que o modelo cinético se aplica perfeitamente. Embora o mecanismo seja igual para os diferentes sistemas estudados, observou-se que no sistema I, os valores apresentaram-se de forma diferenciada, o que nos leva a acreditar que o método utilizado para realização dessa análise nesse sistema não foi o, mais adequado, e para haver uma maior confiabilidade de resultados seria necessário a realização desse estudo utilizando outro método de análise. Com base nesse fato, é mais coerente não apresentar os valores obtidos para esse sistema.

Tabela 5.0 - Mecanismo de Decomposição Térmica do Sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ (II, III) metal ácido-cítrico.

PARÂMETROS CINÉTICOS				
SISTEMAS	MECANISMO	E[kJ/mo]	A[1/s]	r
1:1	-	-	-	-
1:2	R3	117,04	$1,40 \times 10^7$	0,9996
1:3	R3	130,51	$3,30 \times 10^7$	0,9996

O mecanismo de reação é consequência do modelo de decomposição térmica do sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$. Os resultados obtidos demonstram que os sistemas se comportam da mesma forma em relação à decomposição, mas, termodinamicamente estes são diferentes, como pode ser visto através dos resultados da energia de ativação apresentados na Tabela 5.0. O método de COATS-REDFERN utilizado é dinâmico e é potencialmente usado para o estado sólido. Considerando as etapas de decomposição térmica para sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$ o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais nas três razões molares (II, III), representado pelo coeficiente de correlação linear mais próximo da unidade e menor desvio padrão, foi o modelo R3. Este tipo de mecanismo consiste de crescimento nuclear, onde, os

núcleos formados crescem até atingirem uma interface de reação contínua. O crescimento nuclear surge como consequência de mudanças que ocorrem na geometria da interface durante o desenvolvimento da reação. O mecanismo R3 propõe uma simetria esférica (ordem $2/3$).

Os parâmetros cinéticos determinados pelo método dinâmico estão listados na Tabela 6.

Tabela 6.0- Parâmetros Cinéticos obtidos por termogravimetria dinâmica conforme proposto por Coats-Redfern para o sistema CeO₂-NiO (II, III) metal-ácido cítrico

SISTEMAS	PARÂMETROS CINÉTICOS			
	n	E[kJ/mol]	A[1/s]	r
1:1	-	-	-	-
1:2	0,52	111,27	1,19x10 ⁷	1,0000
1:3	0,59	127,15	5,7x10 ⁷	0,9998

Os parâmetros cinéticos obtidos pelo método de integração apresentaram uma boa correlação de dados. Um dos pontos que pode justificar essa colocação é o fato do fator de correlação ter apresentado uma aproximação máxima para todos os sistemas.

4.2.2 Efeito da Compensação Cinética

A determinação de parâmetros cinéticos pelo método dinâmico também foi realizada utilizando-se o efeito da compensação cinética (AGRAWAL, 1986), que se verifica pela existência de uma relação linear entre o logaritmo do fator pré-exponencial ($\ln A$) e a energia de ativação aparente (E_a). Assim, pode-se calcular a constante de velocidade isocinética (k_{iso}) e a temperatura isocinética (T_{iso}) correspondente. A determinação dos parâmetros cinéticos das etapas de decomposição térmica foi realizada a partir do mecanismo determinado anteriormente. A Figura 18, ilustra o efeito da compensação cinética para o sistema em estudo CeO₂-NiO (II, III metal ácido-cítrico), conforme pode ser observado pelo coeficiente de correlação linear (r) do gráfico de $\ln A$ versus E_a .

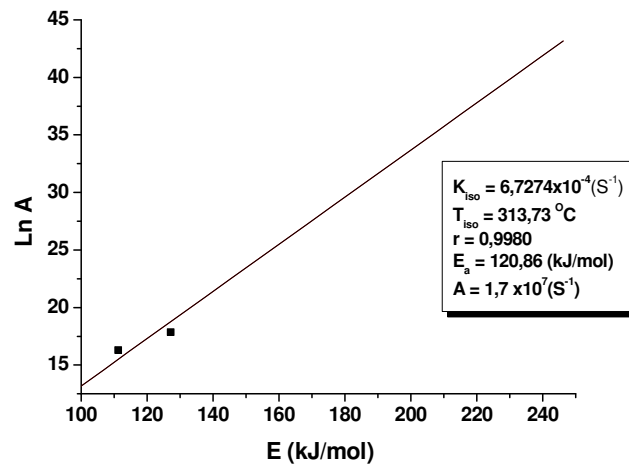


Figura 18- Efeito da Compensação Cinética do Sistema CeO₂-NiO (II, III) metal ácido-cítrico.

Os parâmetros cinéticos, energia de ativação aparente e fator pré-exponencial, foram obtidos calculando-se a média aritmética dos resultados fornecidos nas razões molares do sistema CeO₂-NiO (II e III metal-ácido cítrico). A determinação dos parâmetros cinéticos das etapas de decomposição térmica foi realizada a partir do mecanismo R3 proposto por COATS-REDFERN(1964).

4.2.3 Parâmetros Termodinâmicos de Ativação

De acordo com STRASZKO e colaboradores (2000), os parâmetros termodinâmicos de ativação podem ser calculados através das equações:

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (1.28)$$

$$\Delta S^* = R \left(\ln \frac{hA}{k_B T} - 1 \right) \quad (1.29)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (1.30)$$

Os parâmetros termodinâmicos entalpia de ativação (ΔH), entropia de ativação (ΔS) e energia livre de ativação (ΔG) dos sistemas foram calculados a partir dos dados cinéticos obtidos pelo método de COATS-REDFERN (1964) para as curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas à taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹. Os valores dos parâmetros termodinâmicos de ativação para o sistema CeO₂-NiO estão listados na Tabela 7.0. Os mesmos foram determinados a partir do modelo R3.

Tabela 7.0 - Parâmetros Termodinâmicos de Ativação para o sistema CeO₂-NiO nas razões molares (II, III) metal-ácido cítrico segundo o modelo R3.

<i>SISTEMA</i>	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/mol.K]	ΔG [kJ/mol]
1:1	-	-	-
1:2	-5033,6493	-1,2250 x10²	70,8561
1:3	-5342,5131	-1,1587 x10²	70,9358

Os valores negativos da variação de entalpia de ativação (ΔH^*) indica que a reação de decomposição térmica do sistema CeO₂-NiO no estado ativado é uma reação exotérmica e ocorre com diminuição de velocidade das moléculas. Os valores de entropia de ativação (ΔS^*) indica que o processo é não – espontâneo, ou seja, possui uma estrutura ordenada

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Após a síntese, caracterização e estudo cinético do sistema CeO₂-NiO na razão molar (I, II, III) metal –ácido cítrico preparado pelo método de precursores poliméricos, concluiu-se que:

- O método Pechini permitiu a obtenção dos óxidos de cério e níquel, caracterizando como sistemas polifásicos;
- Os óxidos de cério e de níquel se mostraram um candidato para aplicação no processo catalítico;
- O modelo cinético que melhor ajustou-se aos dados experimentais nos modos de aquecimento dinâmico foi o modelo baseado na ordem de reação de 2/3 (R3);
- O sistema CeO₂-NiO (I), apresentou valores de forma diferenciada, o que nos leva a concluir que o método utilizado para realização dessa análise nesse sistema não foi o, mas adequado, contudo sugere-se uma análise do mesmo envolvendo outro método;
- Os parâmetros cinéticos obtidos no modo de aquecimento dinâmico obedeceram ao Efeito da Compensação Cinética;
- Os valores de entalpia de ativação (ΔH^*) do sistema CeO₂-NiO mostraram que as reações de decomposição térmica no estado ativado são exotérmicas como também os valores de entropia de ativação (ΔS^*) indica que o processo é não – espontâneo, ou seja, possui uma estrutura ordenada;
- Os difratogramas para os sistemas calcinados a 750 °C apresentaram-se indícios de cristalinidade, e com a evolução das temperaturas para 900 e 1050 °C verificou-se as presenças das fases do óxido de cério e óxido de níquel;
- Os parâmetros de rede mantiveram-se constantes, indicando que as fases são puras e que não houve introdução de níquel na estrutura CeO₂ e vice-versa, caso contrário, a diferença de tamanhos dos átomos provocaria mudança nos parâmetros de rede. Sendo assim concluímos que não existe uma solução sólida, mas apenas uma mistura de óxidos;
- A microdeformação variou em função da quantidade de matéria orgânica ou razão (metal-ácido cítrico);
- Os parâmetros, razão metal-ácido cítrico e temperatura de calcinação, têm forte influência nas propriedades microestruturais, tamanho de cristalito e microdeformação de rede, e podem ser usados para controlar estas propriedades;

- Conclui-se que nas amostras calcinadas a 300 °C, foi verificado a presença de bandas em 1614 e 1408 cm^{-1} , referentes à presença de grupos funcionais orgânicos C=O. Como também em todos os espectros dos sistemas estudados nas respectivas calcinações (750, 900 e 1050 °C) e variações estequiométricas metal-ácido cítrico(I, II, III), vibrações de estiramento para complexo unidentado em 1321 e 1083 cm^{-1} referentes a grupos COO^- assimétricos;
- Também se verificou bandas de alta frequência de absorção na região 700 cm^{-1} , sendo atribuída à ligação metal-oxigênio;
- Nas micrografias, foi verificado que com o aumento da concentração molar metal-ácido cítrico no sistema $\text{CeO}_2\text{-NiO}$, a presença de partículas com tamanhos indefinidos predomina, bem como, a presença de aglomerados, consequência da cinética do processo de formação de óxidos.

Sugestões para trabalhos futuros

- Determinar os parâmetros cinéticos através de técnica isotérmica;
- Estudar diferentes dopagens, tratamentos térmicos e relacionar os resultados desse estudo com as propriedades microscópicas do material;
- Aplicar os sistemas estudados em catálise.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, R. K., *Journal Thermal Analysis.*, **31**: 73, 1986.

AHTEE,M.;UNONIUS,L.;NURMELA,M.;SUORTTI,P.; A Voigtian as Profile Shape Function in Rietveld Refinements. *Journal of Applied Crystallographic.*, **17**: 352-357,1984.

AKAHIRA, *Sci. Pop. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, **9**: 165, 1958.

A.M. GARRIDO PEDROSA, J.E.C. DA SILVA, P.M. PIMENTEL, D.M.A. MELO, F.R.G. E SILVA. “Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides”. *Journal of Alloys and Compounds* **374**: 223–225, 2004.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução CARACELLI, I. et al., Bookman, Porto Alegre, 2001.

BENOIT, P. M. D.; FERRILLO, R. G.; GRANZOW, A. H.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, **30 (4)**: 869, 1985.

BISH,L.D.;HOWARD,A.S.; Quantitative Phase Analysis Using Rietveld Method. *Journal of Applied Crystallographic.*, **21**: 86-91,1988.

BONDE, G. C.; *Catalysis by Metals*, Academic Press, New York, 1962.

BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F., *Journal of American Chemistry Society.*, **79**: 41, 1957.

BUENO, P. R. Obtenção de Filmes Translúcidos a Base de SnO₂ e TiO₂ Para Aplicações em Dispositivos Eletrocromicos e Fotoquímicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 1999. Dissertação de Mestrado, 191p.

BRAGA, M. M.; Estudo do comportamento térmico no estado sólido de alguns complexos de Cr (III), Fe (III) e Co (III). Belo Horizonte, UFMG, Instituto de Ciências Exatas. 1989. Tese de Doutorado.

BROW, E. M., *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall. London, New York, 1988.

CERNY,R.;YVON,K.;YANSON,I.T.;MANYAKO,B.M.;BODAK,I.O.; Rietveld Refinement of the Crystal Structure of Hexagonal Y₆Cr_{4+x}Al_{43-x} (x=2.57) e Tetragonal YCr_{4-x}Al_{8+x} (x=1.22). *Powder Diffraction*.**10**: 86-90,1995.

- COATS, A. W.; REDFERN, J. P.; *Nature*, **68**: 201, 1964.
- COSTA, C. A. F. “Síntese de Pigmentos Cerâmicos à base de Titanatos de Zircônio”. 2001. 15p. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós – Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, PB.
- COLLET, G. W.; RAND, B.; *Thermochimica Acta*, **41**: 153, 1980.
- CHO, W. S.; KAKIHANA, M. “Crystallization of Ceramic Pigment CoAl_2O_4 Nanocrystals from Co-Al Metal Organic Precursor”. *Journal of Alloys and Compounds*, **287**: 87 – 90, 1999.
- CHORNET, E.; ROY, C.; *Thermochimica Acta*, **35**: 389, 1980.
- CREMER, E.; *Advanced Catalysis*, **7**: 75, 1955.
- DANA, J. D. “Varição na Composição dos Minerais”. IN: - *Manual de Mineralogia*. 1. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A., **213**: v.1, cap.4, 1974.
- DEMAZEAU, G. et al ; *Journal of Solid State Chemistry*. **3** : (1971)582
- DOLLIMORE, D.; HEAL, G. R.; KRUPAY, B. W.; *Thermochimica Acta*, **24**: 293, 1978
- DOYLE, C. D.; *Journal Aply. Polymeric. Sci.*, **5**: 285, 1961.
- DURAN. P.; GUTIERREZ. D.; TARTAJ. J.; BANARES. A.; MOURE. C. “ On the Formation of na Oxycarbonate Intermediate Phase in the Synthesis of BaTiO_3 from (Ba, ti)-polymeric Organic Precursors”. *Journal of the European Ceramic Society*. **22**: 797 – 807, (2002).
- FAIRBRIDGE, C.; *Wood Science Technology.*, **9**: 257, 1975.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A.; *Journal of Research of the National Bureau of Standards.*, **70A** (6): 487, 1966.
- FREEMAN, E. S.; CARROL, B.; *Journal Physical Chemistry.*, **62**: 394, 1958.
- GALWEY, A. K.; *Chemitry of solids*, Chapman and Hall Ltda. London, 1967.
- GALWEY, A. K.; *Advanced Catalysis*, **26**: 247, 1977.
- GARCIA-MUÑOZ , J . L; RODRIGUEZ-CARVAJAL , J . and TORRANCE , J. B. ; *Physical Review Letters.*, **46B**: 4414, 1992.

GARCIA-MUÑOZ , J . L. *et al.*; *Physical Review Letters*. **52 B**: 13563, 1995.

GOUVEIA, D.S., “Espinélio $\text{Zn}_{7-x}\text{Co}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ($x= 0 - 7$) Obtidos Pelo Método Pechini”. 2002. 14.p.Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

HALL,M.M.; The Approximation of Symmetric X ray Peaks by Pearson type VII distributions. *Journal of Applied Crystallographic.*, **10**: 66-68,1977.

HAO-LONG CHENA, YANG-MING LUB, WENG-SING HWANG. “Characterization of sputtered NiO thin films”. *Surface & Coatings Technology* **198**: 138– 142, 2005.

HAN, Y. S. e KIM, H.-G. “Synthesis of LiMn_2O_4 by modified Pechini method and characterization as a cathode for rechargeable Li/ LiMn_2O_4 cells”. *Journal of Power Souces*, **88(2)**: 161-168, 2000.

HILL,J.R.; HOWARD,J.C.; Peak Shape Variation in Fixed Wavelength Neutron Powder Diffraction and its Effect on Structural Parameters Obtained by Rietveld Analysis. *Journal of Applied Crystallographic.*, **18**: 173-180,1985.

HILL,J.R.;MADSEN,C.I.; *Data Collection Strategies for Constant Wavelength Rietveld Analysis*.*Powder Diffraction*. **2**: 146-163,1987.

HILL,J.R.; HOWARD,J.C.; Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using Rietveld Method. *Journal. Applied Crystallographic.*, **20**:467-474,1987.

HOUSE JR., J.; BECK, D. G.; *Thermochimica Acta*, **156**: 101, 1989.

HOROWITZ, H. H.; METZGER, R.; *Analysis Chemistry.*; **35 (10)**: 1964, 1963.

HUANG, K. L.; PENG, B.; CHEN, Z. H. e HUANG, P. Y. “Preparation structure and electrochemical properties of spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ cathode material for lithium ion batteries”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 62(1-2), 177-185, 2000.

HUEY-ING CHEN , HUNG-YI CHANG. “Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method”. *Ceramics International* **31**: 795–802, 2005.

JEFFERY. G. H., J.: MENDHANN, J. and DENNEY, R. C. “Espectrofotometria no Infravermelho”. IN:_.Vogel, *Análise Química Quantitativa*, 5 ed. Rio de Janeiro: Afiliada, **597**: cap 19, 1992.

JONES, C.R.; X ray Diffraction Curve Fitting / Peak Decomposition. Quantitative Mineral Analysis of Clays. *The Clay Minerals Society*, Colorado, U.S.A.; 1986.

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

KOGA, N.; *Thermochimica Acta*, **1**: 244, 1994

KURUP, M. R. P.; LUKOSE, E. & MURALEEDHRAN, K.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **59**: 815, 2000.

LACORRE, P. et al.; *Journal of Solid State Chemistry*, **91**: 225, 1991.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. GSAS - *General Structure Analysis System*. Los Alamos National Laboratory, 224 p. Manual, 2000.

LEITE, E. R. et al.; *Ceramics International*, **21**:153, 1995

LESSING, P. A. “Mixed cation oxide powders via polymeric precursors”. *Ceramic Bull.*, **68** (5): 1002-1007, 1989.

LÓPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J. B.; CORDONCILLO, E. C. Esmaltes y Pigmentos Cerâmicos, Castellón: Faeza Edictre Ibérica, 2001.

LUTTEROTTI, L.; SCARDI, P. Simultaneous Structure and Size Strain Refinement by the Rietveld Method. *Journal of Applied Crystallographic*, **23**:246-252, 1990.

MACHADO, M. C. N.; NUNES, L. M.; OPINHEIRO, C. D.; MACHADO, J. C.; SOUZA, A. G.; *Thermochimica Acta*, **328**: 201, 1999.

MADHUSUDANAN, P. M.; KRISHNAN, K.; NINAN, K. N.; *Thermochimica Acta*, **221**: 13, 1963.

MASATO, K. et al.; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **12**: 95, 1998.

MEDRADE, M. et al.; *Physical Review Letters*, **46 B**: 14975, 1992.

NOBRE, M. A. L. “Estudo da Formação de Fases no Sistema ZnO.Sb₂O₃ por Síntese Química e Efeito de Cátions de Metais de transição sobre a Cristalinidade”. 1995. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós – Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

NORMAN, A. K. and MORRIS, M. A. ; *Journal of Materials Processing Technology*.; **91**: 92-93,1999.

NORRIS, A. C.; *Thermochimica Acta*, **41**: 357, 1980.

NORD,G.A.; Use of the Rietveld Technique for Estimating Cation Distributions. *Journal of Applied Crystallographic.*, **17**: 55-60,1984.

NUNES, P. G. A.; “Estudos analíticos do trigo e derivados através de dados termogravimétricos”. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB 1996. Dissertação de Mestrado.

NUNES, L. M.; OLIVEIRA, M. M.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; MACHADO. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, **67**: 359, 2002.

OZAWA, T.; *Bull. Chemistry Society.*, Japan, **38**: 1881, 1965.

OZAWA, T.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, **2**: 301, 1970.

P. THOMPSON, D.E. COX and J.B. HASTINGS, *Journal of Applied Crystallographic.*, **20**: 79, 1987.

PAIVA SANTOS,C.O.;GARCIA,D.;MASCARENHAS,P.Y.;EIRAS,A.J.; Análise da Incorporação do La em PbTiO₃ por Refinamento pelo Método de Rietveld. 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica -Serra Negra -SP,1989.

PECHINI, M. P. *Patente dos EUA*, No. 3.330.697, julho, 1967.

PINHEIRO, C. D.; MACHADO, M. C. N.; NUNES, L. M.; MACHADO, J. C.; SOUZA, A. G.; *Thermochimica Acta*, 328: 201, 1999.

PYSIAK, J.; GLINKA, A.; *Thermochimica Acta*, **44**: 101, 1981.

PYSIAK, J. & PACEWSKA, B.; *Thermochimica Acta*, **29 (5)**: 879, 1984.

PYSIAK, J.; *Thermochimica Acta*, **148**: 165, 1989.

PYSIAK, J. & PACEWSKA, B.; *Thermochimica Acta*, **200**: 205, 1992.

PREUDHOMME, J. and TARTE, P. “ Infrared Studies of Spinel – I: A critical discussion of the actual interpretations”. *Spectrochimica Acta*, 27A: 961 – 968, 1970.

RAO , C.N.R. ,*Material Science Engineering*. **18B**: 1, 1993.

- RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, S. F.; ESPÍNOLA, J. G. P.; SOUZA, A. G.; *Thermochimica Acta*, **328**: 187, 1999.
- REICH, L.; *Inorganic Nuclear Chemistry.*, **28**: 1329, 1966.
- REICH, L.; STIVALA, S. S.; *Thermochimica Acta*, **24**: 9, 1978.
- REICH, L.; STIVALA, S. S.; *Thermochimica Acta*, **62**: 129, 1983.
- RIETVELD, H. M. *Acta Crystallographic.*, **22**: 151-152, 1967.
- RIETVELD, H. M. *Journal of Applied Crystallographic.*, **2**: 65-71, 1969.
- SARA COLUSSI, ALESSANDRO TROVARELLI, GIANPIERO GROPPI, JORDI LLORCA; The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd-PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts; *Catalysis Communications* **8**: 1263–1266, 2007.
- SAKATA, M.; COOPER, J. M.; An Analysis of the Rietveld Profile Refinement Method. *Journal of Applied Crystallographic.* **12**: 554-563, 1979.
- SESTAK, J.; *Talanta*, **13**: 567, 1966.
- SESTAK, J.; BERGREN, G.; *Thermochimica Acta*, **3**: 1, 1971.
- SESTAK, J.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, **16 (2)**: 503, 1979.
- SILVA, S. A.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; SILVA, M. C. D.; SINFRÔNIO, F. S. M.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, **75**: 411, 2004.
- SIMMONS, E. L.; WENDLANDT, W. W.; *Thermochimica Acta*, **3**: 498, 1972.
- SITTHIPHONG PENG PANICH, VISSANU MEEYOO, THIRASAK RIRKSOMBOON, KUNCHANA BUNYAKIAT. “Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis”. *Applied Catalysis A: General* **234**: 221–233, 2002.
- SCHWENKER JR., R. F.; GARN, P. D.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, Academic Press, New York, **1-2**: (1969).
- STRASKO, J.; OLSZAK-HUMIENENIK, M.; MOZEJKO J.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.*, **59**: 935, 2000.

SHARP, J. H.; WENTWORTH, S. A.; *Analysis Chemistry*, **41**: 2060, 1968.

TAI, L.-M. e LESSING, P. A. “Modified resin intermediate processing of perovskite powder : part I – optimization of polymeric precursor”. *Journal of Materials Research*., **7 (2)**: 502-510, 1992.

TEREZO, A. J. e PEREIRA, E. C. “Preparation and characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes obtained by polymeric precursor methode”. *Electrochimica Acta*, **44(25)**: 4507-4513, 1999.

TEREZO, A. J. e PEREIRA, E. C. “Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO₂-Nb₂O₅ electrodes”. *Electrochimica Acta*, **45**:4351-4358, 2000.

T. ROISNEI, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, Fullprof Suite (version, April 2005): a suite programs for Rietveld refinement of X-ray and neutron powder diffraction patterns, *LLB-LCSIM*, 2005.

VASSILAU, J. K.et al ; *Solid State Chemistry*; **81**: 208, 1989.

VAN KREVELEN, W. C.; VAN HEERDEN, C.; HUTJENS, F.; *Fuel*, **30**: 253, 1951.

WENDLAND, W.W. *Thermal Analysis*, Third Edition. New York, Jonh Wiley and Sons, 1986.

WENDLANT, W. W.; SÉSTAK, J.; SATAVA, V.; *Thermochimica Acta*, **7**: 333, 1973.

WILES,B.D.;YOUNG,R.A.; Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. *Journal of Applied Crystallographic*., **15**:430-438,1982.

YOUNG,A.R.;MACKIE,E.P.,VON DREELE,B.R.; Application of the Pattern Fitting Structure Refinement Method to X ray Powder Diffractometer Patterns. *Journal of Applied Crystallographic*., **10**: 262-269, 1977.

YOUNG,R.A.;WILES,B.D.; Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. *Journal of Applied Crystallographic*., **15**: 430-438, 1982.

YOUNG.R.A.;SAKTHIVEL.A.; Bimodal Distributions of Profile-Broadening Effects in Rietveld Refinements. *Journal of Applied Crystallographic*., **21**: 416-425, 1988.

YOUNG, R. A.; DESAI, P. *Archiwum Nauki o Materialach*, 71-90: 1989.

YOUNG,R.A.;Using Rietveld Method; *School of Physics*, Georgia Institute of Technology,Atlanta,1994.

YOUNG, R. A.; The Rietveld Method; I.U.C., Oxford University Press Inc., New York; 1995

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. User's guide to program DBWS-9807a for Rietveld Analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns with a "PC" and various other computers. Atlanta: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000. 74 p. Manual.

YOSHIDA, M. I. Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido: Influências e variações estruturais no ligante sobre os parâmetros cinéticos, Tese de Doutorado, ICEX-UFMG, Belo Horizonte, 1993.,

XIONG, G.; ZHI, Z. L.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X. *Journal of Materials Science Letters*. **16**: 1064-1068, 1997.

ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R. e LONGO, E. "An alternative chemical route for synthesis of SrBi₂TaO₉ thin films". *Journal of Materials Research*., **15(10)**: 2091- 2095, 2000.

ZSAKÓ, J.; *Journal of Physical Chemistry*., **72 (7)**: 2406, 1968.

ZSAKÓ, J.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*., **46**: 1845, 1996.

ZSAKÓ, J.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*., **9**: 101, 1976.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)