

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUIMICA

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Eduardo Antônio Pinheiro e aprovado pela comissão julgadora.

Campinas, 24 de abril de 1992



Prof. Dr. Fernando Galembeck

Presidente da Banca

**Uso de Métodos Sol-Gel e de Coprecipitação
na Preparação de Óxidos Metálicos**

Eduardo Antônio Pinheiro n.º 655

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck l/

1992

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- ao Prof. Fernando Galembeck pela sua eficiente e segura orientação, sugestões e críticas durante a realização desta tese. Em especial, pela amizade, incentivo e apoio em alguns momentos difíceis, o qual foi decisivo para a conclusão deste trabalho;
- ao Prof. Oswaldo Luiz Alves pelo incentivo ao estudo da química de sólidos e pela amizade;
- ao Moniz, ao Wanderley e ao Instituto Agrônomo de Campinas por permitir o uso do difratômetro de raios-x;
- ao Valentim e à ELETROMETAL S.A. pelas determinações de carbono;
- ao Prof. Nilso Barelli pelo microscópio eletrônico de varredura;
- aos Profs. Edson Correa da Silva e Helion Vargas pelos espectros de ressonância paramagnética eletrônica;
- ao Prof. Sérgio Gama pelas curvas de magnetização;
- ao Prof. Yoshio Kawano pela colaboração nas medidas de fluorescência de raios-x;
- ao Prof. Renato Jardim pelas medidas de resistividade;
- à FAPESP e CNPq pelo financiamento dos projetos;
- à CAPES pela bolsa de estudos concedida;
- ao Departamento de Química da UFSC por ter permitido meu afastamento para a realização deste trabalho;
- a todos os professores e funcionários do IQ-UNICAMP ;
- aos amigos.

INDICE

	página
Resumo	01
Abstract	03
I. Preparação de magnetita a partir da termólise de hidroxacetato de ferro (III) obtido por processo sol-gel.	
I.1. Introdução	05
I.1.1. Antecedentes do trabalho	05
I.1.2. Objetivos	07
I.1.3. Processos sol-gel	07
I.1.4. Oxidos e óxidos hidratados de ferro: estrutura cristalina e propriedades magnéticas	14
I.1.5. Métodos de preparação de óxidos de ferro	18
I.1.6. Aplicações dos óxidos de ferro	20
I.1.7. Termólise de carboxilatos metálicos	23
I.1.8. Ressonância de spin eletrônico	27
I.1.9. Curvas de magnetização	31
I.1.10. Planejamento fatorial	38
I.2. Parte experimental e resultados	42
I.2.1. Materiais e equipamentos	42
I.2.2. Preparação das amostras de hidroxacetato de ferro (III)	44
I.2.3. Caracterização dos produtos voláteis	46
I.2.4. Medidas de densidade	50
I.2.5. Ressonância de spin eletrônico	52

1.2.6. Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura	57
1.2.7. Determinação de ferro (II) e ferro total	59
1.2.8. Propriedades magnéticas: efeito de algumas variáveis de preparação	60
1.3. Discussão dos resultados	65
1.4. Conclusões	71

II. Preparação de óxidos supercondutores por coprecipitação

II.1. Introdução	72
II.1.1. Breve histórico da supercondutividade	72
II.1.2. Métodos de preparação de supercondutores cerâmicos ..	77
II.1.3. Coprecipitação	80
II.1.4. O sistema La-Ba-Cu-O	83
II.1.5. O sistema Y-Ba-Cu-O	85
II.1.6. Objetivos	88
II.2. Parte experimental e resultados	88
II.2.1. Materiais e métodos	88
II.2.2. O sistema La-Ba-Cu-O	93
II.2.2.1. Preparação das amostras	93
II.2.2.2. Caracterização dos precipitados	96
II.2.2.2.1. Difração de raios-x	96
II.2.2.2.2. Determinação das concentrações relativas La:Ba:Cu - Fluorescência de raios-x	96
II.2.2.3. Decomposição térmica dos oxalatos	99
II.2.2.3.1. Análise termogravimétrica	99
II.2.2.3.2. Espectrofotometria no infravermelho ..	101

II.2.2.4. Caracterização dos óxidos obtidos por calcinação dos oxalatos	104
II.2.2.4.1. Difração de raios-x	104
II.2.2.4.2. Medidas de resistividade	106
II.2.3. O sistema Y-Ba-Cu-O	107
II.2.3.1. Preparação das amostras	107
II.2.3.2. Caracterização dos precipitados	108
II.2.3.2.1. Difração de raios-x	108
II.2.3.2.2. Determinação das concentrações relativas de Y:Ba:Cu - Fluorescência de raios-x	110
II.2.3.3. Decomposição térmica dos oxalatos	111
II.2.3.3.1. Análise termogravimétrica	111
II.2.3.3.2. Difração de raios-x	113
II.2.3.4. Caracterização dos produtos sinterizados	117
II.2.3.4.1. Difração de raios-x	117
II.2.3.4.2. Medidas de resistividade	119
II.2.3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura ...	120
II.3. Discussão dos resultados	124
II.4. Conclusões	133
Referências Bibliográficas	134

Resumo

Neste trabalho foram examinados dois casos de sólidos que se cristalizam a partir da decomposição térmica de sólidos pobremente cristalinos obtidos por técnicas de precipitação.

Magnetita (Fe_3O_4), um sólido cristalino ferrimagnético, foi obtido por aquecimento de hidroxacetato de ferro (III) amorfo (HAFé) em atmosfera de nitrogênio. Oxidos mistos de La-Ba-Cu e Y-Ba-Cu, que apresentam propriedades supercondutoras, foram obtidos através da decomposição térmica de oxalato desses metais preparados por coprecipitação.

O hidroxacetato de ferro (III) foi preparado por hidrólise de nitrato férrico com amônia, na presença de ácido acético. Oxalatos mistos de La-Ba-Cu e Y-Ba-Cu foram obtidos pela adição de oxalato de amônio a soluções mistas de nitratos desses metais, em diferentes condições de pH, temperatura e concentração de reagentes, utilizando reator de batelada (pH fixo) e reator de fluxo (pH fixo).

As transformações térmicas do hidroxacetato de ferro (II) foram estudadas por ESR, determinações de ferro (II) e de ferro total, densidade, TGA e DSC. A identificação dos produtos voláteis resultantes da decomposição do hidroxacetato de ferro (III) foi feita por espectrofotometria no infra-vermelho e o efeito de algumas variáveis de preparação sobre as propriedades magnéticas do produto final foi avaliado através de curvas de histerese de magnetização, empregando o método estatístico do planejamento fatorial.

O comportamento da largura e da intensidade de linha dos espectros ESR mostra que existe um limiar de temperatura a partir do qual íons dentro do sólido amorfo são suficientemente móveis para permitir transferência de massa no interior do sólido. Reações químicas e reorganização de íons podem, então, ocorrer. Estas mudanças ocorrem em temperaturas nas quais os difratogramas de raio-X não apresentam qualquer linha de difração e baixos teores de ferro (II) são

observados. Amônia, dióxido de carbono, acetona e ácido acético foram identificados na análise dos produtos voláteis. Os parâmetros magnéticos obtidos através das curvas de magnetização mostraram uma forte dependência com relação ao tempo e temperatura de aquecimento do HAFé, sob nitrogênio.

A análise química dos oxalatos de La-Ba-Cu e Y-Ba-Cu obtidos, determinada por fluorescência de raios-x, revelou que o melhor rendimento de coprecipitação é obtido entre pH 4 e 5, em reator de fluxo.

O estudo da decomposição térmica dos oxalatos mostrou que a formação da fase supercondutora passa pela formação de produtos intermediários, resultantes da decomposição térmica dos oxalatos metálicos e que a formação da fase supercondutora tem início à temperatura de 910°C.

As amostras obtidas para o sistema La-Ba-Cu apresentaram transição resistiva larga, com início em torno de 30 K não chegando a ficar supercondutoras mesmo nas proximidades da temperatura do hélio líquido enquanto as amostras obtidas para o sistema Y-Ba-Cu apresentaram transições estreitas com T_c na faixa de 90-95 K.

Abstract

This thesis describes the preparation of two crystalline solids obtained by thermal decomposition of poorly crystallized solids obtained by precipitation techniques.

Magnetite, a ferrimagnetic crystalline solid, was obtained by heating non-crystalline iron (III) hydroxoacetate (HAFe), under nitrogen. Mixed oxides of La-Ba-Cu and Y-Ba-Cu, which are superconductors, were obtained by thermal decomposition of the respective oxalates, prepared by coprecipitation.

HAFe was prepared by hydrolysis of ferric nitrate with ammonia, in the presence of acetic acid. Mixed oxalates of La-Ba-Cu and Y-Ba-Cu were obtained by addition of ammonium oxalate to solutions of the mixed nitrates, under different conditions of pH, temperature and concentration of reactants, using a batch-type reactor and a flow reactor.

HAFe thermal transformations were studied by ESR, determination of iron (II) and total iron, density, TGA and DSC. Ammonia, carbon dioxide and acetic acid were released under HAFe heating. The effect of some preparative variables on the magnetic properties of the final product was determined, following a factorial design.

The experimental results given in this work demonstrate that there is a temperature threshold at which solid ions are sufficiently mobile to allow mass transfer within the solid bulk; chemical reactions and ion reorganization are thus allowed. This change occurs at temperatures in which X-ray diffractograms show no diffraction lines and a low iron (II) content is observed.

The magnetic parameters were obtained from magnetization curves and showed a strong dependence with time and heating temperature of HAFe, under nitrogen.

Chemical analysis of La-Ba-Cu and Y-Ba-Cu oxalates, by X-ray fluorescence, showed that the best coprecipitation yield is obtained between pH4 and 5, in a flow reactor.

The formation of the superconductor phase from oxalates begins at 910°C. Some intermediate products were identified.

La-Ba-Cu oxides obtained in this work show a large resistive transition beginning at 30 K but which is still incomplete around the liquid helium temperature but the Y-Ba-Cu oxides showed narrow transitions with T_c in the 90-95 K range.

I. Preparação de magnetita a partir da termólise de hidroxoacetato de ferro (III) obtido por processo sol-gel

I.1. Introdução

I.1.1. Antecedentes do Trabalho

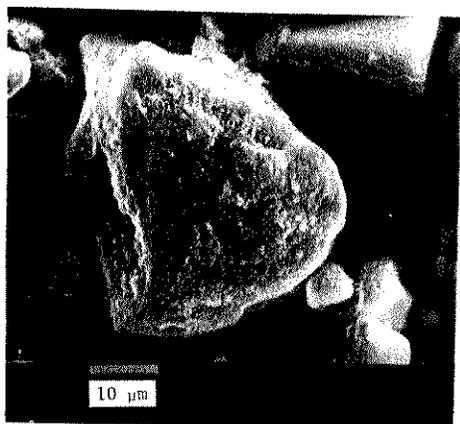
Desde 1978 trabalhos sobre a obtenção e propriedades de óxidos de ferro vêm sendo desenvolvidos neste laboratório. Os mais recentes e que motivaram a realização do presente trabalho, são os de Jafelicci e Conforto.

Em sua tese de doutorado Jafelicci¹ estudou a preparação e caracterização de sais de hidróxidos de ferro (III) em alguns solventes orgânicos, por oxidação de pentacarbonilferro com peróxido de hidrogênio. O sólido obtido em meio etanólico, depois de evaporado o solvente, revelou a presença de acetato incorporado à estrutura. Foi mostrado que este sólido, quando aquecido ao ar a 300°C, transformava-se em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

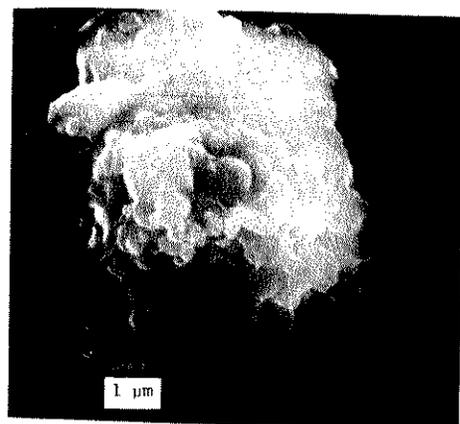
Conforto², utilizando microscopia eletrônica de varredura, mostrou que as partículas deste sólido coalescem e crescem em temperaturas inferiores a 300°C, como mostra a figura 1³. Tal observação despertou grande interesse, pois abria a possibilidade de se obter corpos cerâmicos através de processos a baixa temperatura, a partir desse material. A sinterização de partículas de óxidos de ferro não tem sido observada abaixo de 400°C⁴.

Com o objetivo de obter um melhor conhecimento sobre as variáveis relevantes no abaixamento da temperatura de coalescência das partículas, teve início neste laboratório, em 1985, um estudo sobre as transformações térmicas sofridas por hidróxido e hidroxossais de ferro (III), amorfos, obtidos por hidrólise de nitrato de ferro (III) em meio etanólico, na presença de co-ânions (acetato, fosfato, EDTA e outros). Foi observado que a termólise do hidroxoacetato, em atmosfera de nitrogênio, conduz à formação de magnetita⁵. Abreu Filho, em sua

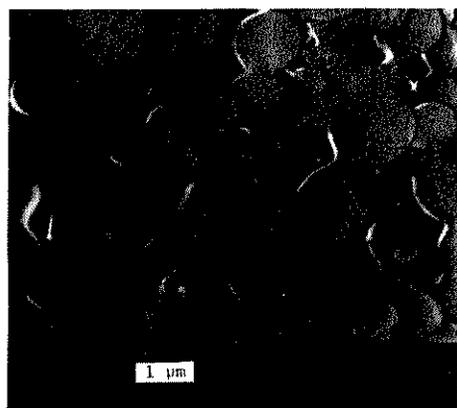
tese de mestrado⁶, estudou alguns aspectos desta transformação, obtendo espectros infravermelhos, difratogramas de raios-X, medidas de área superficial específica e micrografias eletrônicas de amostras de hidroxacetato de ferro (III) amorfo previamente aquecidas a diferentes temperaturas (na faixa de 150 a 450°C), por duas horas, em atmosfera de nitrogênio. Este trabalho descreve alguns outros aspectos desta transformação.



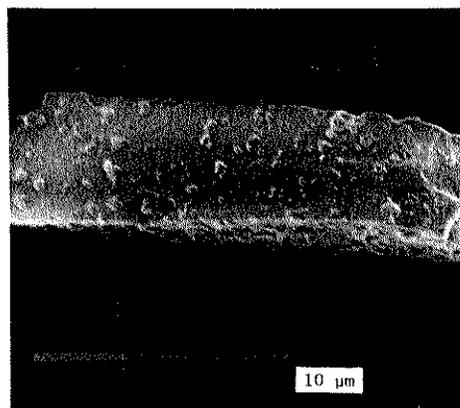
40° C



100° C



190° C



250° C

Figura 1: Micrografias de amostras de hidroxacetato de ferro (III) obtidas por oxidação de pentacarbonilferro com peróxido de hidrogênio em meio etanólico e aquecidas nas temperaturas indicadas durante 4 horas, à pressão de 5 mm Hg³.

I.1.2. Objetivos

Esta parte do trabalho teve como objetivos:

- i) Estudar alguns aspectos das transformações sofridas pelo hidroxacetato de ferro (III) amorfo quando aquecido em atmosfera de nitrogênio.

- ii) Estudar o efeito de algumas variáveis de preparação nas propriedades magnéticas da magnetita obtida por termólise de hidroxacetato de ferro (III) amorfo.

I.1.3. Processos sol-gel

Um sol é uma dispersão de partículas sólidas de dimensões coloidais (geralmente na faixa de 1 a 1000 nm) num meio líquido. Em concentrações adequadas estas partículas se ligam em cadeias formando uma estrutura rígida tridimensional preenchida com a fase líquida mecanicamente ligada. Esta estrutura é denominada gel, possui poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas cujo comprimento médio é maior que um micrometro e apresenta propriedades mecânicas características de sólido⁷. Géis frequentemente contêm apenas uma pequena quantidade da fase dispersa (1 a 5 %) e apresentam alguma rigidez e elasticidade associadas com a interação entre partículas que podem estar ligadas umas às outras por ligações covalentes, pontes de hidrogênio, interações de dipolo, forças de Van der Waals ou apenas mecanicamente⁸.

Os géis são geralmente classificados de acordo com o meio de dispersão usado: hidrogel ou aquogel, alcogel e aerogel para água, álcool e ar, respectivamente.

Se o líquido do interior do gel é removido por simples evaporação, a formação de uma interface líquido-vapor dentro do gel resulta em tensão superficial criando um menisco côncavo nos poros do gel. Com o progresso da evaporação, o menisco retrocede nos poros em direção ao corpo do gel e as forças compressivas agindo sobre as paredes dos poros provocam uma considerável contração resultando no colapso parcial da estrutura do gel com a formação de trincas. A contração cessa quando a estrutura do gel é suficientemente forte para resistir à tensão gerada capilarmente pelo líquido. A massa vítrea endurecida, mas ainda porosa, é chamada xerogel ⁸.

A expressão processo sol-gel refere-se à formação de uma fase sólida amorfa, o gel, a partir de um líquido homogêneo, uma dispersão molecular ou uma suspensão coloidal ⁹.

O processo sol-gel vem sendo estudado desde a década de 30^{10,11} mas somente na década de 80 adquiriu importância científica e tecnológica. O primeiro produto comercial fabricado em larga escala por processo sol-gel foi o vidro de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ para espelhos retrovisores de automóveis, a partir de 1959¹². Atualmente uma variedade enorme de materiais, na forma de monolitos, fibras, filmes finos, suporte para catalisadores, pós finos e revestimento de superfícies tem sido produzida pelo processo sol-gel para as mais variadas aplicações.

Alguns exemplos são:

- SiO_2 : sílica pura e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ foram usados como substratos de baixa expansão térmica em vidros para instrumentos óticos¹³, fibras e filmes ¹⁴. Fibras óticas de sílica pura, preparadas por processo sol-gel, apresentam uma perda ótica de 1,8 dB/Km a $1,6\ \mu\text{m}$ ³⁸ e de sílica dopada com GeO_2 10 dB/Km a $0,7\ \mu\text{m}$ ⁴⁰. Cerâmicas compostas de $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ foram usadas para a imobilização de dejetos

radioativos¹⁵.

- ZrO_2 : geis de zircônia obtidos por borbulhamento de amônia através de uma solução aquosa de oxiclreto de zircônio foram utilizados como refratário e suporte catalítico¹⁶.

- UO_2-ThO_2 : Estes óxidos, usados como combustíveis em reatores nucleares, podem ser obtidos na forma de sólidos altamente densos pela sinterização de microesferas produzidas pelo processo sol-gel através da gelificação de soluções contendo nitrato de uranila, hexametilenotetramina e uréia¹⁷. Oxidos mistos UO_2-ThO_2 podem ser obtidos pela adição de nitrato de uranila a um sol de ThO_2 ¹⁸. Pelo processo sol-gel é possível obter produtos com as características desejadas na temperatura de 1100°C, em vez de 1600°C nos processos cerâmicos convencionais.

Uma variedade de revestimentos de superfícies e filmes tem sido desenvolvidos pela utilização de métodos sol-gel. De particular importância são os revestimentos anti-refletores de óxido de índio e estanho aplicados a vidros de janelas para melhorar suas características isolantes¹⁹. Matijevic e colaboradores têm empregado este processo para produzir pós coloidais com partículas de tamanho e morfologia controlados^{20,21}.

Ferroelétricos do tipo PZLT [$Pb_{1-1,5}La_x(Zr_yTi_{1-y})O$] usados em arranjos eletro-óticos²², condutores iônicos do tipo NASICON ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3+x}O_{12}$ onde $0 \leq x \leq 3$)²³, filmes finos de óxidos supercondutores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ²⁴, uma série de óxidos e óxidos mistos usados como catalisadores foram obtidos pelo processo sol-gel.

Dentre as vantagens que o processo sol-gel apresenta com relação aos métodos de processamento cerâmico convencionais podemos citar:

- obtenção de produtos de alta pureza;

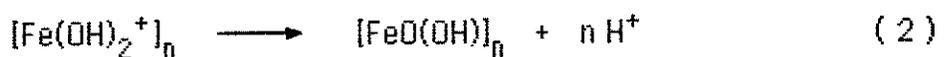
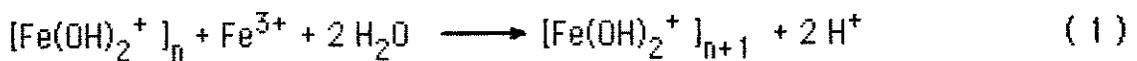
- obtenção de vidros de composições variadas ou com cátions em estados de oxidação pouco usuais, alguns não acessíveis pelos métodos convencionais;
- obtenção de géis e vidros multicomponentes, com homogeneidade a nível molecular;
- a microestrutura dos géis pode ser controlada. Géis secos podem ser feitos com uma ampla faixa de densidades, áreas superficiais específicas e dimensões de poros;
- podem ser preparados vidros a temperaturas muito abaixo de T_g e sinterizados a temperaturas muito abaixo da temperatura Tamman, representando economia de energia e, em muitos casos, evitando a separação de fases;
- as propriedades reológicas dos sóis permitem a preparação de uma mesma composição química, como sílica, em diferentes formas físicas (monólitos, fibras, filmes) com pequenas variações nas condições experimentais²⁵.

As dificuldades encontradas no emprego do processo sol-gel em escala comercial estão ligadas principalmente à escassez e ao alto custo de matérias primas e ao controle do processo. Apenas aspectos gerais da química envolvida nas diferentes etapas do processo sol-gel estão estabelecidos²⁵. Um maior entendimento dos mecanismos de reações moleculares, da termodinâmica, da cinética e das modificações estruturais ainda são necessários. Outra dificuldade refere-se à formação de trincas na obtenção de monólitos vítreos, a partir da secagem do gel, que ocorre com grande contração de volume. Os procedimentos utilizados na secagem vizam minimizar as tensões internas associadas com as variações de volume e as forças capilares nos poros do gel, responsáveis pelo surgimento de trincas. A formação de trincas tem sido evitada através do uso de agentes químicos para o controle de secagem (DCCA's - Drying Control Chemical

Agents). Dentre os vários DCCA's empregados destacam-se a formamida (NH_2CHO), o glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) e diversos ácidos orgânicos tal como o ácido oxálico ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$).

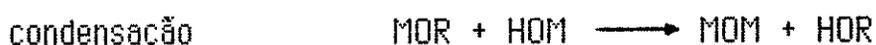
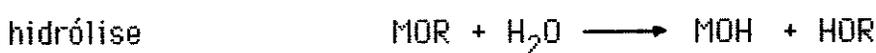
Existem duas vias básicas para o processo sol-gel, dependendo do precursor ser um sal inorgânico ou um composto organometálico (geralmente um alcóxido).

Na via inorgânica o gel é obtido pela hidrólise e polimerização em solução aquosa de um sal inorgânico (geralmente nitrato ou cloreto) através da variação de pH. O mecanismo sugerido para a formação e envelhecimento do gel de hidróxido de ferro (III) envolve a condensação de espécies monoméricas $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ para formar polímeros nos quais os íons Fe^{3+} estão ligados por grupos OH^- (reação de olação, equação 1) ou íons O_2^- (reação de oxolação, equação 2)^{26,27,28}.



A polimerização por olação é um processo reversível que predomina nos primeiros estágios da polimerização e envolve o equilíbrio de várias espécies representado por Dousma²⁶⁻²⁸ segundo o esquema da figura 2. Ainda segundo Dousma, a oxolação é uma reação muito mais lenta que a olação e é irreversível, ou seja, a adição de ácido à solução onde complexos Fe-oxo estão presentes não restabelece as condições iniciais.

A via organometálica envolve a hidrólise e condensação de alcóxidos:



onde M é um metal ou silício e R é um grupo alquila. As equações acima representam duas etapas: a hidrólise parcial do alcóxido produz o grupo funcional ativo OH que então reage para formar uma solução polimérica que posteriormente forma um gel.

A figura 3 ilustra esquematicamente a sequência de mudanças estruturais envolvidas no processo sol-gel²⁹.

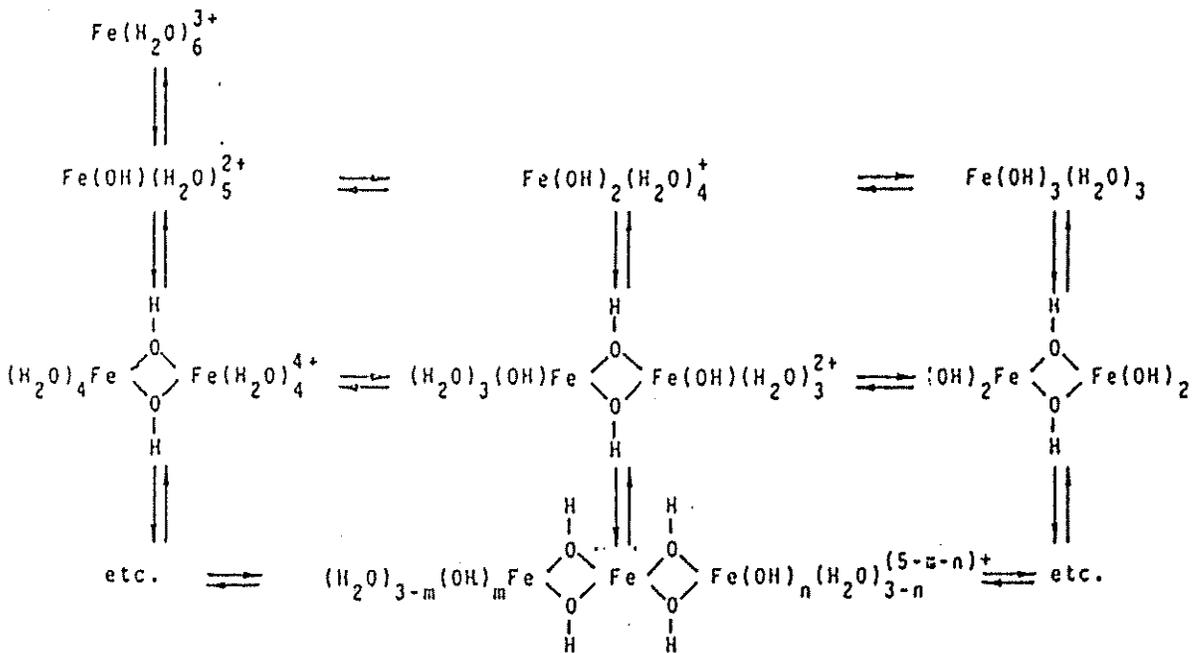


Figura 2: Esquema do processo de formação de gel de (hidr)óxido de ferro (III) através da hidrólise do íon Fe(III) proposto por Dousma e De Bruyn²⁶⁻²⁸.

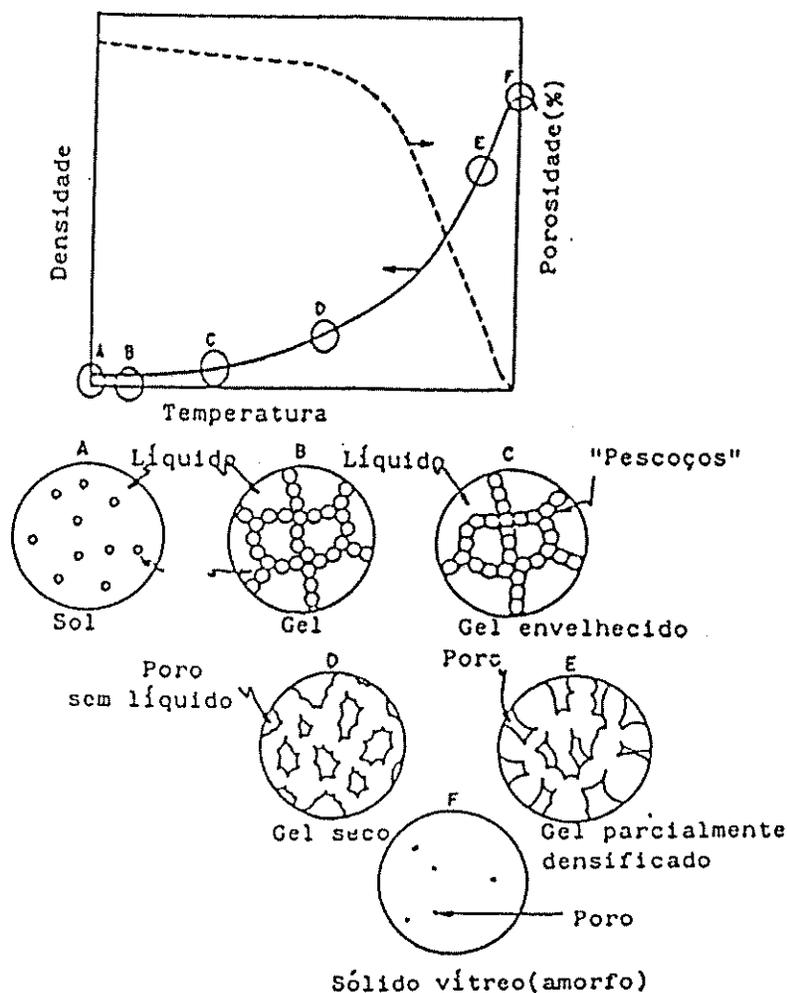


Figura 3: Esquema das etapas do processo sol-gel e estruturas resultantes ²⁹.
 (a) partículas coloidais dispersas no meio líquido. (b) partículas coloidais de 3-4 nm de diâmetro formam a rede estrutural do gel. (c) partículas coalescem em cadeias, endurecendo o corpo. (d) o gel se contrai à medida que o líquido evapora. (e) o gel seco continua contraindo com fechamento de poros e sinterização das partículas primárias. (f) corpo final densificado, sem poros.

1.1.4. Óxidos e óxidos hidratados de ferro: estrutura cristalina e propriedades magnéticas

São conhecidas sete formas de óxidos de ferro cristalinos e suas variedades hidratadas cujas características estruturais e magnéticas encontram-se resumidas na tabela 1.

Tabela 1

Estruturas cristalinas e propriedades magnéticas dos óxidos de ferro

Fórmula	Nome	Sistema cristalino	Z**	Tipo de magnetismo	Observações
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	hematita	hexagonal	6	antiferromagnético	romboédrico
$\alpha\text{-(FeO)OH}$	goethita*	ortorrômbico	4	antiferromagnético	
$\beta\text{-(FeO)OH}$	akaganeita*	hexagonal	4	ferromagnético	
$\gamma\text{-(FeO)OH}$	lepidocrocita*	ortorrômbico	4	antiferromagnético	
FeO	wustita	cúbico	4	antiferromagnético	não estequiométrico
Fe_3O_4	magnetita	cúbico	8	ferrimagnético	espinélio inverso
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	maghemita	cúbico	8	ferromagnético	espinélio inverso

* formas hidratadas da hematita

** Z: número de unidades-fórmula por cela unitária

Hematita

Estrutura romboédrica, quase que indistinguível da hexagonal, com os íons O^{2-} formando um retículo hexagonal compacto com 2/3 dos interstícios octaédricos ocupados pelos íons Fe(III), em camadas alternadas, com spins antiparalelos. A temperatura de Curie é de 953 K.

Goethita

Estrutura ortorrômbica com os íons Fe(III) ocupando sítios octaédricos em um arranjo hexagonal compacto. Composto antiferromagnético com temperatura de Neel variando de 395 K a 365 K para partículas com diâmetro de 600 a 200 nm.

Akaganeita

Estrutura hexagonal compacta com os íons Fe(III) ocupando sítios octaédricos e tetraédricos. Suas partículas cristalizam em forma de lâminas. Composto fortemente ferromagnético.

Lepidocrocita

Estrutura ortorrômbica, com os íons Fe(III) ocupando sítios octaédricos. Antiferromagnético abaixo de 73 K.

Vustita

Oxido não estequiométrico ($\text{Fe}_{0,953}\text{O}$) com estrutura do NaCl. Composto antiferromagnético com temperatura de Neel de 198 K.

Magnetita

É um óxido misto, com 1/3 dos íons ferro no estado de oxidação $2+$ e 2/3 no estado de oxidação $3+$. Tem a estrutura do espinélio inverso. Os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico de face centrada. A cela unitária contém 8 unidades fórmula Fe_3O_4 . No bloco formado pelos 32 íons O^{2-} existem dois tipos de posições intersticiais: 32 octaédricas e 64 tetraédricas. Destes 96 interstícios apenas 24 são ocupados: Os 8 íons Fe(II) ocupam interstícios octaédricos (O) e os 16 Fe(III) se distribuem igualmente entre os interstícios octaédricos e tetraédricos (T). Desta maneira, a fórmula da magnetita pode ser escrita como $[\text{Fe}^{3+}]_T [\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_O \text{O}_4$. A figura 4

apresenta a cela unitária da magnetita, destacando as posições dos sítios octaédricos e tetraédricos e a orientação dos spins. Na magnetita, como em muitos cristais ferromagnéticos, a magnetização de saturação a 0 K não corresponde ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos dos íons paramagnéticos constituintes. Os íons Fe^{3+} (sistema d^5) estão num estado com spin $S=5/2$ e momento magnético orbital nulo e cada íon deveria contribuir com 5 magnetons de Bohr (μ_B) para o momento de saturação. Os íons Fe^{2+} (sistema d^6) possuem spin 2 e deveriam contribuir com $4 \mu_B$. O número efetivo de magnetons de Bohr por fórmula unitária de Fe_3O_4 deveria ser de $(2 \times 5) + 4 = 14$, se todos os spins fossem paralelos. O valor experimental é 4,1. A discrepância pode ser explicada considerando que os momentos dos íons Fe^{3+} sejam mutuamente antiparalelos, sendo o momento total proveniente das contribuições dos íons Fe^{2+} , conforme mostrado na figura 5. Compostos que apresentam este tipo de ordem de spin, com alguns íons apresentando momentos antiparalelos entre si, são denominados ferrimagnéticos. Uma classe importante de materiais magnéticos que apresenta esta característica são as ferritas, à qual a magnetita pertence. A fórmula química usual das ferritas é $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$, onde M é um cátion divalente, como o Zn, Cd, Fe, Ni, Cu, Co ou Mg.

Maghemita

Tem uma estrutura semelhante à da magnetita, na qual os íons Fe(II) tenham sido oxidados a Fe(III) . Nesta oxidação os oxigênios mais internos do retículo mantêm essencialmente as mesmas posições que ocupavam originalmente na magnetita, o que provoca, apenas, uma pequena diminuição no parâmetro de rede ($8,39 \text{ \AA}$ para a magnetita e $8,33 \text{ \AA}$ para a maghemita). Isto faz com que os difratogramas de pó da magnetita e da maghemita sejam, na prática, indistinguíveis. Para manter a neutralidade

elétrica, apenas 2/3 das posições ocupadas por Fe(II) na magnetita são ocupadas por Fe(III), formando-se vacâncias no outro 1/3 de posições. Sua fórmula pode ser escrita como $[\text{Fe}^{3+}]_7 [\text{Fe}_{2/3}\square_{1/3}]_3 \text{O}_4$, tal como em uma ferrita, onde o símbolo \square representa uma vacância.

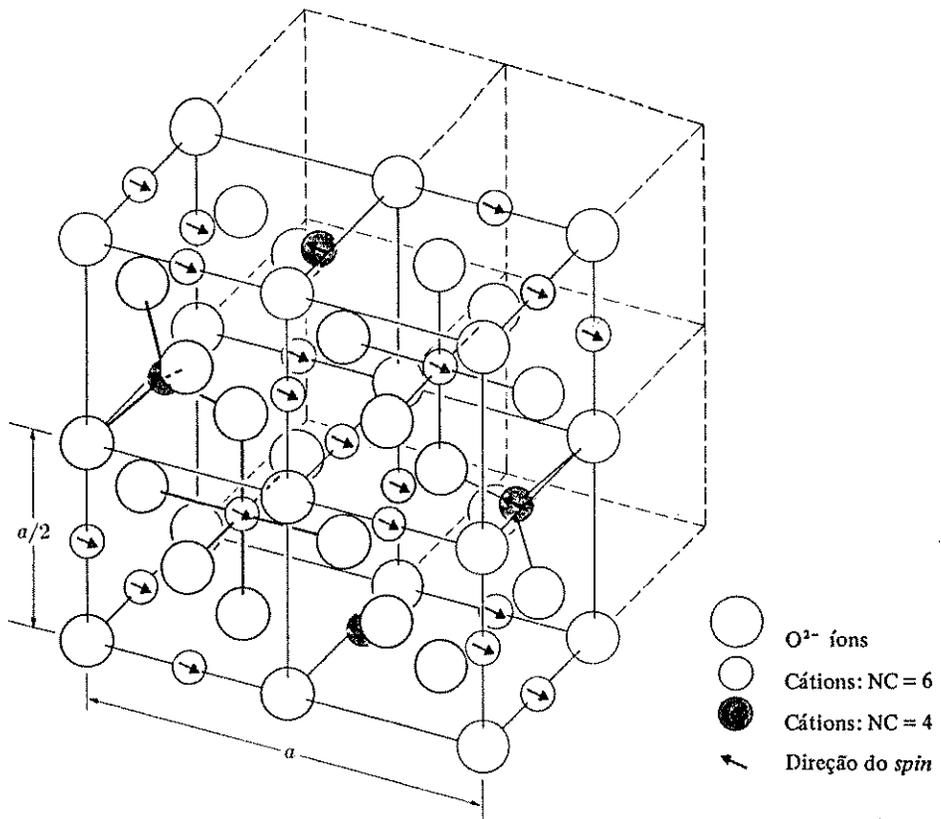


Figura 4 : Estrutura da magnetita . Os íons O^{2-} formam um arranjo CFC, com os cátions nas posições intersticiais indicadas . (para efeito de clareza, apenas a metade frontal da célula unitária está representada) .

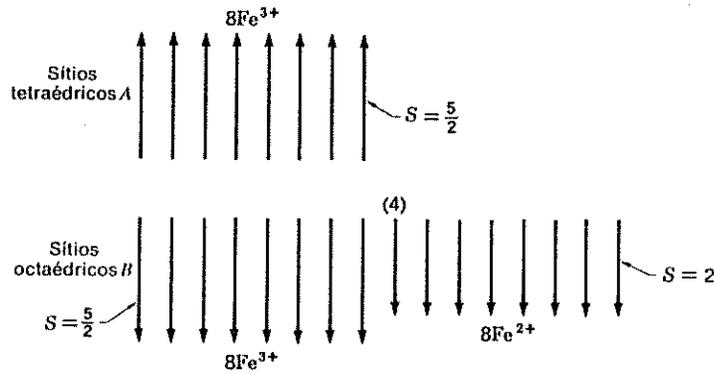


Figura 5: Arranjos de spin na magnetita, mostrando que os momentos dos íons Fe^{3+} se cancelam, deixando somente os momentos dos íons Fe^{2+} .

1.1.5. Métodos de preparação de óxidos de ferro

Oxidos e óxidos hidratados de ferro podem ser obtidos sinteticamente por quatro vias: 1) hidrólise lenta de sais de ferro a temperaturas superiores à ambiente; 2) precipitação por hidrólise em meio aquoso de sais de ferro, pela adição de uma base (hidróxido de amônio, em geral); 3) pirólise de sais orgânicos de ferro (oxalato, por exemplo); 4) reações de oxi-redução (combustão de pentacarbonilferro).

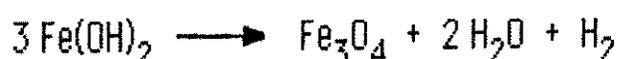
Em todos os casos é fundamental o rigoroso controle do processo no sentido de se produzir partículas com as características desejadas, tais como tamanho, forma, grau de cristalinidade, área superficial específica, propriedades superficiais, grau de hidratação. Dentre os fatores que necessitam ser controlados, podemos destacar: concentração dos íons ferro, pH, temperatura, natureza e concentração dos ânions presentes, tempo de envelhecimento, atmosfera durante os processos de oxi-redução.

A magnetita, sendo um óxido misto contendo íons Fe(II) e Fe(III) , é preparada por: a) precipitação de (hidr)óxido de ferro (II) ou (III) a partir de

soluções de sais destes íons, e posterior desidratação e oxidação ou redução controladas, respectivamente; b) pela coprecipitação de Fe(II) e Fe(III) a partir de soluções contendo ambos os cátions em proporções adequadas.

Regazzoni e colaboradores estudaram e compararam a composição e a morfologia das partículas obtidas em cinco diferentes rotas de preparação de magnetita descritas na literatura ³⁰:

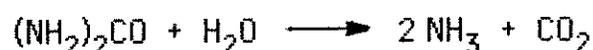
a) Hidrólise alcalina de sulfato de ferro (II) com NaOH e posterior calcinação do precipitado a 500°C, em atmosfera de nitrogênio, onde ocorre a reação



b) Oxidação controlada em solução de amônia: a precipitação do (hidr)óxido de ferro (II) é feita pela adição de hidróxido de amônio à uma solução de cloreto de ferro (II) contendo N_2H_4 , à temperatura de 100°C. A seguir adiciona-se uma solução de KNO_3 , que funciona como agente oxidante ³¹. O papel da hidrazina é, aparentemente, o de evitar a formação de óxidos de ferro (III) durante o estágio de nucleação. Sabe-se que hidrazina reage com óxidos de ferro (III) segundo a reação ³⁰



c) oxidação controlada em solução de uréia: semelhante ao método b, com alcalinização homogênea pela decomposição da uréia



d) redução em fase sólida de hematita: hematita é reduzida em um forno tubular a 400°C com uma mistura de 5% H_2 e 95% N_2 , saturada com vapor d'água a 25°C.

e) coprecipitação a partir de soluções ácidas contendo perclorato de ferro (II) e (III) na proporção de 1:2. Amônia (ou NaOH) é adicionada gota a gota até que o pH esteja entre 6 e 7.

Os métodos a,b e c podem ser utilizados nos casos em que uma boa definição do tamanho e forma das partículas não são essenciais. Pequenas quantidades (5-10%) de goetita e/ou hematita são ocasionalmente encontradas. O método mais bem estabelecido e mais largamente empregado em escala industrial é o método d. Partículas com tamanho e forma bem definidos podem ser obtidas através do controle do meio de precipitação³². Partículas aciculares destinadas a meios de gravação podem ser obtidas pela utilização de diretores de crescimento cristalino tais como ácidos hidroxicarboxílicos³³ ou derivados orgânicos do ácido fosfônico³⁴.

Segundo Seshan³⁵, magnetita pode ser obtida pela decomposição térmica do oxalato de ferro (II) em atmosfera de nitrogênio contendo vapor d'água. A precipitação de oxalato de ferro (II) em meio de glicerol fornece partículas aciculares com propriedades adequadas à utilização em meios de gravação.

Um resumo dos principais métodos de preparação de óxidos de ferro magnéticos destinados a superfícies de gravação, segundo Bate⁵², é apresentado na figura 6.

1.1.6. Aplicações dos óxidos de ferro

Os óxidos e (hidr)óxidos de ferro naturais e sintéticos são tecnologicamente importantes devido às suas diversas aplicações, como : pigmentos, materiais magnéticos, ferrofluidos, catálise, adsorventes e abrasivos.

O óxido de ferro (II), FeO, é usado em vidro verde como absorvedor de calor, em misturas cerâmicas e em uma variedade de preparações catalíticas, notadamente na síntese da amônia e em metanação.

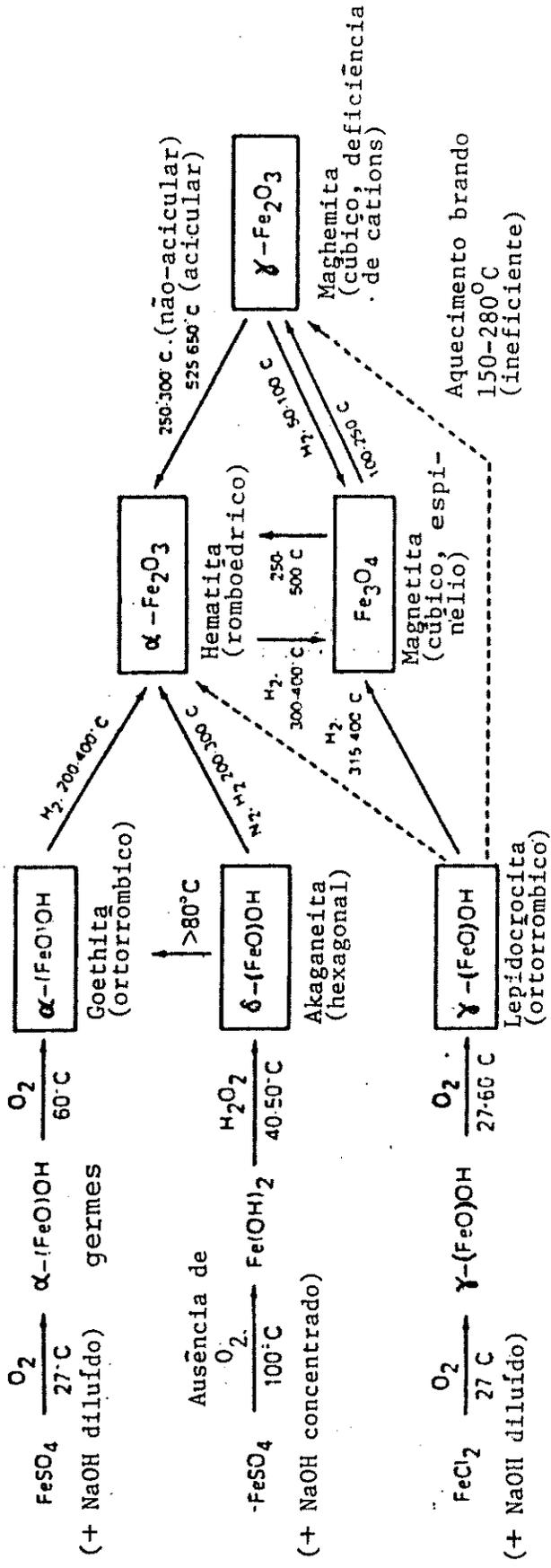


Figura 6: Principais métodos de preparação de óxidos de ferro destinados a superfícies de gravação. 52

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ocorre naturalmente como o mineral hematita e é o principal minério de ferro utilizado como matéria prima em siderurgia para a produção de ferro metálico. Pode ser obtida sinteticamente utilizando-se sucata como matéria prima e é usada em larga escala como pigmento vermelho para tintas, borrachas, cerâmica e papel. Pigmentos laranja e amarelo também podem ser obtidos pelo controle do tamanho e forma das partículas, do tipo e quantidade de impurezas e quantidade de água presente. É utilizado em misturas abrasivas para controle da dureza e em fluidos de perfuração. É também utilizado em uma mistura com alumínio em pó, constituindo a termita, usada em aluminotermia, produzindo temperaturas de cerca de 3000°C .

A maghemita, ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), é largamente empregada na forma de partículas aciculares de comprimento entre 0,1 e 0,7 μm , como material magnético na preparação de superfícies de gravação: fitas e discos para áudio, vídeo e computação.

A magnetita (Fe_3O_4), é empregada: como pigmento preto para vidros, cerâmicas e tintas; em misturas abrasivas e polidores; como material magnético na fabricação de ímãs. Partículas esféricas de diâmetro menor que 400Å são usadas na produção de ferrofluidos. A magnetita é ainda um produto intermediário na obtenção da maghemita empregada em meios para gravação.

O interesse no estudo dos óxidos e óxidos hidratados de ferro está ainda relacionado a: compreensão e prevenção dos processos de corrosão metálica em ligas e metais ferrosos; tratamento e conservação de solos tropicais lateríticos, compostos de misturas de (hidr)óxidos de ferro com argilas e responsável pela sua estrutura, permeabilidade e absorção de nutrientes pelas plantas; tratamento de águas e efluentes, nos quais os (hidr)óxidos de ferro são utilizados como adsorventes e floculantes; resinas de troca iônica de alta temperatura para purificação de água de refrigeração de reatores nucleares.

1.1.7. Termólise de carboxilatos metálicos

A decomposição térmica de carboxilatos metálicos foi amplamente estudada^{36,37,38}. Os produtos formados dependem de uma série de fatores, como a natureza do metal, comprimento da cadeia do ânion carboxilato, velocidade e condições de aquecimento (vácuo ou diferentes atmosferas gasosas).

A decomposição térmica de formiatos geralmente leva à formação de hidrogênio, monóxido de carbono e de carbonato metálico. Acetatos e carboxilatos homólogos geralmente se decompõem via formação do carbonato metálico e de uma cetona, os quais podem sofrer decomposição posterior de acordo com suas próprias características. A temperatura de decomposição do carbonato metálico em dióxido de carbono e o óxido do metal parece ser governada pela natureza eletropositiva do íon metálico. Por exemplo, carbonatos de metais alcalinos são estáveis até temperaturas mais altas, a decomposição de carbonatos de metais alcalino terrosos ocorre a temperaturas mais baixas, enquanto que os de metais menos eletropositivos, como o alumínio, são instáveis a temperaturas tão baixas que mesmo nos estágios iniciais a decomposição do carboxilato ocorre com desprendimento de CO_2 . As cetonas geralmente são oxidadas pelo oxigênio atmosférico a CO_2 e água nas altas temperaturas em que são formadas³⁶.

Quanto aos acetatos especificamente, existem alguns relatos na literatura de que a termólise de alguns acetatos metálicos cristalinos pode se dar com a redução do íon metálico^{39,40,41}.

Judd e colaboradores⁴⁰ estudaram a decomposição térmica dos acetatos de cálcio, sódio, prata e cobre (II) usando termogravimetria, análise térmica diferencial e análise dos produtos voláteis formados durante o processo de decomposição. Os resultados indicaram que os principais produtos orgânicos formados foram acetona e ácido acético, dependendo de se o produto sólido final é um óxido ou o metal. No caso dos acetatos de cálcio e sódio, foi formado acetona, além dos óxidos correspondentes. No caso dos acetatos de cobre (II) e prata, a

decomposição se dá com redução do íon metálico, obtendo-se como produtos finais CO_2 , ácido acético, carbono elementar e $\text{Cu}(0)$ e $\text{Ag}(0)$, respectivamente. Os termogramas (TGA e DTA) obtidos por estes autores, assim como as reações propostas para a decomposição térmica dos acetatos de sódio, prata e cobre (II) estão representados nas figuras 7, 8 e 9, respectivamente.

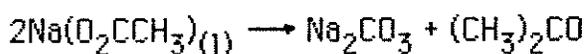
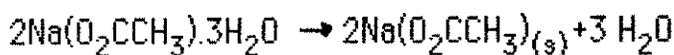
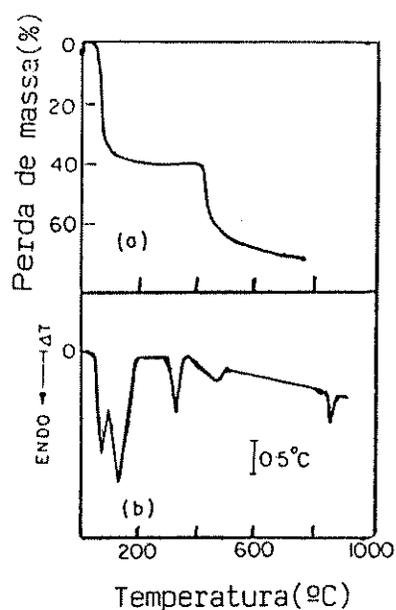


Figura 7: Decomposição térmica do acetato de sódio : (a) TGA ; (b) DTA ⁴⁰

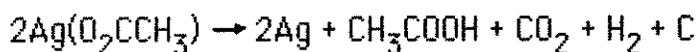
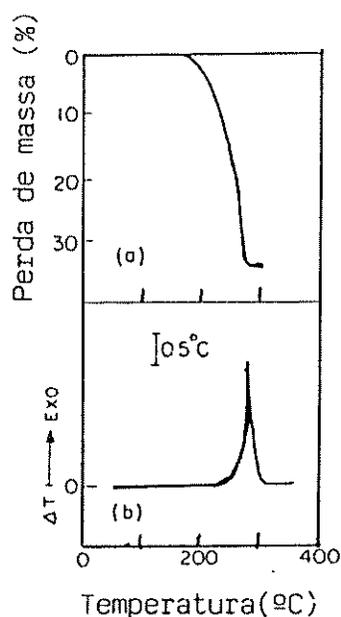


Figura 8 : Decomposição térmica do acetato de prata : (a) TGA ; (b) DTA ⁴⁰

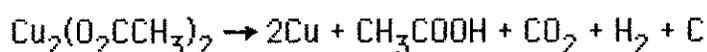
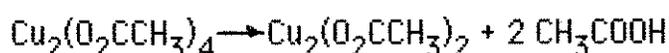
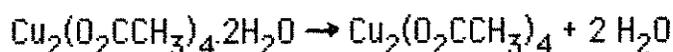
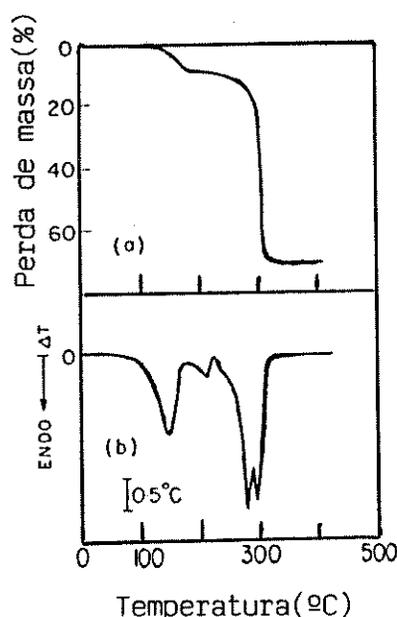
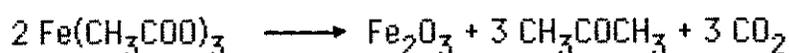


Figura 9 : Decomposição térmica do acetato de cobre (II) : (a) TGA ; (b) DTA .

Edwards e colaboradores⁴¹ estudaram a decomposição térmica ao ar dos acetatos anidros de Mn(II) , Co(II) , Zn(II) , Mo(II) , Ag(I) , La(III) e Ce(III) . Foram encontrados produtos de redução nos casos do cobre, níquel e prata.

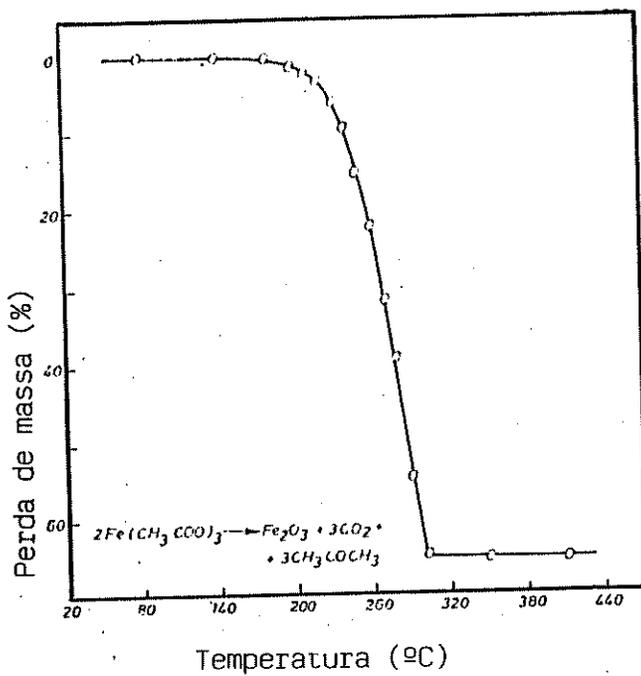
A decomposição térmica do acetato de ferro (III) cristalino foi estudada por Jewur e Curiacose³⁸ ao ar e em atmosfera de nitrogênio. Os resultados da termogravimetria, análise dos produtos voláteis e difração de raios-X levaram os autores a propor a seguinte equação para a decomposição:



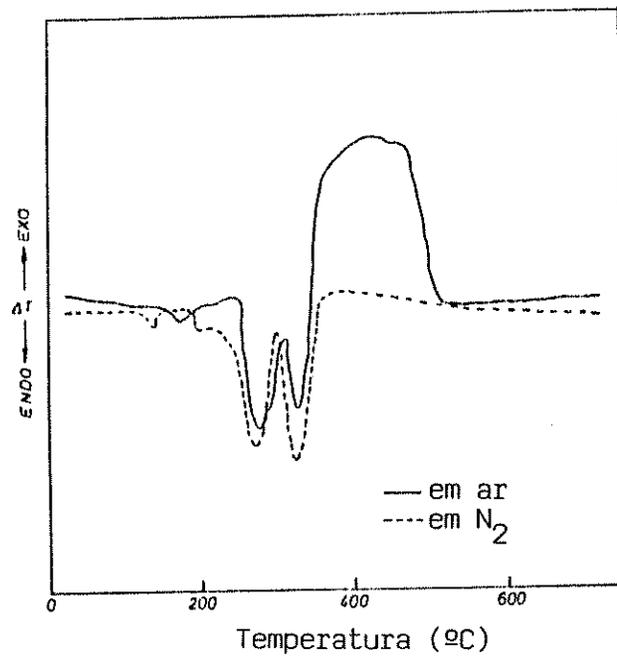
A decomposição inicia-se a 180°C e se completa a 300°C (Figura 10a). A análise térmica diferencial mostrou que a decomposição ocorre de maneira diferente ao ar e em atmosfera de nitrogênio (Figura 10b). A análise (por difração de raios-X) dos sólidos obtidos a 340 e acima de 500°C mostraram a presença de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente. Em atmosfera de nitrogênio o pico

exotérmico no DSC está totalmente ausente e a análise do resíduo aquecido até 800°C mostrou a presença de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os mesmos autores também analisaram os produtos de decomposição do acetato de ferro (III) feita isotermicamente, a 300°C, na ausência de ar, encontrando ferro metálico, Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Segundo Duval⁴², o acetato básico de ferro (III), $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{OH})$, ao ser aquecido ao ar, perde água rapidamente até 155°C quando inicia-se sua decomposição que termina em 242°C com a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



(a)



(b)

Figura 10: TGA (a) e DSC (b) do acetato de ferro (III), segundo Jewur e colaboradores³⁸.

1.1.8. Ressonância de spin eletrônico^{43, 44}

A técnica de ESR é usada na detecção de espécies paramagnéticas, isto é, espécies que possuem elétrons desemparelhados. Estas espécies podem ser :

- radicais livres nos estados sólido, líquido ou gasoso.
- alguns tipos de defeitos pontuais em sólidos. O caso mais bem conhecido é a classe de defeitos conhecido como centro F, que é um elétron aprisionado em uma vacância de íon negativo. Uma deficiência de um elétron (buraco positivo) pode também ser uma entidade paramagnética.
- birradicais: moléculas contendo dois elétrons desemparelhados suficientemente separados um do outro de tal forma que as interações entre eles são muito fracas. A molécula se comporta como dois radicais livres que interagem fracamente.
- sistemas no estado tripleto (dois elétrons desemparelhados). Algumas moléculas, como o oxigênio, possuem estado fundamental tripleto, outras requerem excitação, térmica ou ótica.
- sistemas com três ou mais elétrons desemparelhados.
- muitos íons de metais de transição e íons de terras raras com uma camada interna parcialmente cheia.

Estas espécies caracterizam-se por terem um momento angular de origem orbital ou de spin eletrônico. ESR é uma técnica altamente sensível, apta a detectar espécies contendo elétrons desemparelhados a nível de ppm. A técnica está baseada no desdobramento de um determinado estado J (acoplamento spin-órbita) ou S (spin) por um campo magnético externo, dando origem a estados distintos M_j ou M_s .

O momento magnético de um átomo ou íon no espaço livre é dado por

$$\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J$$

onde o momento angular total $\hbar J$ é a soma do momento angular orbital $\hbar L$ com o

momento angular de spin $\hbar S$. A constante γ é a razão entre o momento magnético e o momento angular e é denominada de razão giromagnética. Para sistemas eletrônicos, $\gamma = -g (e / 2mc)$, onde g é um fator requerido para todos os casos em que outros fatores, além do momento angular puro, estejam envolvidos. Cada múltiplo inteiro de \hbar do momento angular orbital tem um momento magnético orbital associado, igual a $e\hbar/4\pi mc$. Para o elétron, esta relação de constantes é representada por β e é chamada de magneton de Bohr ($\beta = 9,2741 \times 10^{-28} \text{ J gauss}^{-1}$). Para o spin eletrônico o valor de g é muito próximo de 2 (no caso de um elétron livre $g_e = 2,00232$).

A aplicação de um campo magnético H a um elétron livre induz o movimento de precessão do vetor magnético e causa o aparecimento de dois níveis de energia correspondendo a diferentes orientações do momento magnético do elétron com respeito ao campo aplicado. A componente do momento magnético do spin eletrônico μ_z ao longo da direção do campo magnético externo H é $\mu_z = \gamma M_s \hbar = -g \beta M_s$.

A quantização do momento angular de spin em uma direção especificada conduz à quantização dos níveis de energia de um sistema de dipolos magnéticos em um campo magnético. A aplicação da expressão $W = -\mu_z H$ (onde W é a energia do dipolo magnético de momento μ em um campo H) a um sistema cuja contribuição se deve apenas ao spin eletrônico e a substituição de $-g \beta M_s$ por μ_z dá um conjunto de energias $W = g \beta H M_s$. Os valores possíveis para M_s são $+1/2$ e $-1/2$. Os dois valores possíveis para W são $+(1/2 g \beta H)$ e $-(1/2 g \beta H)$. Estes dois estados são chamados de níveis de Zeeman. A separação de energia entre os dois níveis, $\Delta W = g \beta H$ aumenta linearmente com o campo magnético, como mostra a figura 11.

Tansições entre os dois níveis Zeeman podem ser induzidas por radiação eletromagnética de frequência apropriada (na faixa de micro-ondas) se o fóton de energia $h\nu$ coincide com a energia de separação entre os dois níveis

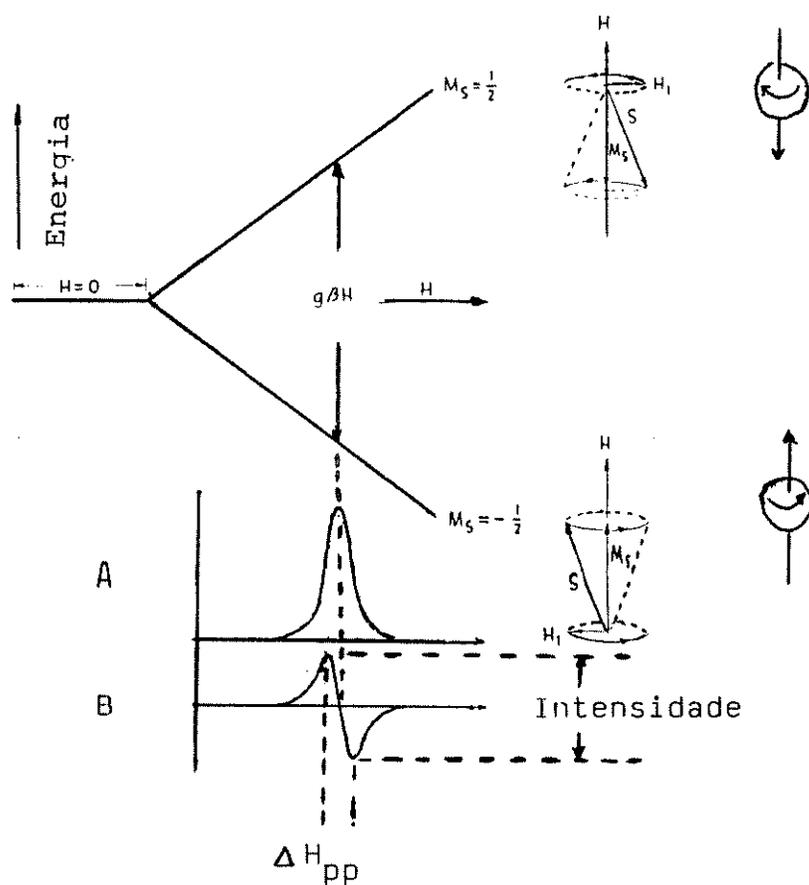


Figura 11: Diagrama dos níveis de energia Zeeman para um elétron livre em função do campo magnético. (A) espectro de absorção e (B) espectro da primeira derivada da linha de absorção.

Zeeman, ΔW . Então $\Delta W = h\nu = g\beta H_r$ onde H_r é o campo no qual a condição de ressonância dada pela equação acima é satisfeita. A condição de ressonância impõe que $\Delta M_S = \pm 1$. Radicais livres e íons de metais de transição têm $g \approx 2$, mas existe também sistemas que apresentam um pronunciado desvio deste valor. O termo g é chamado de fator de separação espectroscópica (fator de Landé) e seu valor é uma função do ambiente em que se encontra o elétron. O fator g é obtido experimentalmente da determinação do campo ressonante H_r e da frequência (conhecida) da radiação eletromagnética incidente: $g = h\nu / \beta H_r$. O desvio do valor de g em relação ao valor 2 para o elétron livre, no caso de muitos íons dos metais de transição, actinídios e lantanídios é causada pela influência da contribuição do

momento angular orbital para o momento magnético do elétron, alterando as energias de Zeeman. O acoplamento spin-órbita é representado pelo termo $\lambda L.S$, onde λ é a constante de acoplamento. Devido à ação do campo cristalino, o desvio Δg do valor $g=2$ é proporcional a λ e inversamente proporcional à separação dos níveis. Como o valor de λ é negativo em camadas com mais da metade do número máximo de elétrons e positivo no caso contrário, o valor de g será maior ou menor que 2, respectivamente.

Além do fator g , outros parâmetros importantes em espectroscopia ESR são a intensidade e a largura de linha. O procedimento mais exato para determinar a intensidade de linha é integrar a curva de absorção. Como normalmente o espectro registrado é a primeira derivada da curva de absorção, poder-se-ia fazer duas integrações consecutivas, mas o procedimento é trabalhoso. Entretanto, se as larguras de linha dos dois ramos da curva são iguais, então as amplitudes pico a pico das linhas das derivadas serão proporcionais às suas intensidades. Neste trabalho, este foi o procedimento utilizado na obtenção da intensidade das linhas (veja figura 11).

Quanto à largura de linha, existem duas maneiras comuns de expressá-las. A primeira é a largura a meia altura da linha de absorção; a segunda é a distância pico a pico (ΔH_{pp}) entre os máximos da curva da primeira derivada. A segunda maneira foi utilizada neste trabalho (veja figura 11).

Variações na largura de linha nos espectros de um determinado sistema podem advir de deslocamentos hiperfinos dependentes do tempo que refletem a ocorrência de processos químicos e/ou rearranjos internos dentro da molécula. Estas variações também podem ser o resultado do decréscimo na velocidade de reordenamento de radicais livres no meio em que se encontram. Em sólidos, ou em sistemas com alta densidade de spin, a maior fonte de alargamento de linha é a interação dipolo-dipolo entre spins eletrônicos vizinhos.

1.1.9. Curvas de magnetização

Existe no retículo cristalino dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos um alinhamento espontâneo líquido de spins eletrônicos (representados pelas setas na figura 12) ao longo de um eixo cristalográfico específico. A figura 12 apresenta possíveis configurações para este alinhamento em um cristalito.

Este ordenamento magnético aparece devido à interação entre átomos adjacentes, provocando um acoplamento que fixa seus momentos magnéticos em rígido paralelismo, sobrepondo-se à perturbação provocada pela agitação térmica dos átomos. Ou seja, o magnetismo apresentado por estes materiais não é uma propriedade apenas dos átomos ou íons individuais, mas também uma consequência do efeito coletivo da interação entre vizinhos na rede cristalina do sólido⁴⁵. Quando se eleva a temperatura acima de um determinado valor crítico, chamado de **temperatura de Curie**, a energia térmica ultrapassa a influência das forças de alinhamento e o material torna-se simplesmente paramagnético. A figura 13 mostra a influência da temperatura sobre a magnetização de saturação de algumas ferritas de interesse comercial⁴⁶. Neste gráfico, a temperatura de Curie é aquela na qual a magnetização de saturação torna-se zero.

Na figura 12, a condição A resulta em um campo magnético externo intenso mas é energeticamente instável. Na condição B a energia é diminuída, mas é o estado C que representa a configuração de mais baixa energia. Nesta configuração, os domínios magnéticos (região, dentro do material, na qual existe um alinhamento magnético perfeito)⁴⁷ correspondentes a eixos cristalográficos equivalentes possuem sentidos inversos, formando uma sequência tipo "cauda com cabeça", com um campo magnético fechado dentro do cristalito. As fronteiras entre os domínios (regiões nas quais o alinhamento dos dipolos elementares muda de um determinado sentido num domínio, para outro sentido no outro domínio) podem ser de dois tipos: fronteiras de 90° e de 180° , respectivamente A e B na figura 14. Existe uma transição gradual de alinhamento magnético dos spins nesta região,

como mostra esquematicamente a figura 14.

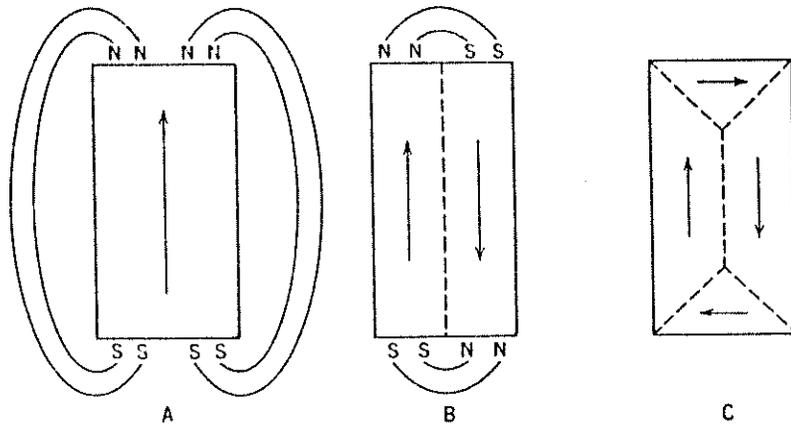


Figura 12: Configurações de domínios magnéticos em um cristalito de um material ferromagnético.

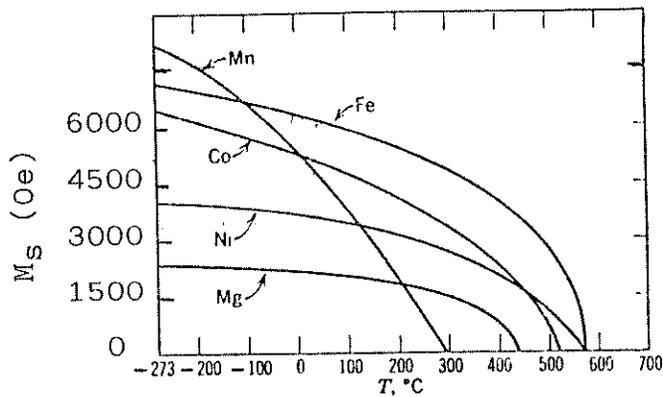


Figura 13 : Efeito da temperatura sobre a magnetização de saturação de algumas ferritas : (Mn) MnFe_2O_4 ; (Fe) Fe_3O_4 ; (Co) CoFe_2O_4 ; (Ni) NiFe_2O_4 ; (Mg) MgFe_2O_4 .

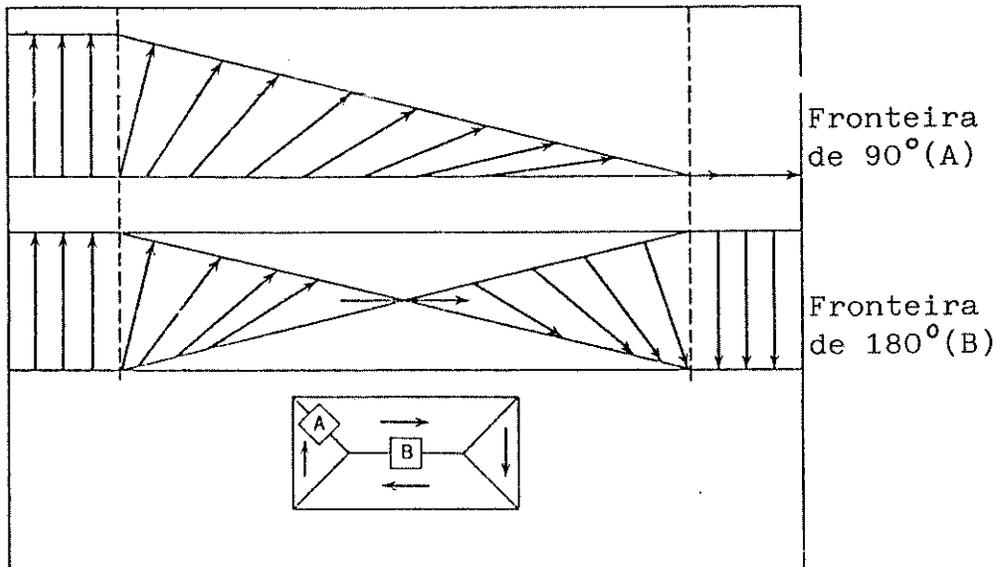


Figura 14 : Representação esquemática dos dois tipos de fronteiras entre domínios magnéticos.

A energia térmica é suficiente para formar estas fronteiras, quando há redução da energia magnetostática¹. As fronteiras entre os domínios são locais de campos magnéticos intensos, mas altamente localizados e não uniformes. Em um corpo macroscópico estas fronteiras podem ser localizadas espalhando-se um material ferromagnético na forma de pó (limalha de ferro, por exemplo) sobre o corpo. As partículas do pó tendem a se aglomerar sobre as fronteiras dos domínios.

Em um corpo policristalino, ou mesmo monocristalino, não magnetizado, embora os dipolos atômicos estejam completamente alinhados dentro de cada domínio, o material, como um todo, pode ter um momento magnético resultante muito pequeno, pois os domínios não estão alinhados. É o que existe, por exemplo, no interior de uma barra de ferro não magnetizada.

A aplicação de um campo magnético externo de intensidade crescente a um cristalito não magnetizado (multi-domínio - configuração \underline{C} , figura 12) causa a resposta apresentada na figura 15, a curva de magnetização inicial.

Dois efeitos, devido à aplicação do campo magnético externo, podem ser observados e são responsáveis pela forma desta curva. Um deles é o aumento do

tamanho dos domínios que estejam favoravelmente orientados com relação ao campo magnético externo, com uma correspondente diminuição dos demais. O outro, é o desvio angular do conjunto dos dipolos de um domínio, tendendo a alinhar-se com o sentido do campo externo⁴⁸.

O campo inicial, de baixa intensidade, move as fronteiras de tal modo a aumentar a componente da indução magnética B na direção do campo aplicado (posição A, na figura 15) . Esta ação é completamente reversível e linear, até certo ponto, com inclinação $\mu' = B/H$, chamada **permeabilidade inicial**. Um aumento na intensidade do campo aplicado para além desta condição, causa um deslocamento irreversível nas fronteiras dos domínios magnéticos até que sejam completamente eliminadas (posição C, na figura 15) e haverá um único domínio,

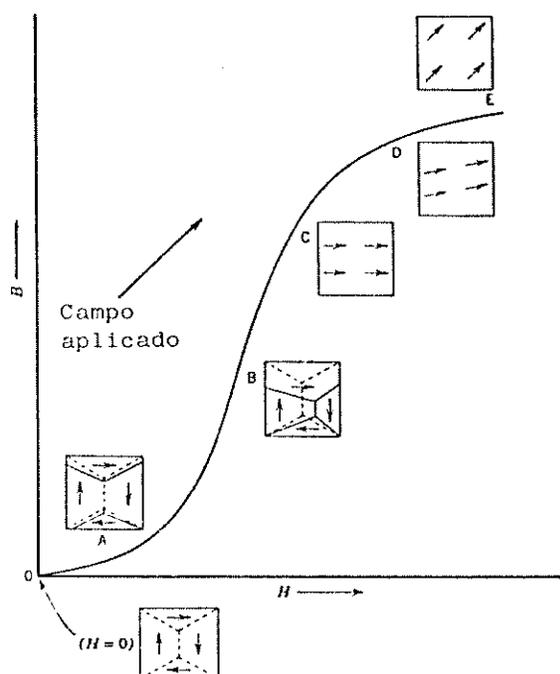


Figura 15 : Curva de magnetização inicial de um material ferromagnético , com uma representação esquemática (encartes quadrados) da variação da configuração dos domínios com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado .

com os vetores dos momentos magnéticos individuais orientados segundo um determinado eixo cristalográfico. Um aumento adicional na intensidade do campo externo deslocará os vetores de spin na direção do campo aplicado até atingir a saturação (posição E_s na figura 15). Esta última ação é reversível, pois os spins tendem a relaxar para as suas posições naturais dentro do cristal⁴⁹.

Ao se atingir a saturação, se agora o campo externo for progressivamente diminuído, o campo induzido não retornará pelo mesmo caminho. O sistema tenderá a relaxar coletivamente devido à interação de cada vetor de spin, com todos os outros, que estão agora alinhados, dentro do cristal. Por isso a curva de magnetização de materiais ferromagnéticos não se superpõe quando é obtida no sentido do aumento e, depois, de diminuição do campo aplicado.

Este tipo de comportamento, no qual a resposta de um sistema a uma solicitação externa se modifica conforme o sentido de variação desta solicitação, é chamado de **histerese**. Uma curva de histerese de magnetização de um material ferromagnético com alguns parâmetros magnéticos importantes para a aplicação tecnológica do material (definidos a seguir) é apresentada na figura 16.

O fenômeno de histerese aparece em outras situações conhecidas, como na determinação de ângulo de contato de avanço e retrocesso⁵⁰, ponto de "fusão" de DNA e de proteínas e polarização de ferroelétricos⁵¹.

A curva de histerese de magnetização (figura 16) é obtida seguindo-se os seguintes passos:

- 1) Começando com o material desmagnetizado (ponto 0) aumenta-se o campo externo até o valor correspondente ao ponto 1.
- 2) Diminui-se o campo externo até anulá-lo (ponto 2).
- 3) Inverte-se o sentido do campo, fazendo-o crescer em valor absoluto até se chegar ao ponto 3.
- 4) Reduz-se novamente a intensidade do campo externo até anulá-lo (ponto 4).

5) Torna-se a inverter o sentido do campo externo até que o ponto 1 seja atingido novamente.

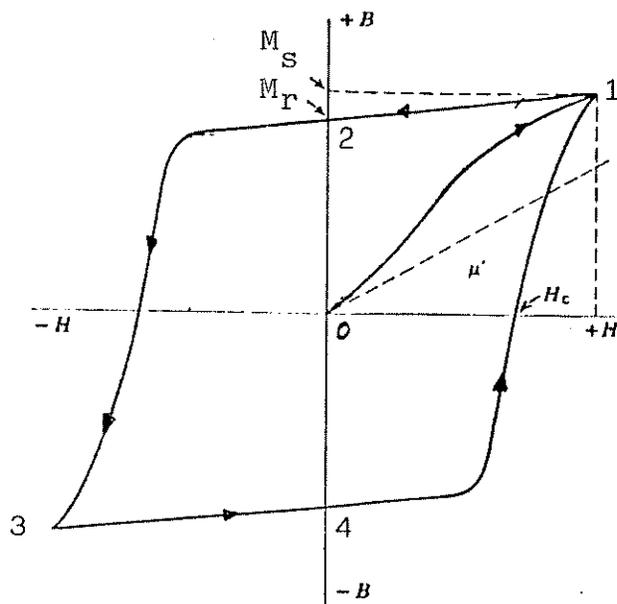


Figura 16 : Curva de histerese de magnetização de um material ferromagnético.

H_c : coercividade (força coerciva) ; M_s : momento magnético de saturação ; M_r : remanência (momento magnético remanente) ; μ' : permeabilidade inicial .

Alguns parâmetros para a caracterização de materiais magnéticos que podem ser obtidos da curva de magnetização são:

Coercividade ou força coerciva é a intensidade do campo magnético aplicado, no sentido inverso ao sentido do campo induzido, necessário para fazer a indução B se anular. Este parâmetro expressa a capacidade do material de resistir a uma desmagnetização, quando se aplica um campo externo em sentido contrário.

Momento magnético de saturação é o valor limite do momento magnético induzido para valores elevados do campo magnético externo. A saturação significa que os domínios magnéticos existentes no material encontram-se todos orientados na mesma direção e sentido do campo externo.

Remanência ou momento magnético remanente é o momento magnético do material, por unidade de massa, que não se extingue, mesmo depois que o campo magnético externo é retirado ($H=0$).

O momento magnético de saturação e a temperatura de Curie são propriedades intrínsecas de cada substância. A coercividade e a remanência são propriedades extrínsecas que, em material particulado, dependem principalmente da forma e do tamanho das partículas.

Alguns valores encontrados na literatura⁵² para propriedades magnéticas da magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) adequados ao uso em meios de gravação são apresentados na tabela 2.

tabela 2

Propriedades magnéticas dos óxidos de ferro magnetita e maghemita usados em meios de gravação.

	σ_s (emu/g)	θ_C (°C)	H_c (Oe)	σ_r (emu/g)	Formato e tamanho μm
magnetita	84	585	305-335	42	acicular: c/l=7* l=0,2-0,7
maghemita	74	590	75-150	34	equiaxial 0,05-0,3
			250-320	37	acicular: c/l=7*

* c/l = Comprimento/largura

σ_s = Momento de saturação por unidade de massa

θ_C = Temperatura de Currie

H_c = Força coerciva

σ_r = Momento magnético remanente por unidade de massa

1.1.10. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é um procedimento estatístico para se avaliar o efeito de variáveis experimentais sobre uma resposta desejada. Este procedimento torna-se particularmente interessante quando o número de variáveis que se supõe influenciar a resposta é grande e o procedimento de estudar o efeito de cada variável de cada vez, fixando-se as outras, torna-se muito demorado e/ou dispendioso. Além disso, o planejamento fatorial permite calcular a interação entre variáveis.

No caso presente, o planejamento fatorial foi utilizado para avaliar o efeito sobre as propriedades magnéticas (resposta desejada), de 6 variáveis na preparação de maghemita a partir da termólise de hidroxacetato de ferro amorfo. As variáveis escolhidas foram: 1) Tipo de tratamento térmico do HAFé, em

atmosfera de nitrogênio; 2) tempo de aquecimento de HAFé, sob nitrogênio; 3) temperatura de aquecimento do HAFé, sob nitrogênio; 4) fluxo de ar na oxidação da magnetita; 5) temperatura de oxidação da magnetita; 6) tempo de oxidação da magnetita. As três primeiras variáveis estão relacionadas com a transformação do HAFé em magnetita e as três últimas, com a oxidação de magnetita a maghemita.

Para se construir um plano fatorial, seleciona-se um número de níveis (valores) para cada variável e faz-se um conjunto de experimentos com todas as combinações possíveis dos níveis das variáveis. Pela sua simplicidade e por requerer um menor número de experimentos com relação a outros fatoriais, o que é particularmente relevante quando o número de variáveis é grande, como no presente caso, foi escolhido um planejamento no qual cada variável é medida em apenas 2 níveis. Ou seja, construiu-se um planejamento fatorial para seis variáveis em dois níveis cada.

O número de experimentos necessários para se obter o fatorial completo é 2^n , onde n é o número de variáveis. Assim, para $n=6$, seriam necessários 64 experimentos para que a influência de todas as variáveis e de todas as interações possíveis entre elas fosse avaliada. É possível dividir o fatorial completo em 2, 4 ou 8 partes, de maneira adequada, para se obter um fatorial fracionário, cujo número de experimentos é $1/2$, $1/4$ ou $1/8$ do número de experimentos do fatorial completo. A utilização do fatorial fracionário tem a vantagem de requerer um número menor de experimentos para se obter o efeito de uma determinada variável na resposta desejada, mas tem o inconveniente de reduzir a resolução do fatorial, ou seja, não permite calcular todas as interações possíveis entre as variáveis. O fatorial fracionário escolhido ($1/4$ do fatorial completo-16 experimentos) permite calcular o efeito de cada variável individualmente, mas não permite calcular a interação entre duas ou mais variáveis de forma independente.

A influência de uma variável sobre a resposta desejada é medida pelo parâmetro denominado efeito principal, definido como a mudança média no valor da resposta quando se desloca de um nível a outro, em ordem crescente desta

variável, para todas as condições das outras variáveis.

Para facilitar a apresentação dos cálculos, constrói-se uma tabela com a notação +/- para indicar, respectivamente, os níveis superior e inferior de cada variável (tabela 3). Esta tabela representa o conjunto de todos os experimentos a serem realizados, com os respectivos níveis (superior (+) e inferior(-)) das variáveis em cada experimento.

É de se notar que em cada coluna, metade dos sinais são positivos e metade são negativos. Para ilustrar, o efeito principal da variável A será dado por:

$$\text{efeito principal de A} = R_+ - R_-$$

onde

R_+ é a média dos valores de R para o nível superior de A

R_- é a média dos valores de R para o nível inferior de A

ou seja, em um plano envolvendo 16 experimentos individuais, como no plano da tabela 3:

$$\frac{[R_2+R_4+R_6+R_8+R_{10}+R_{12}+R_{14}+R_{16}]}{8} - \frac{[R_1+R_3+R_5+R_7+R_9+R_{11}+R_{13}+R_{15}]}{8}$$

Um valor negativo para o efeito principal significa que o valor da resposta diminui com o aumento do valor da variável.

Tabela 3

Matriz do planejamento fatorial fracionário de seis variáveis em dois níveis utilizada para estudar o efeito de algumas variáveis de preparação nas propriedades magnéticas.

Experimento	Variáveis						Resposta
	A	F	E	D	B	C	
1	-	-	-	-	-	-	R1
2	+	-	-	-	-	+	R2
3	-	+	-	-	+	-	R3
4	+	+	-	-	+	+	R4
5	-	-	+	-	+	+	R5
6	+	-	+	-	+	-	R6
7	-	+	+	-	-	+	R7
8	+	+	+	-	-	-	R8
9	-	-	-	+	+	+	R9
10	+	-	-	+	+	-	R10
11	-	+	-	+	-	+	R11
12	+	+	-	+	-	-	R12
13	-	-	+	+	-	-	R13
14	+	-	+	+	-	+	R14
15	-	+	+	+	+	-	R15
16	+	+	+	+	+	+	R16

1.2. Parte experimental e resultados

1.2.1. Materiais e equipamentos

Materiais

- Nitrato férrico p.a. - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ - Riedel
- Acido acético glacial (99,7 %) p.a. - Química Moderna
- Hidróxido de amônio (25 %) p.a. - Merck
- Alcool etílico absoluto (99,8 %) p.a. - Química Moderna
- Sulfato ferroso amoniacal p.a. - $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ - Merck
- Sulfato ferroso p.a. - Merck
- Cloreto de estanho (II) p.a. - $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - Química Moderna
- Dicromato de potássio p.a. - Ecibra
- Difenilaminosulfonato de sódio p.a. - Casa da Química
- Monolaurato de poli(oxietileno)-sorbitan- Sigma
- Água destilada (em um bidestilador metálico)

Equipamentos

Espectrofotometria no infravermelho:

No caso das amostras sólidas, os espectros vibracionais na região entre 4000 e 400 cm^{-1} foram obtidos em um **espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 399 B**, usando pastilhas preparadas pela dispersão da amostra em KBr na proporção de 1:100, e prensadas a 13000 psi, após prévia evacuação. Para as amostras gasosas, foi utilizado um **espectrofotômetro Shimadzu IR-408** no qual foi montada uma cela para gases com janelas de NaCl.

Densidade:

Nas medidas de densidade do sólido por picnometria, foi utilizada uma solução do detergente monolaurato de poli(oxietileno) (um detergente neutro) em água cuja densidade foi determinada em um **densímetro PAAR DMA 60/602**.

Ressonância de spin eletrônico:

Os espectros de ESR foram obtidos em um **espectrômetro VARIAN E-line X-band**, do Instituto de Física da UNICAMP, com uma cavidade retangular de 100KHz e um acessório para aquecimento da amostra, cobrindo a faixa de 20 - 260°C . O campo magnético foi medido usando-se o sinal ^1H NMR e as frequências da banda X foram medidas com um medidor de frequência SL 5205.

Análise térmica :

As curvas de termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram obtidas em um instrumento **Du Pont modelo 910**, sob fluxo de nitrogênio.

Propriedades magnéticas :

As curvas de magnetização foram obtidas em um **magnetômetro de amostra vibrante PAR-modelo 155** , pertencente ao Instituto de Física da UNICAMP.

Determinação de carbono total :

As análises de carbono total foram feitas pelo método de combustão empregando-se um analisador de carbono **LECO, modelo 761-100**, no qual as

amostras são fundidas em cadinhos de porcelana a aproximadamente 1200° C, em atmosfera de oxigênio, empregando cobre eletrolítico como acelerador da combustão.

1.2.2. Preparação das amostras de hidroxacetato de ferro (III) [HAFe]

As amostras de HAFe foram preparadas por hidrólise alcalina, pela adição de amônia a uma solução de nitrato de ferro (III) na presença do co-ânion acetato, conforme o esquema mostrado na figura 17 .

101 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ e 14,3 ml de ácido acético glacial (proporção de Fe^{3+} : acetato igual a 1:1) foram dissolvidos em etanol/água 90 % (v/v) até completar 250 ml de solução. Esta solução foi transferida para um bequer e 50 ml de solução aquosa de hidróxido de amônio 25 % foram a ela adicionados, à temperatura ambiente e sob vigorosa agitação. A adição de hidróxido de amônio foi feita lentamente no início (até 10 % do volume total) e o restante foi adicionado rapidamente. Depois de 15 minutos sob agitação, a dispersão foi centrifugada (2000 rpm, 5 minutos) , o sobrenadante descartado e o material sedimentado foi lavado com solução aquosa de acetato de amônio (5% m/v) e centrifugado novamente. A etapa de lavagem foi repetida 6 vezes. O sólido lavado foi seco em estufa a 110°C, moído em um moinho de rolos, peneirado em uma peneira de aço inoxidável de 200 mesh e, finalmente, estocado em frasco de vidro fechado em condições ambiente.

A presença de grupos acetato no precipitado foi verificada pelas bandas de absorção características no infravermelho (1600-1400 cm^{-1}) conforme mostra a figura 18 e pela análise elementar de carbono que forneceu um teor de carbono de 4%. O teor de ferro determinado por titrimetria (veja item 1.2.7.), de 45,7%, permite escrever a fórmula $\text{Fe}(\text{OH})_{2,8}(\text{CH}_3\text{COO})_{0,2} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0,3$) para o sólido obtido. Este sólido contém também íons amônio numa pequena quantidade indeterminada.

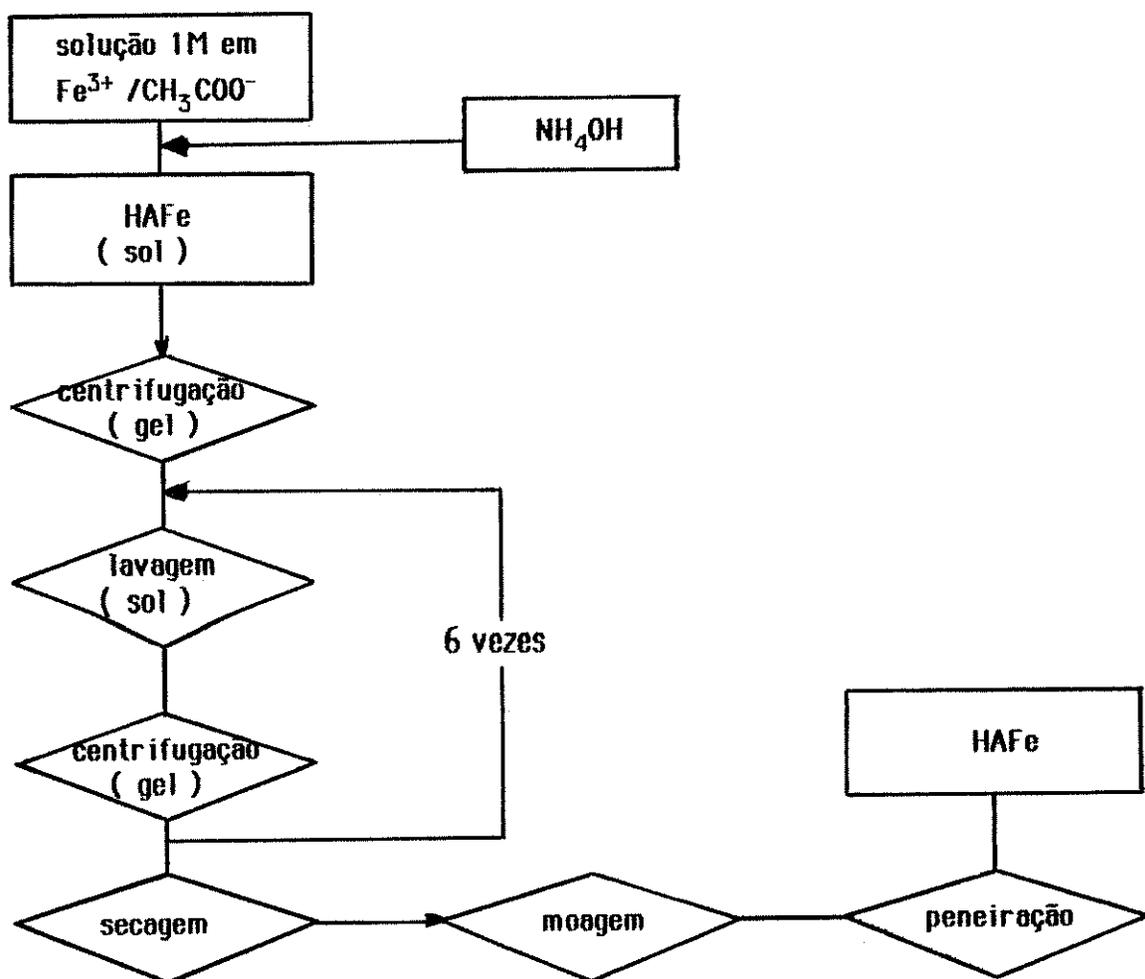


Figura17 : Esquema geral da preparação do HAFé.

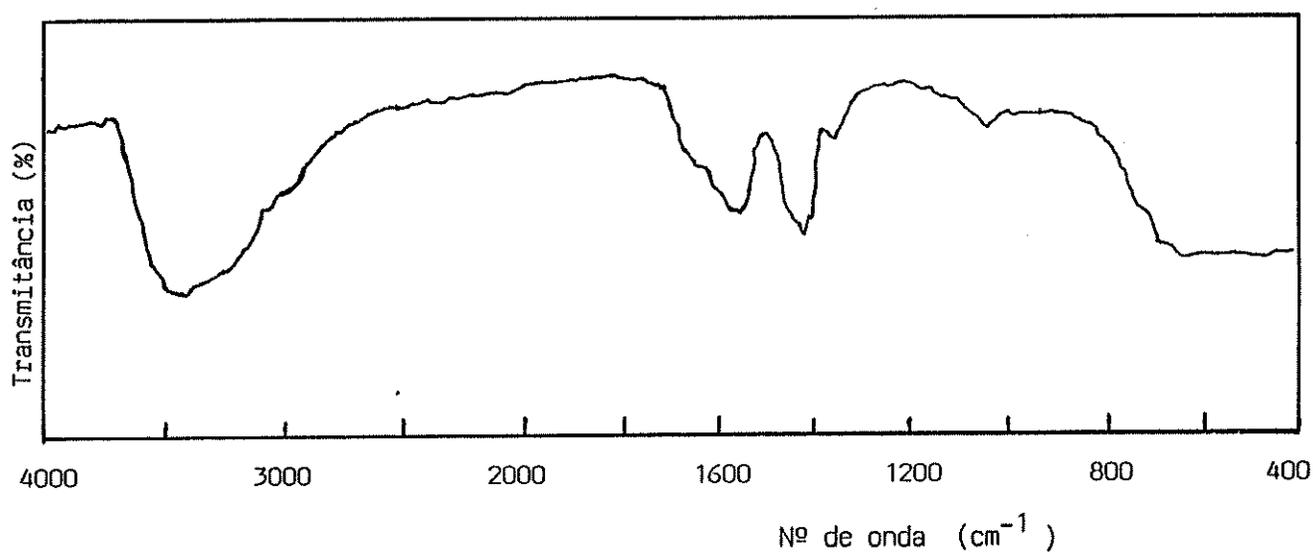


Figura18 : Espectro infravermelho de hidroxacetato de ferro (III).

1.2.3. Caracterização dos Produtos Voláteis

A identificação dos produtos voláteis resultantes da decomposição térmica do hidroxoacetato de ferro amorfo foi feita através de espectrofotometria no infravermelho dos gases desprendidos. O procedimento adotado foi o aquecimento do HAFé em uma cela de vidro num forno (veja figura 19), a 250°C, sendo os produtos voláteis arrastados por um fluxo constante de nitrogênio (25 ml/min) para uma cela de gás montada em um espectrofotômetro infravermelho. Os espectros foram feitos sucessivamente, após a introdução da cela de amostra no forno, sendo de 6 minutos o tempo necessário para se completar cada espectro.

As dimensões da cela de gás eram :12 cm de caminho ótico e 2,5 cm de diâmetro, dando um volume de 59 cm³. A linha de gás foi construída com tubo de vidro de 0,4 cm de diâmetro interno e com um comprimento de aproximadamente 2 metros, dando um volume de aproximadamente 25 cm³. O tempo necessário para o gás desprendido da amostra deslocar-se do forno ao espectrofotômetro era de aproximadamente 1 minuto. O tempo de residência do gás, na cela fotométrica, era de 2,4 minutos.

A amostra utilizada no experimento foi previamente aquecida a 120°C, em estufa, para diminuir o teor de água. Foi utilizado um trap com gelo para reter a água residual que é desprendida logo que a cela com a amostra é introduzida no forno a 250°C. Este trap foi retirado da linha 15 minutos após a introdução da cela de amostra no forno. Após a retirada do trap não se observou nenhuma condensação de vapor na linha durante todo o experimento. A figura 19 mostra um esquema do arranjo experimental utilizado. Espectros obtidos a vários tempos, após a introdução da cela de amostra no forno, são apresentados na figura 20.

O espectro iniciado a 6 minutos após a introdução da amostra no forno apresenta, além da banda larga na região acima de 3000 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao vapor d'água, bandas que correspondem ao espectro vibracional acompanhado de estrutura fina rotacional para amônia molecular gasosa⁵³. Estas

bandas já estão ausentes no espectro iniciado a 17 minutos, o qual é uma superposição dos espectros do dióxido de carbono (bandas a 2350 cm^{-1})⁵⁴, acetona (1730 cm^{-1} e 1230 cm^{-1})⁵⁵ e água. Contribuições atribuídas a ácido acético (1285 cm^{-1})³ foram detectadas a partir de 30 minutos, juntamente com acetona, dióxido de carbono e água. A figura 21 apresenta um gráfico da absorbância em função do tempo para quatro bandas de absorção características: 2350 cm^{-1} , atribuída ao dióxido de carbono; 1730 cm^{-1} , que contém contribuições de acetona e ácido acético; 1230 cm^{-1} , atribuída a acetona e 1285 cm^{-1} , devida ao ácido acético.

Em nenhum espectro aparecem bandas a 2150 e 2070 cm^{-1} , características de monóxido de carbono.

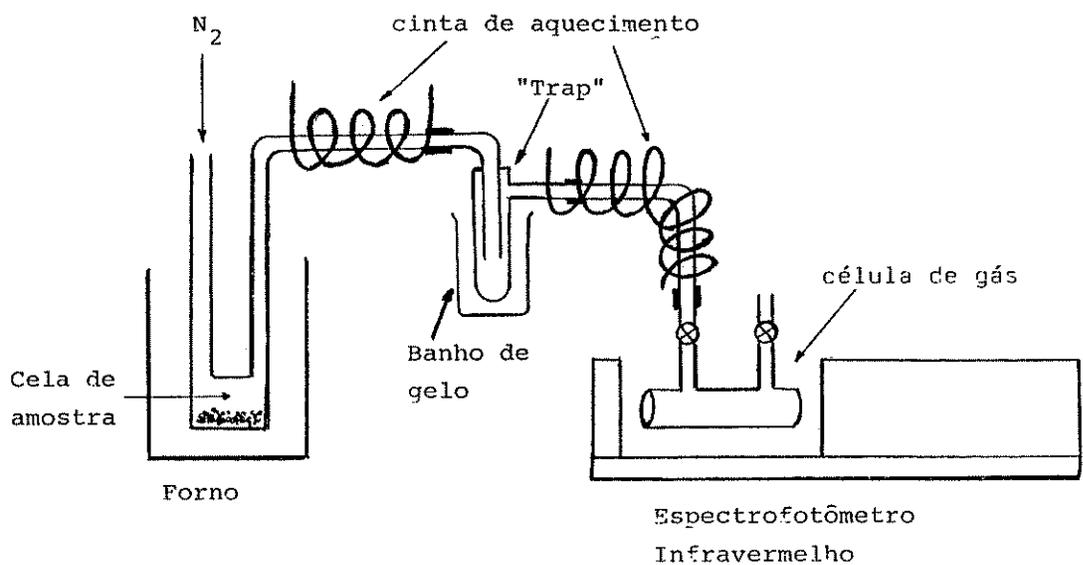


Figura 19 : Arranjo experimental utilizado na caracterização dos produtos voláteis.

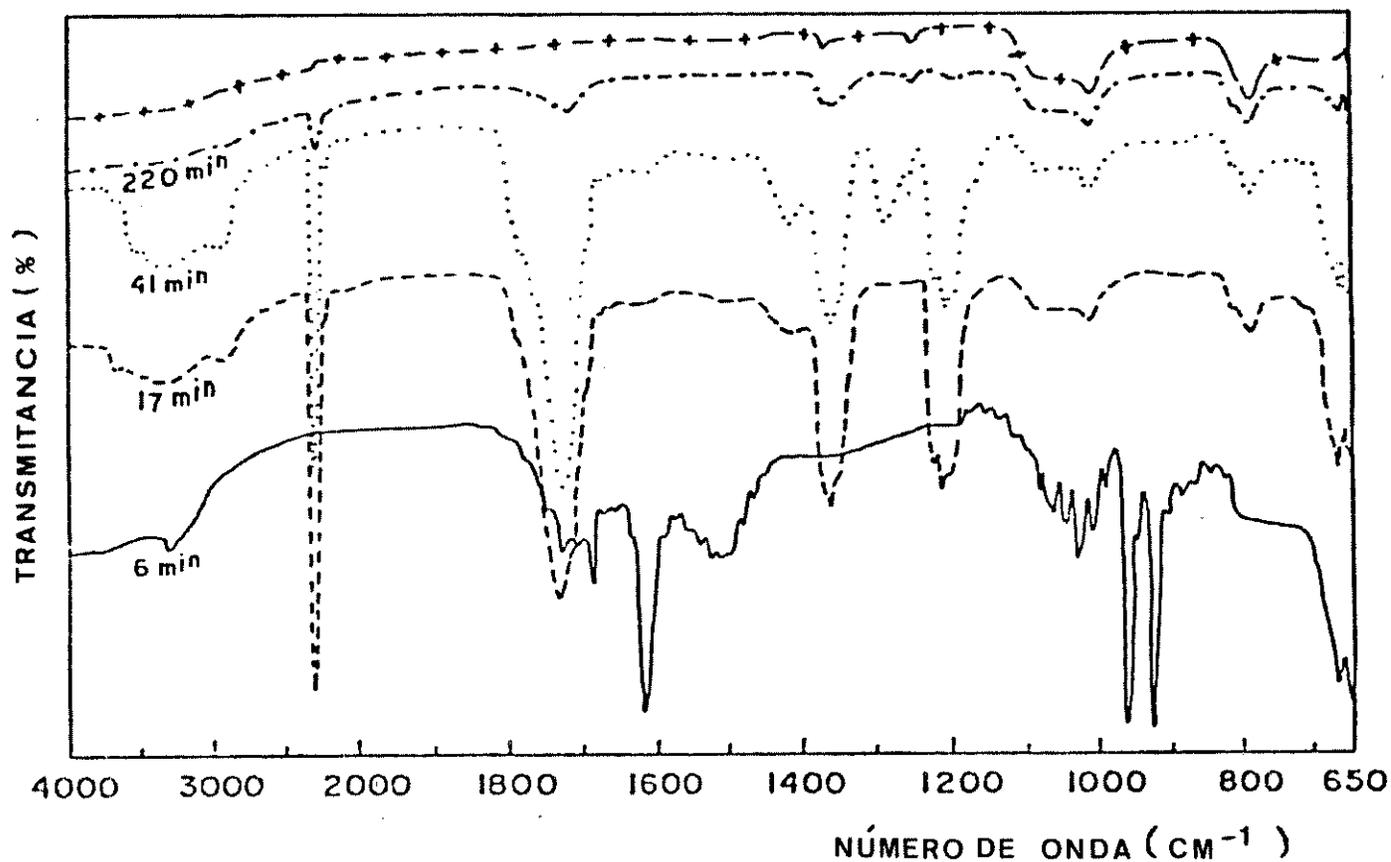


Figura 20: Espectros infravermelhos dos gases desprendidos, a vários tempos .

(—) 6 min ; (---) 17 min ; (· · · · ·) 41 min ; (- · -) 220 min ; (-+ -)
branco : fluxo de nitrogênio, antes do experimento.

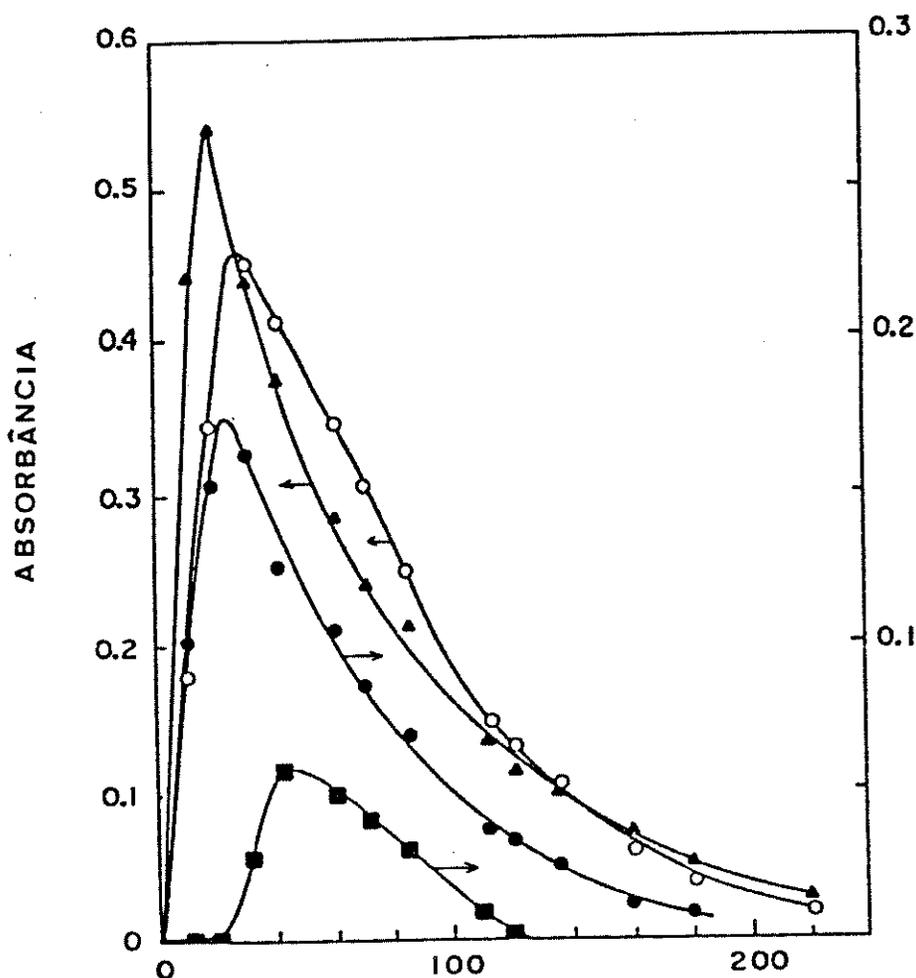


Figura 21: Absorbância, em função do tempo, de algumas bandas características, nos espectros dos gases desprendidos. (▲) 2350 cm^{-1} (CO_2); (●) 1230 cm^{-1} (acetona, deformação angular); (○) 1730 cm^{-1} (acetona e ácido acético-estiramento C = O); (■) 1285 cm^{-1} (ácido acético-estiramento C - O).

1.2.4. Medidas de Densidade

Foram feitas medidas de densidade, pelo método do picnômetro, em amostras de HAFé aquecidas em atmosfera de nitrogênio durante duas horas, em cada temperatura indicada na tabela 4.

Para aumentar a molhabilidade do sólido, o líquido utilizado nas medidas foi uma solução de detergente. Esta solução foi preparada com água destilada recém fervida, para a eliminação de gases dissolvidos. O valor encontrado para a densidade da solução do detergente foi $0,99768 \text{ g cm}^{-3}$ a 25°C .

O procedimento utilizado nas medidas foi o seguinte: o picnômetro foi pesado vazio, depois com o sólido e a seguir foi adicionada a solução de detergente até cerca da metade do volume do picnômetro. A seguir, o picnômetro foi colocado em uma campânula e a pressão reduzida até que a solução entrasse em ebulição à temperatura ambiente, para permitir a remoção de gases ocluídos pelo sólido. Após isto, o volume do picnômetro foi completado e então colocado em um banho termostatzado a 25°C antes que sua tampa fosse colocada no lugar.

A densidade do sólido foi calculada segundo a equação⁵⁶ :

$$\frac{w_s}{V_s} = \frac{\rho_L (w_2 - w_1)}{\rho_L V + w_2 - w_3}$$

onde

w_s = massa do sólido

V_s = volume do sólido

V = 6,4765 ml (volume total do picnômetro)

w_1 = 7,88853 g (massa do picnômetro vazio)

w_2 = massa do (picnômetro + sólido)

w_3 = massa do (picnômetro + sólido + líquido)

ρ_L = 0,99768 (densidade do líquido)

Os resultados encontram-se na tabela 4.

Tabela 4

Densidade das sólidas obtidas pela aquecimento da hidroxacetato de ferro (III) amorfa, em atmosfera de nitrogênio, durante duas horas, em cada temperatura indicada.

Temperatura (°C)	W_2 (g)	W_3 (g)	Densidade (g cm ⁻³ ±1%)
232	8,54361	14,80582	3,28
240	8,58226	14,83272	3,28
250	8,53628	14,80426	3,34
260	8,55188	14,84010	3,82
280	8,54584	14,84418	4,02
325	8,56705	14,89834	5,20

Os três primeiros valores encontram-se dentro da faixa esperada para hidr(óxidos) de ferro III amorfos (2,44 - 3,60 g cm⁻³)⁵⁷ e são praticamente constantes. A primeira variação significativa ocorre a 260° C, sendo o valor encontrado ainda muito distante do valor encontrado na literatura para a magnetita (5,18 g cm⁻³)⁵⁷. A amostra aquecida a 325° C, concorda com este valor. O comportamento observado (aumento da densidade em função da temperatura) é característico do adensamento de um aerogel.

1.2.5. Ressonância de Spin Eletrônico

A obtenção de magnetita por aquecimento do hidroxoacetato de ferro (III) amorfo em atmosfera de nitrogênio é um processo de transformação de um sólido amorfo, paramagnético, em um sólido cristalino, ferrimagnético. Neste trabalho, a técnica de ESR foi utilizada para acompanhar esta transformação, uma vez que sua alta sensibilidade poderia fornecer informações sobre os estágios iniciais desta transformação.

Os espectros foram obtidos colocando-se as amostras de HAFé em tubos de quartzo, com pequenas aberturas laterais que permitiam a circulação de nitrogênio por dentro do tubo. O aquecimento das amostras foi feito na própria cavidade do instrumento, utilizando-se um acessório que injeta um fluxo de nitrogênio aquecido na cavidade e permite cobrir a faixa de temperaturas de 20 a 260°C. As amostras foram mantidas à temperatura constante na cavidade do instrumento e seus espectros foram registrados em função do tempo de aquecimento. Foram obtidos espectros nas seguintes temperaturas: 120, 150, 190, 195, 205, 215 e 235°C.

Alguns espectros típicos são apresentados na figura 22. Para cada espectro foram medidos a intensidade da banda de absorção, a largura de linha, e o fator g. Como pode ser observado na figura 22, o espectro ESR do HAFé consiste de uma única linha larga e os valores de g medidos encontram-se dentro da faixa de 2,22 a 2,30, como esperado para compostos paramagnéticos de Fe (III) ⁵⁸.

O espectro (a) é representativo daqueles obtidos a baixa temperatura. Até 150° C, não foi observado mudanças na largura de linha nem na intensidade normalizada, em função do tempo, a uma dada temperatura. O espectro (b), obtido a 200° C, e tempo curto, apresenta um nítido aumento na largura de linha e uma diminuição na intensidade com relação ao espectro (a) (note o aumento de ganho de 1,6 vezes do espectro (a) para o espectro (b)). O espectro (c), obtido à mesma temperatura de (b), mas para tempo longo, mostra uma clara diminuição na largura

de linha e um aumento de intensidade de cerca de 40 vezes com relação a (b) (o ganho em (b) é 20 vezes maior que o ganho em (c)). O espectro (d), representativo daqueles obtidos a temperaturas mais altas (260°C), mostra que nesta condição, grande intensidade e linhas estreitas são obtidas em tempos muito curtos.

As figuras 23 e 24 apresentam, respectivamente, as curvas de intensidade normalizada das bandas em relação aos valores medidos a 150°C e da largura de linha em função do tempo, para várias temperaturas. Nestas figuras, dois comportamentos distintos podem ser observados:

- i) Para temperaturas até 190°C , nenhuma mudança significativa pode ser observada nos espectros, tanto quanto à largura de linha, como quanto à intensidade.
- ii) Para temperaturas acima de 190°C , a largura de linha aumenta, inicialmente, e decresce rapidamente em tempos maiores. A intensidade da banda, por outro lado, apresenta pouca mudança a tempos curtos mas aumenta rapidamente em tempos longos.

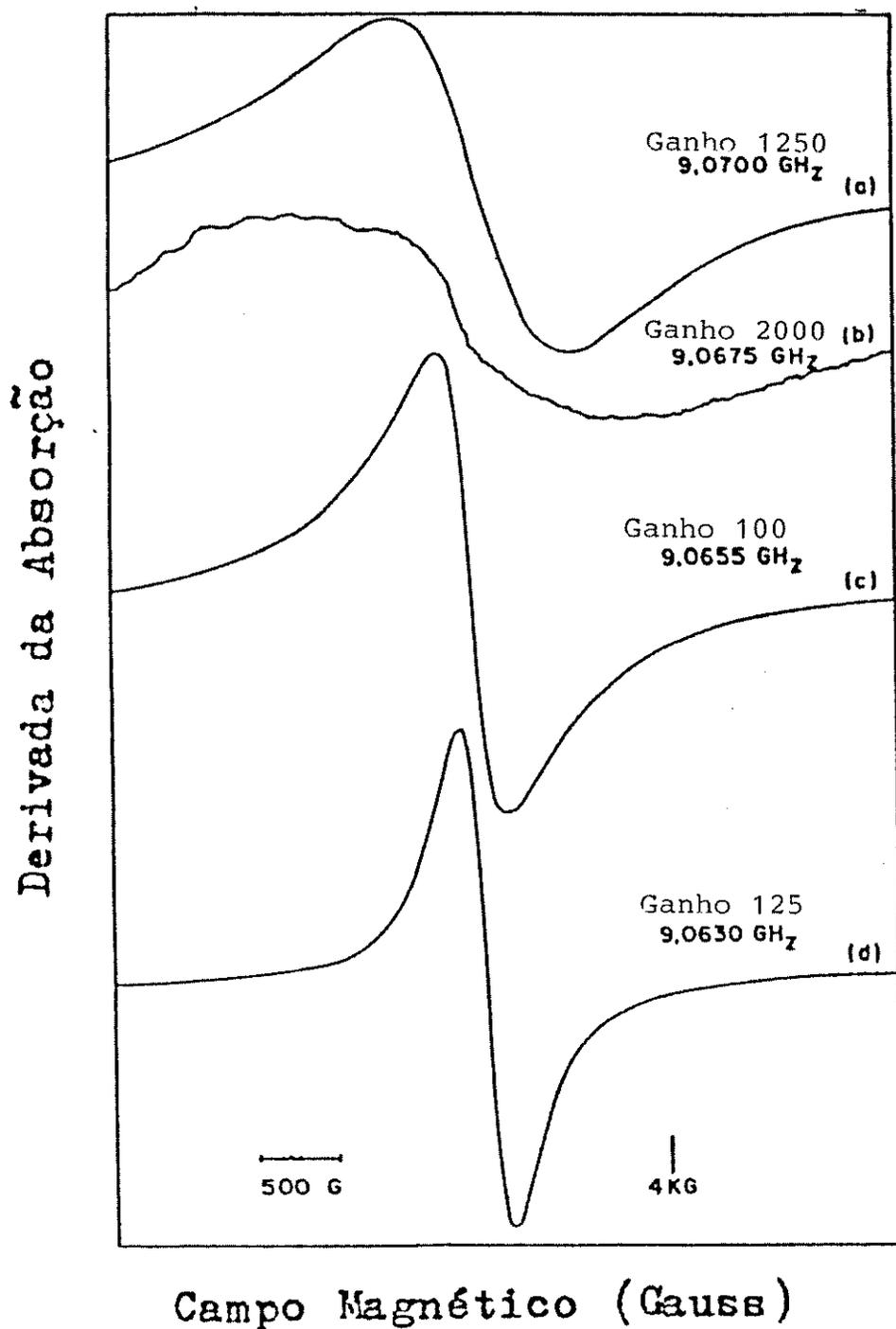


Figura 22 : Espectros ESR de HAFé , sob fluxo de nitrogênio .

(a) 25° C ; (b) depois de 13 minutos , a 200 °C;

(c) depois de 140 minutos , a 200°C;

(d) depois de 3 minutos , a 260°C.

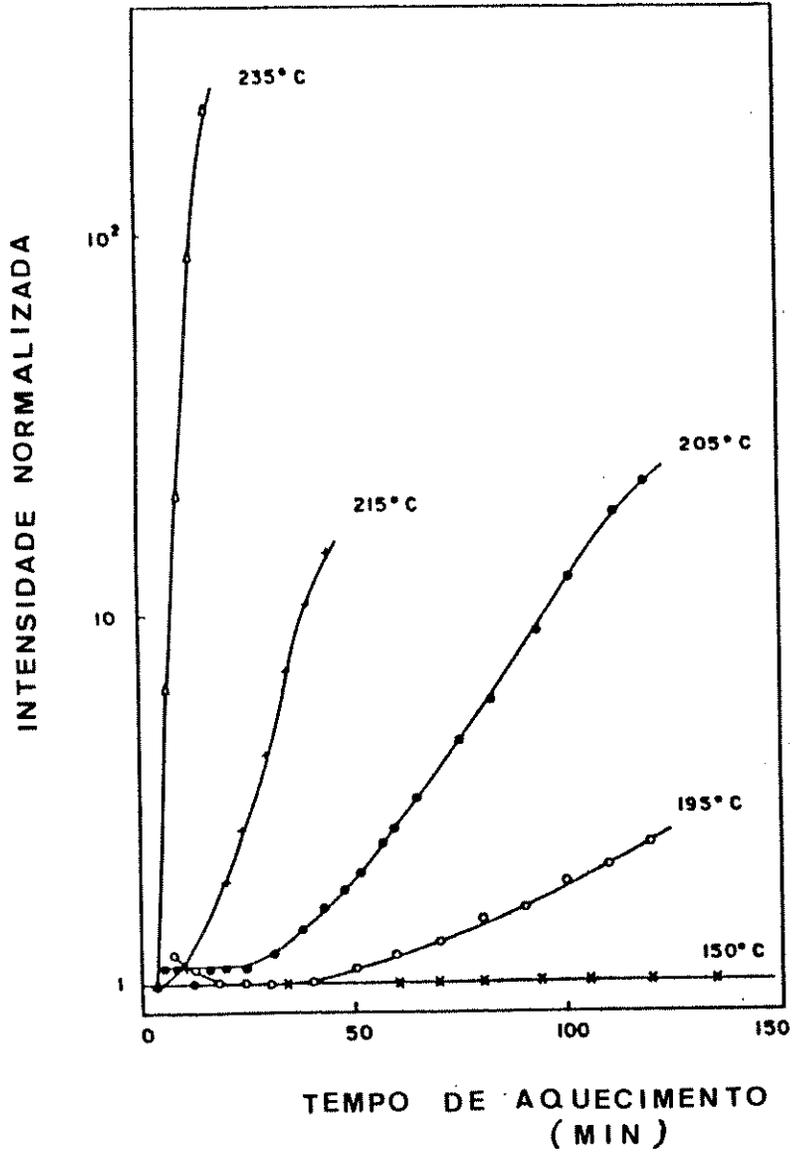


Figura 23: Intensidade normalizada dos picos de ESR do HAFé , em função do tempo de aquecimento , sob fluxo de nitrogênio .

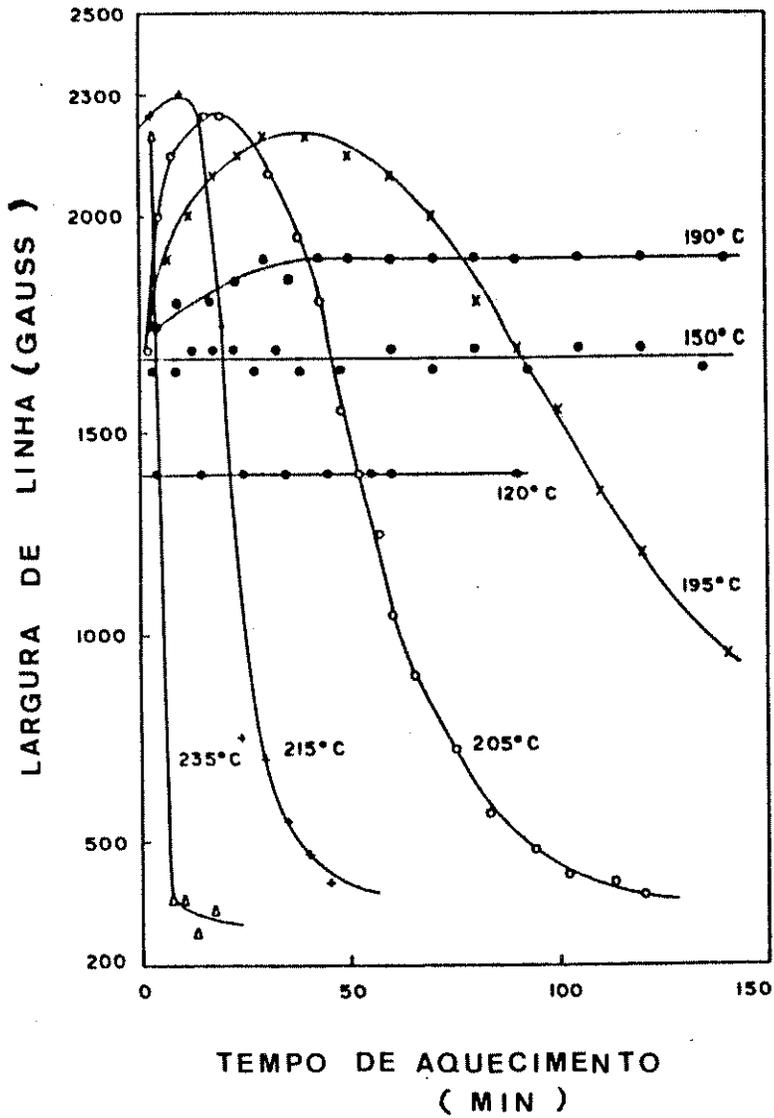


Figura 24: Largura de linha de espectros ESR de HAFe , em função do tempo de aquecimento , sob fluxo de nitrogênio .

1.2.6. Análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura

Uma alíquota da mesma amostra utilizada na caracterização dos produtos voláteis foi utilizada para a obtenção das curvas termogravimétrica e de calorimetria diferencial de varredura. Tanto o ensaio TGA como o DSC foram obtidos sob fluxo de nitrogênio. O termograma DSC foi obtido com as panelas (amostra e referência) abertas, permitindo o acesso do nitrogênio à amostra. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10°C/min. A figura 25 apresenta os resultados experimentais obtidos.

A curva TGA mostra uma perda de massa contínua e lenta até cerca de 250°C, correspondendo a 6% da massa total, que pode ser atribuída principalmente à perda de água. Inicia-se então uma perda de massa mais acentuada que se estende até cerca de 290°C. Esta perda de massa está associada a um pico exotérmico no DSC. A perda de massa total da amostra foi de 20% até 400°C. O início do pico no DSC ocorre a uma temperatura que coincide com a temperatura em que se observa o início do aparecimento de CO₂ nos espectros infravermelhos dos produtos voláteis, mas é superior à temperatura na qual se começa a observar modificações nos espectros de ESR. Com o objetivo de se obter informações sobre o produto sólido obtido após o término do pico do DSC, outra alíquota da mesma amostra foi submetida a um aquecimento no forno do calorímetro DSC, nas mesmas condições. A varredura foi interrompida a 360°C e foi obtido o espectro infravermelho da amostra (figura 26). Observa-se o completo desaparecimento da banda larga atribuída ao grupo OH (3500-3000 cm⁻¹) e das bandas a 1600 e 1400 cm⁻¹ atribuídas ao grupo acetato existentes no espectro da amostra original. Além disso, observa-se a definição de duas bandas na região abaixo de 800 cm⁻¹ que são características da magnetita.

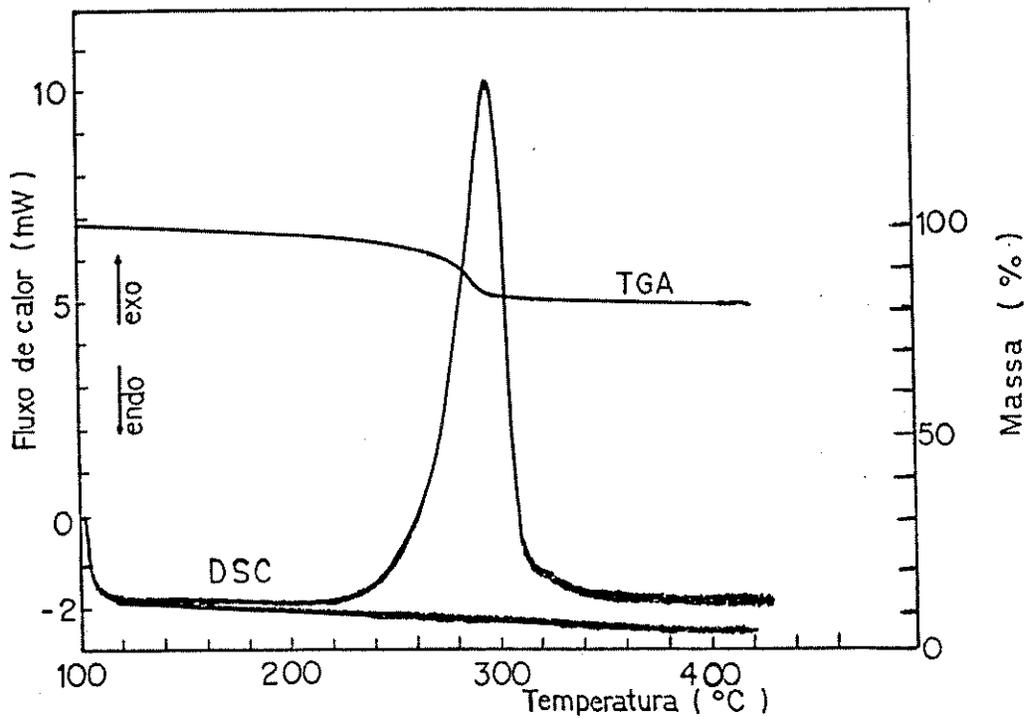


Figura 25: DSC e TGA de uma amostra de HAFc, sob fluxo de nitrogênio.
Velocidade de aquecimento : 10 ° C / min .

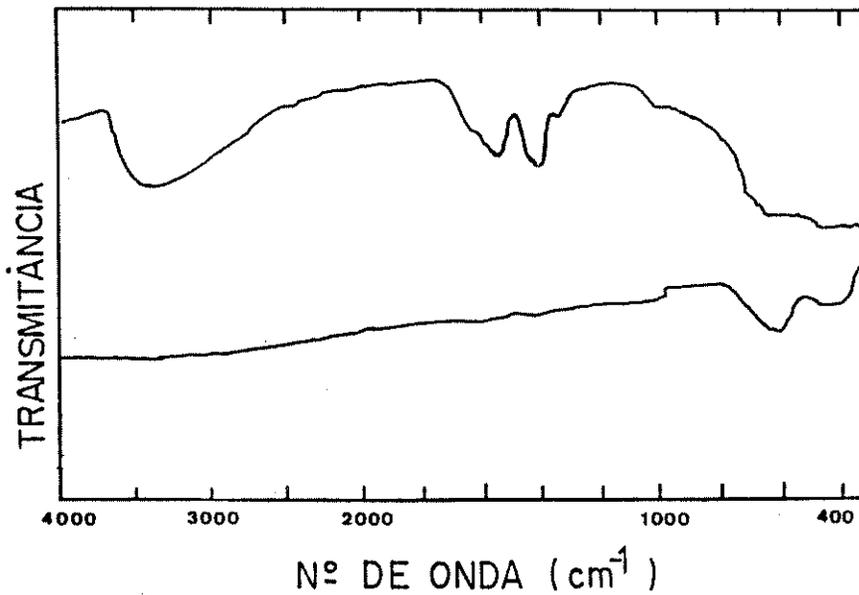


Figura 26: Espectro infravermelho da amostra de HAFc utilizada no DSC .
(a) amostra antes da varredura; (b) sólido obtido em uma varredura interrompida a 360 ° C .

1.2.7. Determinação de ferro (II) e ferro total

Foram feitas determinações de ferro (II) e ferro total em amostras de HAFé aquecidas a várias temperaturas, durante uma hora, em atmosfera de nitrogênio. As determinações foram feitas pela titulação do Fe(II) com solução de dicromato de potássio padronizada com $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁹ e usando difenilaminsulfonato de sódio como indicador.

Cerca de 0,2 g de amostra foram dissolvidas a quente com 20 ml de ácido clorídrico (1:1), sob refluxo e atmosfera de CO_2 para evitar a oxidação do Fe(II) a Fe(III) pelo oxigênio do ar. O CO_2 foi gerado pela adição de solução de NaHCO_3 (20% m/v) através da abertura superior do condensador, que era ligada a um tubo de vidro mergulhado em um bequer contendo tal solução. Após a dissolução da amostra, a solução era resfriada, 200 ml de ácido sulfúrico 2,5% mais 5 ml de ácido fosfórico 85% e o indicador eram adicionados e a titulação feita lentamente, com agitação constante.

Para a determinação de ferro total, foi utilizada uma solução de cloreto de estanho (II) para reduzir completamente o Fe(III) presente a Fe(II). Após a dissolução da amostra, uma solução 0,25 M de cloreto de estanho (II) era adicionada a quente (70–90°C), gota a gota, sob agitação, até que a cor amarela da solução desaparecesse completamente. Adicionava-se mais algumas gotas para se obter excesso de Sn^{2+} . A solução era resfriada rapidamente em água com gelo e o ligeiro excesso de Sn^{2+} era destruído pela adição de 10 ml de uma solução saturada de cloreto de mercúrio (II). Depois de cerca de cinco minutos, diluía-se a solução a cerca de 350 ml e titulava-se com a solução padrão de dicromato de potássio.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.

Tabela 5

Teor de ferro(II) e ferro total em amostras de HAFe aquecidas durante uma hora em atmosfera de nitrogênio, nas temperaturas indicadas.

Temperatura (°C)	Fe _{total} (%)	Fe(II) (%)
150	54,1	< 0,02
183	57,2	< 0,02
205	58,4	0,20
234	60,0	0,85
267	64,8	6,60
290	69,3	16,7
380	72,1	22,5

1.2.8. Propriedades magnéticas: efeito de algumas variáveis de preparação

Quando magnetita é aquecida ao ar, entre 100 e 250°C, transforma-se em maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)⁶⁰. Esta é a forma de óxido de ferro mais utilizada em meios de gravação, pelas suas melhores propriedades magnéticas e pela estabilidade química⁶¹.

Nesta série de experimentos, foram obtidas amostras de maghemita pela oxidação ao ar da magnetita obtida da termólise do HAFe submetido a diferentes tratamentos. Para cada uma das amostras, obteve-se uma curva de histerese de magnetização, a partir da qual foram calculados a força coerciva (coercividade), a remanência e o momento magnético de saturação. O objetivo destes experimentos foi avaliar o efeito de cada uma das variáveis de preparação nas propriedades magnéticas do produto final. Os experimentos foram feitos

obedecendo à um **plano fatorial** ^{62,63} fracionário, de seis variáveis, cada uma em dois níveis.

* As variáveis escolhidas e seus respectivos valores nos dois níveis do fatorial encontram-se na tabela 6.

Tabela 6

Variáveis de preparação da maghemita utilizadas no planejamento fatorial para avaliar seus efeitos sobre as propriedades magnéticas da material.

Variável	Nível 1 (-)	Nível 2 (+)
A Modo de aquecimento do HAFe, em atmosfera de nitrogênio	Aquecimento lento até a temperatura desejada (326 ou 426° C)	Aquecimento a temperatura constante (326 ou 426°)
B Fluxo de ar na oxidação da magnetita a maghemita	20 ml/min	50 ml/min
C Temperatura de oxidação da magnetita	180° C	230° C
D Tempo de aquecimento do HAFe, sob nitrogênio	3 horas	5 horas
E Temperatura de aquecimento do HAFe, sob nitrogênio	326° C	426° C
F Tempo de oxidação da magnetita	1 hora	3 horas

Os valores experimentais obtidos para a força coerciva (H_c) e o momento magnético remanente por unidade de massa (σ_r) em função das diferentes condições experimentais encontram-se relacionados na tabela 7.

Tabela 7

Valores experimentais obtidos para H_c (Oe) e σ_r (emu/g) para todos os experimentos do plano fatorial.

		Tempo de aquecimento do HAFe \xrightarrow{D}		3 horas				5 horas				
				326°C		426°C		326°C		426°C		
		Tempo de aquecimento do HAFe \xrightarrow{E}		Tempo de oxidação da magnetita \xrightarrow{F}		1h	3h	1h	3h	1h	3h	1h
aquecimento lento até a temperatura desejada	20	180	125 10,2								171 16,2	
		230				178 16,2		160 14,5				
	50	180		124 11,1								171 15,9
		230				178 15,3		159 13,7				
aquecimento à temperatura constante	20	180				178 13,1		159 14,5				
		230	154 14,0							189 17,4		
	50	180				178 15,2		159 14,7				
		230		106 13,5								188 17,5

Modo de aquecimento do HAFe, em atmosfera de nitrogênio \xrightarrow{A}

Fluxo de ar (ml/min) \xrightarrow{B}

Temperatura de oxidação da magnetita ($^{\circ}\text{C}$) \xrightarrow{C}

Os números, dentro de cada quadrado da tabela, representam :

$$\begin{array}{|c|} \hline H_c \\ \hline \sigma_r \\ \hline \end{array}$$

O efeito principal de cada variável sobre a força coerciva e o momento magnético remanente por unidade de massa foram calculados e os resultados encontram-se relacionados na tabela 8. Estas respostas foram as escolhidas para serem analisadas no planejamento fatorial por serem propriedades extrínsecas, e portanto, particularmente dependentes das variáveis de preparação.

Como os experimentos não foram realizados em replicatas, uma medida direta do desvio padrão não pode ser obtida. Entretanto, uma estimativa pode ser feita admitindo que as interações trifatoriais e interações de ordem superior são negligenciáveis. Desta maneira, os valores obtidos para estas interações de ordem superior mediriam diferenças provenientes principalmente de erros experimentais⁶⁰. Segundo este critério, o desvio padrão pode ser calculado pela relação:

$$\text{desvio padrão} = \sqrt{\frac{\Sigma (\text{efeito})^2}{\text{N}^\circ \text{ de graus de liberdade}}}$$

onde

efeito são as interações 3-fatores e de ordem superior a serem consideradas

Nº de graus de liberdade é o número de interações de ordem superior a serem consideradas.

No presente caso foram consideradas as interações de ordem 3 e 4. Os desvios padrões assinalados na tabela 8 foram calculados segundo este critério.

Tabela 8

Efeito principal de cada variável sobre a força coerciva e o momento magnético remanente por unidade de massa.

variável	efeito principal	
	H_c	σ_r
Modo de aquecimento do HAFé, em atmosfera de N_2	5,6	0,9
Fluxo de ar na oxidação da magnetita	- 6,4	0,1
Temperatura de oxidação da magnetita	5,9	1,3
Tempo de aquecimento do HAFé	16,9	1,9
Temperatura de aquecimento do HAFé	35,6	2,5
Tempo de oxidação da magnetita	- 6,1	- 0,1
Desvio padrão	5,9	1,1

Estes resultados mostram que a temperatura e o tempo de aquecimento do HAFé, em atmosfera de nitrogênio, dentre as variáveis consideradas, são as que mais afetam as propriedades magnéticas estudadas. Os efeitos principais das outras variáveis são muito próximos do desvio padrão, sendo portanto, não-significativos. Mostram também que estas variáveis afetam de forma mais pronunciada a força coerciva.

Por outro lado, estes resultados indicam a possibilidade de se obter sólidos com propriedades magnéticas superiores às dos que foram obtidos, através da otimização das variáveis tempo e temperatura de aquecimento do HAFé, em atmosfera de nitrogênio, utilizando por exemplo, o método SIMPLEX.⁶²

1.3. Discussão dos resultados

Quando um gel é aquecido, sofre uma série de transformações, tais como: perda de solvente, reações químicas (inclusive com a formação de produtos voláteis), coalescência de partículas (sinterização), fechamento de poros e cristalização.

Neste trabalho foram estudados alguns aspectos da transformação térmica de um sólido amorfo, paramagnético (hidroxoacetato de ferro III), em um sólido cristalino, ferrimagnético (magnetita).

Os resultados obtidos nos experimentos de ESR forneceram informações valiosas sobre os estágios iniciais desta transformação. O comportamento da intensidade normalizada e da largura de linha dos espectros em função do tempo de aquecimento (figuras 23 e 24) mostraram que as vizinhanças dos íons Fe (III) não sofrem mudanças significativas nas temperaturas inferiores a 190° C, embora se observe uma perda de massa contínua desde 100° C, devido à perda de água (figura 25). Isto indica que até esta temperatura, a evaporação de água, sorvida no gel, se dá sem alteração significativa na estrutura deste.

Acima de 190° C, a intensidade normalizada das linhas de ESR apresenta pouca variação a tempos curtos, mas aumenta rapidamente em tempos maiores. O aumento na intensidade pode ser entendido considerando o surgimento de ordenamento magnético no sólido⁶⁴. Este ordenamento aumenta mais rapidamente com o aumento de temperatura.

Antes do início deste ordenamento magnético e correspondente crescimento na intensidade da linha, são observadas mudanças na largura de linha. O aumento inicial na largura de linha pode ser entendido admitindo-se que o sólido é vítreo a temperaturas mais baixas (ou seja, a temperaturas abaixo de 190° C) e os baixos coeficientes de difusão fazem com que os íons Fe (III) permaneçam nos mesmos ambientes nos quais eles se encontravam durante a preparação do sólido. Com o aumento de temperatura, tem início um processo de difusão de massa e um certo número de sítios, transientes, são acessíveis aos íons Fe (III). O espectro

registrado é então a soma das contribuições de todos estes sítios. Este aumento de mobilidade dos íons no sólido permite que, com o tempo, as partículas sólidas coalesçam, formando partículas maiores. É conhecido que a largura de linha varia com o volume das partículas de acordo com a equação $\Delta H \approx \exp \{ -KV/kT \}$ onde ΔH é a largura de linha, K é a constante de anisotropia, V é o volume da partícula, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura⁶⁵. Desta forma, a diminuição na largura de linha pode ser entendida admitindo-se a coalescência de partículas menores, para formar partículas maiores. Outra evidência de que esta coalescência realmente ocorre, é a diminuição da área superficial específica, com o aumento de temperatura⁵. Estes resultados experimentais demonstram que existe um limiar de temperatura a partir do qual íons dentro do sólido amorfo são suficientemente móveis para permitir transferência de massa dentro do interior do sólido; reações químicas e reorganização de íons são assim permitidos, e a cristalização pode ocorrer.

É importante notar que estas mudanças ocorrem em temperaturas nas quais os difratogramas de raios-x não apresentam qualquer linha de difração. Linhas muito largas aparecem apenas quando a amostra é aquecida acima de 240°C⁵. Além disso, as determinações do teor de Fe (II) indicam que esta espécie não está presente no sólido a temperaturas abaixo de 180° C (tabela 5, pag 60).

Baixos teores de Fe (II) foram determinados na faixa de temperatura onde a intensidade normalizada da linha dos espectros de ESR começa a aumentar com o tempo de aquecimento. Em um trabalho paralelo a este, foi mostrado que, nessas condições, pode-se observar manchas tênues (mas bem definidas) em difratogramas de elétrons. Estes resultados mostram que as técnicas ESR e difração de elétrons, devido à suas altas sensibilidades, permitem observar o sistema ainda num estágio incipiente de cristalização. Esta é uma vantagem com relação a outras técnicas, como difração de raios-x, e permite que a formação de cristais seja observada.

Desde que a magnetita é um óxido misto, com 1/3 dos íons ferro no estado de oxidação 2+ e 2/3 no estado de oxidação 3+ , a determinação da relação Fe^{2+}/Fe^{3+} ou Fe^{2+}/Fe_{total} é essencial para se determinar a pureza da magnetita, desde que outros óxidos de ferro poderiam, eventualmente, se formar. Os dados da tabela 5 mostram que a existência de ferro (II) não é detectada abaixo de 200°C, mas sua velocidade de formação aumenta com o aumento de temperatura. No caso da amostra aquecida a 380°C, os valores medidos foram $Fe(II) = 22,5 \%$ e $Fe_{total} = 72,1 \%$. Os valores esperados para a magnetita são 24,1 e 72,4 % e para maghemita e hematita $Fe_{total} = 69,9 \%$. O valor encontrado para o teor de Fe_{total} nesta amostra concorda bem com o valor esperado e o teor de Fe (II) é ligeiramente inferior. A diferença entre o valor medido e o valor esperado pode ser atribuída a uma transformação incompleta de Fe(III) em Fe(II). Magnetita e maghemita formam soluções sólidas, e a inserção (ou remoção) de oxigênio ocorre sem que haja perturbação da rede.

Os parâmetros magnéticos obtidos através das curvas de magnetização (item 1.2.8) mostraram uma forte dependência com relação ao tempo e temperatura de aquecimento do HAFé, sob nitrogênio. Os valores de H_c e σ_r melhoram de forma significativa com o aumento do tempo e temperatura de aquecimento. As variáveis de preparação estudadas envolviam duas etapas. A primeira, a obtenção de magnetita pela decomposição térmica do HAFé, em atmosfera de nitrogênio e a segunda foi a oxidação da magnetita obtida, ao ar, produzindo maghemita. As variáveis A, D e E pertencem à primeira etapa e as variáveis B,C e F à segunda. As duas variáveis que mais influenciaram a coercividade (H_c) e o momento magnético remanente por unidade de massa (σ_r) pertencem à primeira etapa. Por outro lado, estes resultados permitem ainda afirmar que deve ser possível melhorar as propriedades da magnetita, otimizando as variáveis tempo e temperatura de aquecimento do HAFé.

Os resultados obtidos para a coercividade (125-188 Oe) estão dentro dos valores descritos na literatura para partículas pequenas (0,05-0,3 μm) e de formato não acicular (75-150 Oe) . Entretanto, os valores encontrados para o momento magnético remanente por unidade de massa (10,2-17,5 emu/g) são inferiores aos encontrados na literatura (34 emu/g).

Tanto a coercividade quanto o momento magnético remanente dependem particularmente da forma e do tamanho da partícula. Estimativas teóricas e resultados experimentais ⁶⁶ mostram que o comportamento destes parâmetros em função do tamanho de partícula apresenta um patamar de valores máximos. Partículas muito pequenas tendem a assumir um comportamento superparamagnético, revertendo espontaneamente sua magnetização à temperatura ambiente, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado, apresentando baixos valores de momento magnético remanente . Por outro lado, partículas muito grandes tendem a formar multidomínios, o que leva a uma diminuição nos valores de coercividade. Os valores para o tamanho crítico inferior (a partir do qual as partículas começam a apresentar comportamento superparamagnético) e tamanho crítico superior (a partir do qual se observa a formação de multidomínios) para partículas de maghemita determinados por Kock ⁶⁶ são, respectivamente, 300Å e 1,5 μm , sendo que o valor máximo encontrado para a coercividade (350 Oe) foi para partículas aciculares na faixa de 400 a 500 Å. Para partículas cúbicas o tamanho crítico restringi-se à faixa de 300 a 700 Å (± 50 Å) . Os valores mais baixos de momento magnético remanente encontrado neste trabalho quando comparados com os valores encontrados na literatura, devem-se provavelmente à existência de uma fração de partículas superparamagnéticas em uma população polidispersa de maghemita.

Diferentes usos de óxidos de ferro magnéticos requerem diferentes características de suas partículas . Por exemplo, para a fabricação de fluidos magnéticos são necessárias partículas pequenas (< 400 Å) , não muito assimétricas. Meios de gravação requerem partículas aciculares, de comprimento da ordem de 1 μm , que apresentam a melhor combinação dos parâmetros

magnéticos coercividade, remanência e magnetização de saturação. Os óxidos de ferro magnéticos obtidos neste trabalho não apresentam propriedades adequadas para serem utilizados em meios de gravação, mas para todos os propósitos nos quais uma boa definição do tamanho de partícula não é um aspecto crucial, o material aqui produzido pode ser utilizado.

Do ponto de vista de método de preparação, o procedimento aqui descrito para a obtenção de magnetita pode ser visto como alternativa conveniente com relação aos procedimentos existentes (figura 6, pág. 21) . Os métodos comumente empregados na preparação de magnetita sintética envolvem a redução de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em um forno giratório, a uma temperatura entre 300 e 400°C. O agente redutor empregado é o gás hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. O controle da quantidade de gás na mistura reagente é importante no sentido de se obter a relação adequada entre Fe(II) e Fe(III). O progresso da reação precisa ser verificado continuamente através da retirada de amostras para a determinação analítica de Fe(II) e Fe(III) presente na mistura reagente. A preparação de magnetita pela decomposição térmica de hidroxoacetato de ferro(III) ganha em simplicidade, segurança e custo. Utiliza matéria prima não gasosa, não explosiva, de toxidez muito mais baixa que o monóxido de carbono, mais fácil de armazenar e transportar e de grande disponibilidade comercial.

Acetatos metálicos, tal como outros carboxilatos de cadeia saturada, decompõem-se em temperaturas superiores a 200°C . Essa decomposição ocorre por desproporcionamento, quando há formação de acetona e CO_2 (ou carbonato) . Quando o cátion metálico é facilmente redutível, acetato é oxidado a CO_2 , resultando, como no caso dos acetatos de Cu (II) e prata, os seguintes produtos: ácido acético, carbono elementar, hidrogênio e os metais correspondentes.

No caso do hidroxoacetato de ferro não-cristalino, não há redução do ferro (III) detectável, até 190°C. Acima desta temperatura desencadeia-se a formação de ferro (II), o que altera em muito as propriedades magnéticas do sólido, o que é facilmente detectado por ESR. De fato, nessas condições tem início

a formação da fase ferrimagnética, a magnetita.

Em um trabalho paralelo a esse, foi mostrado que na decomposição térmica de hidroxoacetato com baixo teor de acetato, a relação CO_2 /acetona, nos produtos gasosos, é maior do que a que foi encontrada nesta tese, indicando que a reação de oxidação do acetato pelo Fe (III) compete favoravelmente com o seu desproporcionamento.

Uma característica interessante de acetato é, que analogamente aos grupos etoxi e outros alcóxigrupos, em alcóxidos metálicos, acetato pode ser removido das vizinhanças do íon metálico, por hidrólise ou por termólise. No caso de termólise, isto significa que produtos gasosos são formados no interior do sólido, criando volume livre (o que já foi discutido anteriormente) e deixando íons Fe e óxido em condições que permitem reações de formação de grupos Fe-O-Fe (que por analogia a "siloxanos", poderíamos chamar de "ferroxanos").

Portanto, a termólise de acetatos tem condições de ser o evento químico principal ou desencadeador de fenômenos de coalescência de partículas de hidroxoacetatos. Pode assim, constituir-se em uma reação indutora de transformações partícula-monolito, cujo resultado final pode ser o mesmo que é obtido nas transformações sol-gel.

1.4. Conclusões

- a) Sob aquecimento, em atmosfera de nitrogênio, hidroxacetato de ferro (III) amorfo sofre uma série de transformações, cujo resultado final é magnetita.
- b) O comportamento da largura de linha dos espectros de ESR em função do tempo de aquecimento permite concluir que existe um limiar de temperatura a partir do qual íons no sólido amorfo são suficiente móveis para permitir transferência de massa entre partículas, permitindo a coalescência e o crescimento das mesmas.
- c) O início do ordenamento magnético no sólido é acompanhado pelo rápido aumento de intensidade dos picos nos espectros de ESR. Isto pode ser observado mesmo sob condições nas quais o sólido tem um baixo teor de ferro (II) e é pobremente cristalino. A fase ferrimagnética pode, assim, ser observada em seus estágios iniciais de formação.
- d) A saída de acetato do sólido se dá exotermicamente, a partir de 230°C e é responsável pela redução de ferro (III) a ferro (II), no sólido.
- e) A análise dos componentes voláteis resultantes da decomposição térmica do HAFe identificou: acetona, dióxido de carbono e ácido acético.
- f) A temperatura e o tempo de aquecimento do HAFe, em atmosfera de nitrogênio, foram os fatores que mais afetaram as propriedades magnéticas do produto final.

II. Preparação de óxidos supercondutores por coprecipitação

II.1. Introdução

II.1.1. Breve histórico da supercondutividade

A corrente elétrica nos metais é uma manifestação do movimento dos elétrons no seu interior. No entanto, se os elétrons no metal se movimentassem sem nenhum tipo de interação, a corrente elétrica poderia ser transportada sem nenhum consumo de energia. A resistência elétrica de um metal e a dissipação de calor pela passagem de uma corrente são evidências de que existe uma "força de atrito" entre os elétrons em movimento e os próprios átomos que constituem o sólido. Outra evidência de que ocorre interação entre os elétrons e os átomos num metal é que a resistência aumenta com o aumento de temperatura. Esse resultado pode ser compreendido se lembrarmos que o aumento de temperatura aumenta a entropia de um sólido, tornando maior a amplitude de vibrações dos átomos em torno da posição de equilíbrio que ocupam em baixas temperaturas. Tendo os elétrons que se propagar entre os átomos, seu caminho ficará mais restrito quanto maior for a temperatura. Existia, no início do século, um grande interesse em decidir se a interpretação da origem da resistência elétrica dada acima era correta. Com tal objetivo, foi medida a resistividade dos metais em temperaturas tão baixas quanto os meios tecnológicos da época permitiam. A descoberta da supercondutividade só foi possível graças a esse interesse⁶⁷.

Pelos argumentos apresentados, esperava-se que em temperaturas muito próximas ao zero absoluto, o caminho dos elétrons ficasse livre de obstáculos, de tal modo que a passagem da corrente encontraria uma resistência desprezível. Surpreendentemente, observou-se que, mesmo em temperaturas não muito próximas a 0 K, alguns metais alteravam o seu comportamento de maneira brusca, transportando a corrente sem nenhuma resistência.

Foi Heike Kamerlingh Onnes, um físico holandês, pioneiro no desenvolvimento de técnicas de baixas temperaturas, quem primeiro observou este comportamento em um metal. Em 1911 ele descobriu que a 4,15 K a resistividade do mercúrio caía abruptamente a zero, permanecendo assim nas temperaturas inferiores. Esta temperatura, abaixo da qual um material apresenta resistividade zero, é chamada temperatura crítica (T_c). Fazendo experimentos de resistividade elétrica no estado supercondutor do mercúrio sob ação de um campo magnético, Kamerlingh Onnes observou também que, para valores de campo superiores a um dado valor H_c (campo crítico), a resistividade do mercúrio era restabelecida ao valor encontrado no estado normal. Graças a esses trabalhos, em 1913 Kamerlingh Onnes foi laureado com o Prêmio Nobel de Física.

Até 1933, nenhuma outra descoberta importante foi realizada e o único efeito conhecido associado ao estado supercondutor era o de resistividade nula. Neste ano, os físicos alemães W. Meissner e R. Ochsenfeld descobriram um segundo efeito, magnético, associado ao estado supercondutor. Eles constataram que um material no estado supercondutor é um diamagneto quase perfeito. Nos supercondutores, em campos suficientemente pequenos, o valor do campo magnético no interior do material é zero, ou seja, os supercondutores expõem o campo magnético. Esse fenômeno é hoje conhecido pelo nome de efeito Meissner. A descoberta de Meissner demonstrou que um supercondutor não é simplesmente um metal com resistência zero, pois a resistência nula não implica diamagnetismo perfeito. A supercondutividade deveria ser tratada como um novo estado da matéria, com propriedades muito particulares.

Em 1934, o físico inglês F. London propôs uma teoria para explicar o efeito observado por Meissner. Segundo London, a expulsão do campo magnético em supercondutores devia-se à indução de correntes superficiais que compensariam o campo externo. Em distâncias muito próximas da superfície do material, na região pela qual circula a "corrente de blindagem", o campo não poderia ser completamente expelido. Isso define o "comprimento de penetração", conceito

nascido na teoria de London, que é uma medida de quanto o fluxo de um campo magnético estático aplicado penetra em um supercondutor. A existência de um comprimento de penetração foi confirmada experimentalmente em 1939.

Em 1950, experiências realizadas por B. Serin mostraram que os elétrons capazes de transportar corrente em um supercondutor estão sob forte influência das vibrações dos átomos que formam a rede cristalina, fenômeno conhecido como interação elétron-fônon. No mesmo ano, os físicos soviéticos L. D. Landau e V. L. Ginzburg formularam uma teoria para explicar as propriedades termodinâmicas da transição do estado normal para o estado supercondutor. Todas estas teorias eram fenomenológicas, e a origem microscópica da supercondutividade era, até então, desconhecida.

A primeira teoria microscópica da supercondutividade foi proposta em 1950 pelos físicos norte-americanos J. Bardeen, L. N. Cooper e T. R. Schrieffer, e é chamada teoria **BCS**, segundo as iniciais de seus sobrenomes. Esta teoria mostra que a temperaturas suficientemente baixas pode haver interações atrativas entre os elétrons do metal, mediadas pelo deslocamento da rede cristalina, formando pares de elétrons, conhecidos sob o nome de "pares de Cooper". A teoria BCS, apesar de permitir entender a origem do fenômeno da supercondutividade, não foi de grande utilidade como ferramenta de previsão na busca de novos supercondutores com temperaturas críticas mais elevadas e esta busca foi, em geral, empírica. O maior esforço neste sentido ocorreu nas décadas de 1950 e 1960. Os esforços para encontrar materiais de alta temperatura crítica foram tantos e tão poucos os avanços, que muitos laboratórios de supercondutividade foram desativados. De 1954 a 1973, o aumento na temperatura crítica foi de apenas 5 K (de 18,1 K para o composto Nb_3Sn a 23,2 K para o composto Nb_3Ge). O recorde em T_c estabelecido pelo Nb_3Ge ainda estava muito distante da temperatura de ebulição de um líquido refrigerante razoavelmente barato, como o ar líquido ou o nitrogênio líquido (77 K). A necessidade de se utilizar líquidos criogênicos caros como hidrogênio líquido ou hélio líquido para resfriar os

materiais até temperaturas abaixo de T_c , fez com que projetos tecnológicos ambiciosos que se valeriam da supercondutividade se tornassem inviáveis. A figura 27 apresenta a evolução com o tempo, da temperatura crítica de diversos supercondutores.

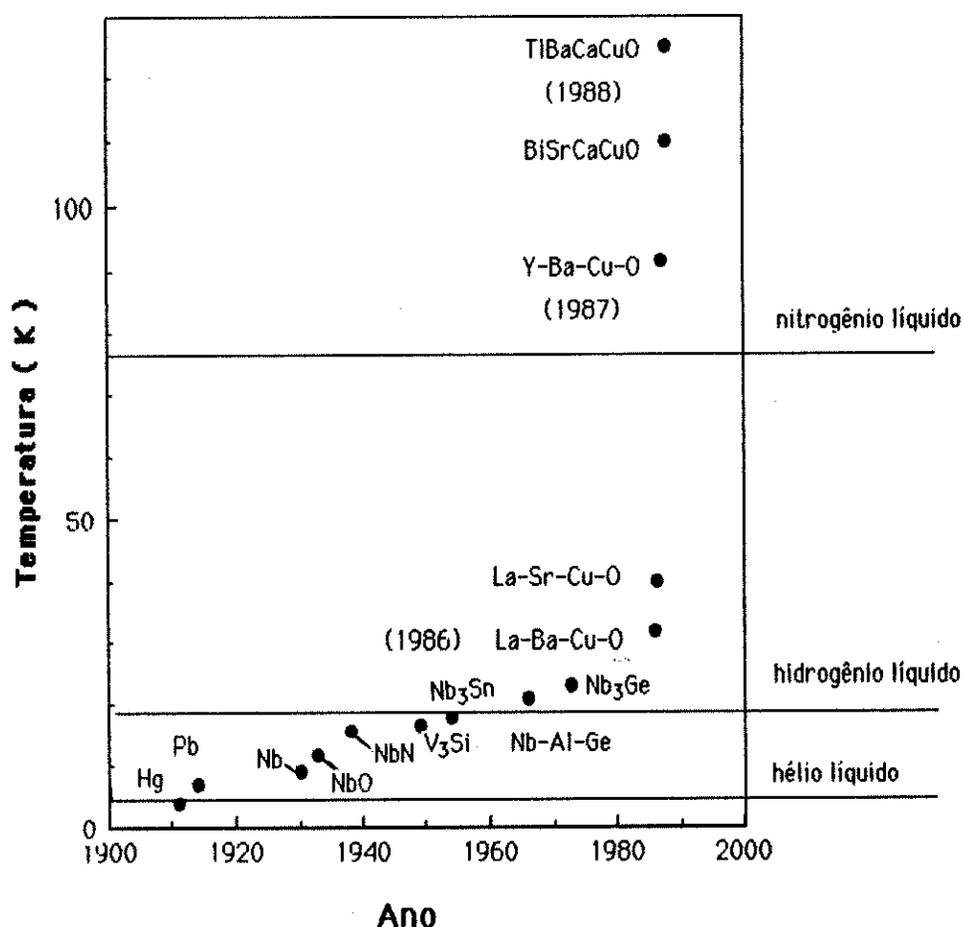


Figura 27: Temperatura crítica de diversos supercondutores em função do ano em que foram determinadas. A temperatura de ebulição do hélio, hidrogênio e nitrogênio, usados como líquidos refrigerantes, são indicadas como referência.

A descoberta de supercondutividade em óxidos metálicos com T_c acima de 30 K ocorreu no início de 1986. Dois pesquisadores (J. G. Bednorz e K. A. Müller), do laboratório da IBM em Zurique, publicaram um artigo intitulado "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System" ⁶⁸ no qual apresentavam dados de transição resistiva bem larga, entre 13 K e 32 K, neste sistema. Segundo os autores, os resultados de difração de raios-x indicavam a existência de três fases distintas. A composição química da fase supercondutora e sua estrutura cristalina ainda não haviam sido determinadas.

Em novembro de 1986 pesquisadores da Universidade de Tóquio confirmaram os resultados obtidos por Müller e Bednorz ^{69, 70}. Nestes artigos, junto com a transição resistiva, os autores apresentavam também medidas de susceptibilidade magnética, demonstrando a transição diamagnética associada com a exclusão do campo do interior do material. Além disso, a largura da transição foi estreitada para a faixa entre 22 K e 32 K e apresentavam progressos na caracterização da fase supercondutora, cuja estrutura é do tipo K_2NiF_4 (perovskita) *. Na primeira semana de dezembro de 1986 um dos autores destes artigos apresentou uma comunicação no encontro anual da Materials Research Society, em Boston. A partir daí despertou-se grande interesse pelo assunto por parte de pesquisadores de todo o mundo. Entre o final de 1986 e o início de 1987, a substituição de bário por estrôncio produziu um material com temperatura crítica em torno de 40 K ^{71,72}. Em março de 1987 foi anunciada a primeira determinação de T_c acima da temperatura do nitrogênio líquido. Uma amostra pertencente ao sistema Y-Ba-Cu-O apresentava transição entre 90 e 95 K ⁷³. A composição da fase responsável pela supercondutividade neste sistema foi

* Compostos com estrutura perovskita têm fórmula ABO_3 , onde A é um cátion relativamente grande no centro da cela unitária cúbica e B é um cátion menor ocupando os vértices, enquanto os íons O^{2-} ocupam as faces da cela unitária. No K_2NiF_4 3 celas unitárias tipo perovskita encontram-se sobrepostas na direção C.

determinada como sendo $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com estrutura tipo perovskita ^{74,75}.

Durante o ano de 1988 sistemas contendo Bi-Sr-Ca-Cu-O ^{76,77} e Tl-Ba-Ca-Cu-O ^{78,79} apresentaram T_c igual a 110 K e 125 K, respectivamente.

As razões pelas quais esses materiais despertaram tanto interesse não são apenas tecnológicas. Os mecanismos que dão origem à supercondutividade nesses novos materiais são provavelmente diferentes dos conhecidos anteriormente. Compreender e explicar qual é o princípio da supercondutividade nesses óxidos representa um novo desafio científico ⁶³.

O Prêmio Nobel de Física de 1987 foi concedido a Müller e Bednorz, que iniciaram esta corrida em busca da supercondutividade de alta temperatura.

II.1.2 Métodos de preparação de supercondutores cerâmicos

Amostras policristalinas de óxidos supercondutores com pureza suficiente para exibir estado de resistividade nula não são difíceis de serem preparadas. Entretanto, as propriedades desses óxidos são muito sensíveis ao método de preparação e tratamento térmico das amostras. A obtenção de amostras apresentando pequenas concentrações de fases não supercondutoras depende particularmente do controle estequiométrico dos materiais iniciais, da temperatura de calcinação e da temperatura e atmosfera do forno na etapa de sinterização. A relação estequiométrica final entre os diversos cátions metálicos e o teor final de oxigênio na amostra são de fundamental importância para as propriedades supercondutoras do material.

Os principais métodos, descritos na literatura, para a obtenção dos óxidos supercondutores são:

- 1) reação no estado sólido (método cerâmico)
- 2) obtenção de precursores pelo processo sol-gel

3) obtenção de precursores por coprecipitação

4) obtenção de precursores através de "spray drying"

O método mais utilizado é o da reação no estado sólido. O método consiste em misturar mecanicamente (por moagem) os óxidos (ou carbonatos) dos metais envolvidos, na proporção estequiométrica desejada, prensar a mistura e aquecer em temperaturas da ordem de 1000°C, em atmosfera de oxigênio, por um período em geral não inferior a um dia. Dependendo da granulometria do material de partida, muitas vezes é necessário, após uma primeira calcinação, pulverizar novamente a amostra e repetir o procedimento acima duas ou três vezes, para se obter amostras contendo uma única fase. Além de ser lento, o método não permite um controle do tamanho médio e da distribuição do tamanho de grãos, comprometendo a densidade final do corpo sinterizado.

Nos outros três métodos, é produzido um precursor que deve ser calcinado e sinterizado para a obtenção do óxido esperado.

Existem alguns relatos na literatura de precursores obtidos pelo processo sol-gel através da hidrólise de soluções mistas de alcóxidos metálicos. Entretanto, esta rota mostrou-se inadequada em virtude do custo elevado e dificuldade de obtenção dos alcóxidos de partida. Além disso, alcóxidos de cobre são pouco solúveis em solventes orgânicos e alcóxidos de ítrio (como outros alcóxidos de terras raras) são rapidamente hidrolisados por pequenas quantidades de água, dificultando a obtenção de amostras homogêneas^{80,81}.

A obtenção de géis precursores pela elevação do pH de soluções mistas de sais dos metais envolvidos (nitratos, haletos, percloratos, acetatos) através da adição de bases (hidróxido de amônio, hidróxido de tetrametilamônio)^{78,82} ou pela evaporação do solvente em soluções contendo os cátions metálicos complexados com citrato em meio aquoso contendo etilenoglicol* levou a resultados satisfatórios^{83,84}. Este último método mostrou-se particularmente

* usado como DCCA-Drying Control Chemical Agents. Em processo sol-gel, agente químico para o controle de secagem que permite otimizar a gelificação, envelhecimento e secagem dos géis.

útil no caso de supercondutores da família Bi-Sr-Ca-Cu-O, na qual foram identificadas pelo menos três fases, de composição 2201, 2212 e 2223. Apenas as duas últimas são supercondutores de alta temperatura crítica, com transições a 85 K e 110 K, respectivamente. A preparação de amostras neste sistema pelo método convencional de reação no estado sólido leva invariavelmente à mistura de fases, com predominância da fase 2212. A preparação de amostras puras da fase 2223 foi possível através de processo sol-gel^{85,86}.

A obtenção de precursores por coprecipitação (veja item 11.1.3) em meio aquoso foi relatada por vários autores, utilizando vários agentes precipitantes, tais como oxalato, carbonato, citrato, propionato, soluções fortemente alcalinas de hidróxido de potássio, em diferentes condições de temperatura, pH e mistura de reagentes, com variado grau de sucesso⁸⁷⁻⁹⁷.

Os precursores obtidos por coprecipitação apresentam uma mistura muito mais íntima dos cátions metálicos e em partículas menores (0,5 µm) que as do método convencional (50-100 µm)⁷⁸. Isto faz com que as amostras obtidas pela calcinação e sinterização destes precursores apresentem um grau de homogeneidade muito superior ao das obtidas pelo método convencional, além de um teor muito menor de impurezas e de outras fases cristalinas⁹⁸. Estas características fazem com que amostras preparadas por métodos de precipitação, em geral, apresentem transições resistivas mais estreitas e corrente crítica superior à de amostras preparadas por reação no estado estado sólido. Além disso, os tempos de reação e sinterização são muito menores. Uma desvantagem da coprecipitação é que as condições ideais de coprecipitação variam de sistema para sistema, e devem ser investigadas em cada caso.

Outro método que apresentou bons resultados foi a obtenção de precursores por "spray drying". O método consiste em fazer passar por um forno tubular as gotículas de um aerosol (produzido em um nebulizador) de uma solução aquosa de nitrato dos cátions metálicos na proporção molar desejada, usando oxigênio como gás de arraste^{99, 100,101}.

II.1.3. Coprecipitação

A coprecipitação consiste na precipitação simultânea de dois ou mais íons metálicos em solução, geralmente em meio aquoso. Tem sido amplamente empregada na obtenção de precursores de óxidos metálicos simples ou mistos, principalmente aqueles produzidos para fins catalíticos ¹⁰². Os princípios gerais que norteiam a coprecipitação foram descritos por Courty ¹⁰³. A supersaturação da solução necessária para a formação do coprecipitado pode ser obtida :

fisicamente: pela variação da temperatura da solução ou pela evaporação do solvente.

quimicamente: pela adição de compostos que diminuem a solubilidade (íon comum, modificações do pH, etc.) ou pela mistura de soluções formando sais insolúveis, que precipitam .

Os coprecipitados obtidos podem diferir em termos de sua morfologia, textura e características estruturais, situando-se entre dois casos extremos: o de precipitados cristalinos e o de precipitados amorfos (geis).

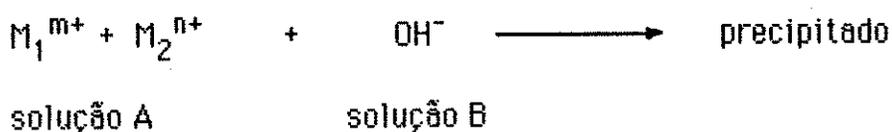
Os coprecipitados cristalinos apresentam geralmente uma estequiometria rígida. A obtenção de soluções sólidas de composição variável não é comum; para a sua formação, é necessário que os íons metálicos envolvidos na coprecipitação apresentem uma similaridade química e os seus compostos cristalinos sejam isomorfos.

Em geral, os coprecipitados amorfos são de composição flexível e podem ser também instáveis ou metaestáveis nas condições de preparação. Desta forma, podem se transformar, passando de uma estrutura inicialmente amorfa para uma estrutura cristalina.

A morfologia, textura, homogeneidade e estrutura de um coprecipitado dependem de muitos parâmetros. Dentre eles, um dos mais importantes é a supersaturação, a qual influi nas etapas de nucleação e crescimento das partículas.

partículas. São também importantes o tamanho, a estrutura e o hábito das partículas. No caso da coprecipitação obtida pela mistura de soluções que reagem entre si formando um precipitado, que é o nosso caso, as variáveis que influenciam diretamente na supersaturação são a concentração dos reagentes, a relação molar dos cátions metálicos, o pH e a temperatura. O controle e mudanças dessas variáveis estão intimamente relacionados com o procedimento experimental adotado na coprecipitação. Na figura 28 estão esquematizados os vários procedimentos práticos que podem ser utilizados e os respectivos parâmetros que permanecem fixos e variáveis durante o ensaio de coprecipitação ¹⁰⁴.

Um tipo de procedimento que pode ser utilizado para a coprecipitação de íons metálicos por adição de uma base segue a reação :



onde a solução A contém dois (ou mais) íons metálicos M_1^{m+} e M_2^{n+} e a solução B é composta de uma base.

Se a curva de neutralização da solução de íons metálicos apresentar pontos de inflexão em valores de pH muito diferentes, a utilização deste procedimento experimental implicaria na variação do pH durante o processo e, conseqüentemente, resulta uma precipitação seletiva e não uma coprecipitação. Desta forma, seria obtido um precipitado heterogêneo devido à variação do pH, além da dos outros parâmetros (tempo de residência e concentração), que podem também influenciar nas características do precipitado formado. A este tipo de procedimento chamamos de procedimento A.

No procedimento B é possível se efetuar uma coprecipitação, operando o reator num valor constante de pH, no qual obtém-se a precipitação simultânea de todos os íons metálicos presentes. Os inconvenientes deste procedimento são os parâmetros variáveis concentração e tempo de residência, os quais podem

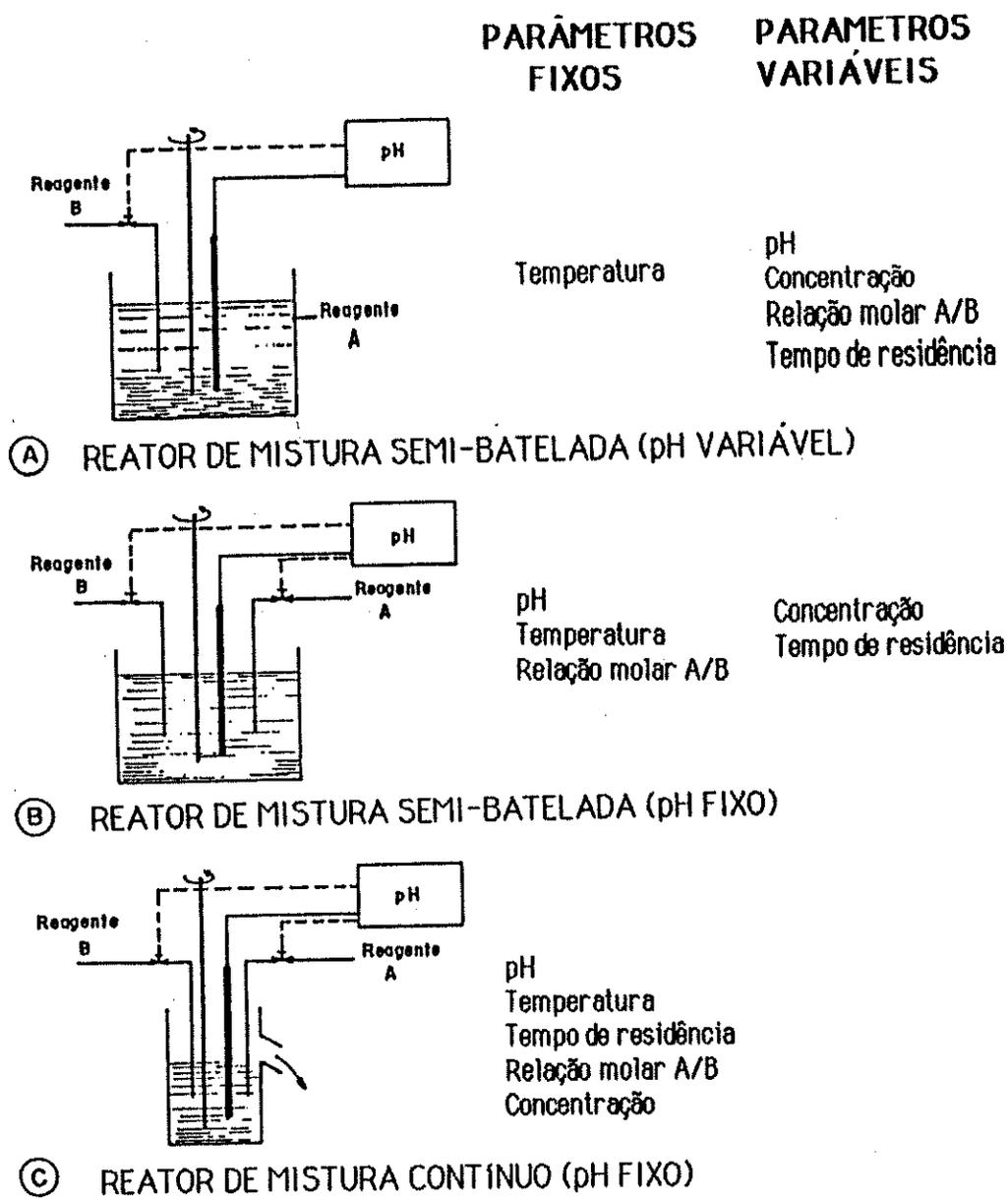


Figura 28: Tipos de reatores usados em coprecipitação ¹⁰³

promover diferenças estruturais entre os coprecipitados obtidos no início e fim da operação, principalmente devido ao envelhecimento do precipitado em contato com a solução-mãe.

Os procedimentos A e B são os mais indicados para produzir precipitados cristalinos hidratados. Em geral, são realizados a baixa concentração dos íons e a alta temperatura.

O procedimento C é o mais satisfatório, pois fornece condições mais controladas, operando sob condições de estado estacionário. Os parâmetros tempo de residência, concentração, pH e temperatura são mantidos constantes durante toda a operação, permitindo uma produção contínua e melhor controle do envelhecimento do precipitado na solução-mãe, produzindo um coprecipitado mais homogêneo, uma vez que a proporção dos componentes nas partículas e na solução não variam do início até o final da operação. É usado para a produção de precipitados amorfos ou pobremente cristalinos.

II.1.4. O sistema La-Ba-Cu-O

Foram relatadas na literatura duas famílias distintas de compostos que se tornam supercondutores no sistema La-Ba-Cu-O e cujas fórmulas gerais podem ser escritas como $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ e $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14-\lambda}$.

O composto La_2CuO_4 , membro da primeira família em que $x=0$, apresenta baixa resistividade ($\approx 1 \text{ Ohm cm}$) à temperatura ambiente, mas a resistividade aumenta com o abaixamento de temperatura. Suas propriedades elétricas e magnéticas são extremamente dependentes da estequiometria. Amostras com excesso de oxigênio (amostras preparadas em atmosfera pressurizada de oxigênio) ou deficiência de lantânio, apresentam transição para o estado supercondutor, com T_c em torno de 40 K ¹⁰⁵. Quando lantânio é parcialmente substituído por bário (ou estrôncio), a estrutura ortorrômbica do La_2CuO_4 torna-se tetragonal à temperatura

ambiente para $x > 0,05$ na fórmula $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x(\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$. Estes óxidos apresentam supercondutividade na faixa de 20 K a 40 K, com um valor máximo de T_c em $x = 0,2$ ¹⁰⁶. A fase supercondutora nas amostras de Bednorz e Müller pertence a esta família de compostos. Os compostos de fórmula geral $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ foram estudados por Rao e colaboradores¹⁰⁷. Estes compostos são uma versão dopada da fase não supercondutora $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ ($x = 0$) estudada por Michel e Raveau¹⁰⁸. A temperatura crítica e a largura da transição são extremamente dependentes da estequiometria, tanto com relação ao oxigênio, quanto à razão La/Ba, atingindo um valor máximo para $x \approx 1$ em amostras tratadas em atmosfera de oxigênio a pressões superiores a 3,5 atm, como mostra a figura 29.

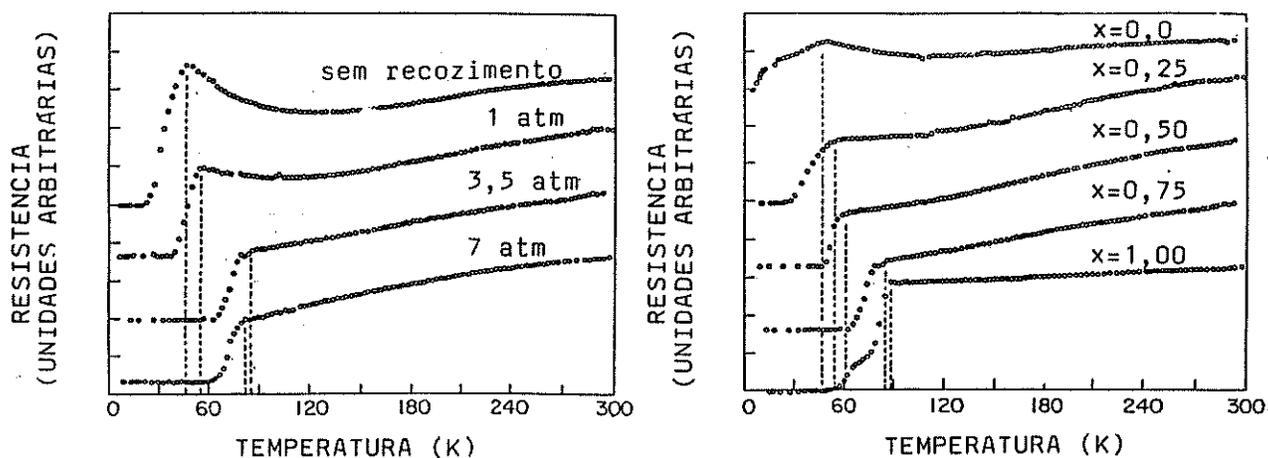


Figura 29: Curvas de resistência versus temperatura de : A) amostras de composição $\text{La}_{2,25}\text{Ba}_{3,75}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ aquecidas a 450°C durante 24 horas em atmosfera de oxigênio a diferentes pressões ; B) amostras de $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ aquecidas a 450°C durante 24 horas em atmosfera de oxigênio de 3,5 atm para diferentes valores de x . As curvas estão deslocadas, na vertical.¹²²

pertencentes aos vértices do diagrama, Y_2O_3 , BaO e CuO e seus respectivos compostos binários Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$, $Y_2Cu_2O_5$, $Ba_3Y_4O_9$ e BaY_2O_4 , existem alguns compostos ternários de estequiometria bem definida, além do composto supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, como $YBa_3Cu_2O_7$ e Y_2BaCuO_5 (um composto verde que frequentemente aparece como impureza na preparação de amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$). Dentre as várias fases identificadas, apenas $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi claramente identificado como um supercondutor de alta temperatura crítica.

A supercondutividade neste composto é particularmente dependente da estequiometria com relação ao oxigênio. Quando $\delta < 0,6$ sua estrutura é ortorrômbica e supercondutora. Quando $\delta > 0,6$ sua estrutura torna-se tetragonal e não-supercondutora.

A estrutura do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é mostrada na figura 31. Possui grupos planares CuO_4 , paralelos ao plano basal da célula unitária, ligados não apenas como lâminas no plano ab , mas também como cadeias $O-Cu-O$ paralelas ao eixo b . Existem dois conjuntos distintos de átomos de cobre. Em um deles, (Cu_2 , na figura 31a) o cobre é circundado por quatro átomos de oxigênio (O_2 e O_3) localizados nas faces da célula unitária e um quinto (O_4), localizado na aresta, produzindo uma coordenação piramidal quadrada para o cobre. No outro conjunto, o cobre localizado no vértice da célula unitária é circundado por quatro átomos de oxigênio (O_1 e O_4) com o cobre em coordenação planar quadrada. Os átomos de oxigênio formam retângulos conectados pelos vértices, dispostos em cadeias paralelas ao eixo a . Estas cadeias tornam diferentes os parâmetros de rede a e b , sendo portanto, responsáveis pela estrutura ortorrômbica. Na estequiometria $YBa_2Cu_3O_6$ ($\delta=1$) estas cadeias estão ausentes, tornando a estrutura tetragonal. A figura 31c apresenta a fase tetragonal em que há uma ocupação desordenada dos sítios O_1 e O_5 . Se os sítios O_1 forem predominantemente ocupados em relação aos sítios O_5 , a estrutura é ortorrômbica e o material é um supercondutor. Se os sítios

O1 e O5 forem igualmente ocupados, a estrutura é tetragonal.

Um resfriamento rápido de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a partir da temperatura de sinterização ($\approx 950^\circ\text{C}$) provoca perda de oxigênio e a transição ortorrômbica-tetragonal associada ocorre na faixa de $350\text{-}430^\circ\text{C}$, dependendo da pressão de oxigênio ¹¹².

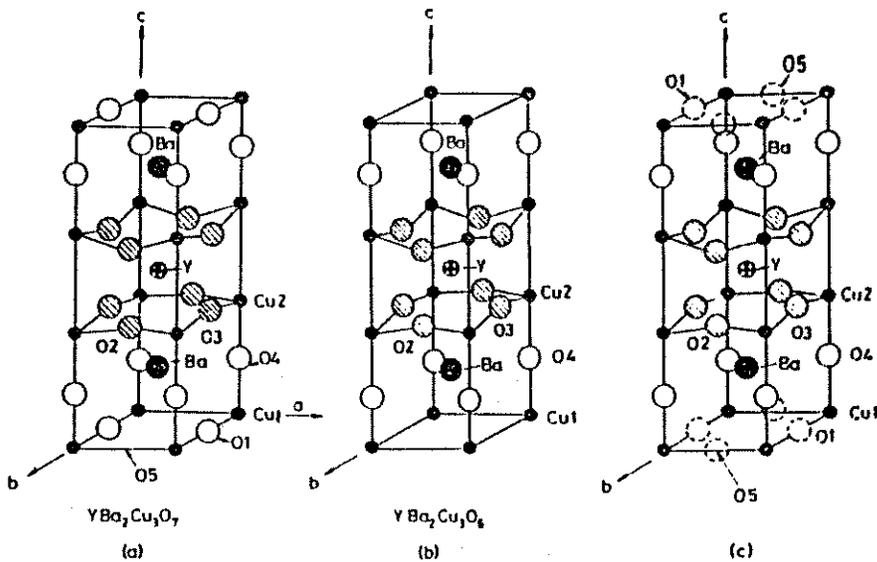


Figura 31: Estruturas cristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: a) estrutura ortorrômbica da fase supercondutora com $\delta = 0,0$; b) estrutura tetragonal da fase não supercondutora com $\delta = 1,0$; c) estrutura da fase tetragonal com ocupação desordenada dos sítios de oxigênio O1 e O5 .

II.1.6. Objetivos

Técnicas de precipitação foram usadas na obtenção de óxidos magnéticos, na primeira parte deste trabalho. A experiência assim obtida foi aplicada a esta nova classe de materiais, os óxidos supercondutores.

O objetivo deste trabalho é a investigação do método de coprecipitação na obtenção de óxidos mistos supercondutores e o efeito de algumas condições de preparação nas propriedades desses materiais.

II.2. Parte experimental e resultados

II.2.1. Materiais e métodos

Materiais

- Óxido de ítrio (III) (99,9%) - Johnson Matthey
- Óxido de lantânio (III) (99,9%) - Aldrich
- Nitrato de bário p.a. - Ecibra
- Nitrato de cobre (II) p. a. - Quimis
- Ácido nítrico p. a. - Merck
- Ácido oxálico p. a. - Ecibra
- Hidróxido de amônio (25% em NH_3) p. a. - Merck

Métodos

Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando-se um difratômetro Phillips, modelo PW-1050/25, acoplado a um gerador da mesma marca (pertencentes ao Instituto Agrônomo de Campinas). A radiação utilizada foi $\text{Cu-K}\alpha$, gerada a 36 kV e 20 mA. As amostras foram expostas à radiação sobre

uma lâmina de vidro escavada e os difratogramas foram registrados com velocidade de 2° min^{-1} no goniômetro e 1 cm min^{-1} no registrador, constante de tempo de 2 segundos e faixa de 1000 cps.

Termogravimetria

A decomposição térmica dos oxalatos obtidos foi acompanhada pelas curvas termogravimétricas (TGA) obtidas em um instrumento Du Pont modelo 910, sob fluxo de ar, com velocidade de aquecimento de 10° C/min .

Fluorescência de raios-X

A concentração dos elementos metálicos nos precipitados foi obtida por fluorescência de raios-X em um instrumento Phillips, modelo PW1410, pertencente ao Instituto de Química da USP-São Paulo. As análises foram feitas em solução aquosa, obtidas pela dissolução dos óxidos em ácido nítrico. O manejo de amostras no estado líquido é grandemente simplificado e um grau de precisão muito maior é alcançado. Diferenças no tamanho e forma de partículas, na compressão das amostras e a falta de homogeneidade na distribuição do material em pastilhas obtidas por prensagem de pós faz com que o erro experimental neste tipo de procedimento seja considerável. Estes erros só podem ser minimizados adicionando-se à amostra um padrão interno. A análise da amostra na forma de solução líquida é preferível, sempre que isto for possível ^{113,114}.

A determinação quantitativa de cada íon metálico foi feita medindo-se a intensidade de radiação correspondente a uma raia característica do elemento em análise. O goniômetro foi fixado na posição 2θ correspondente ao comprimento de onda desta raia, calculado pela equação de Bragg e contou-se os impulsos durante um determinado período de tempo. Em seguida, o goniômetro foi girado para uma região próxima no espectro, fora do pico de difração, para se medir a intensidade da radiação de fundo. A intensidade corrigida do pico (diferença entre o máximo e o fundo, expressa em impulsos por segundo) foi, então, relacionada com a

máximo e o fundo, expressa em impulsos por segundo) foi, então, relacionada com a concentração do elemento através de uma curva de calibração. O cristal analisador utilizado foi o de fluoreto de lítio (distância interplanar igual a 2,014Å)

Existe um potencial mínimo crítico que deve ser aplicado ao tubo de raios-x de tal forma a produzir uma radiação excitante, λ_0 , cujo comprimento de onda mínimo tem de ser igual ou inferior ao comprimento de onda da aresta de absorção do alvo. Este potencial é calculado através da relação ⁸⁷:

$$V = \frac{hc}{e\lambda_0} = \frac{12\,400}{\lambda_0(\text{em } \text{Å})}$$

onde

V - voltagem do tubo de raios-x, em volts

e - carga do elétron

h - constante de Planck

c - velocidade da luz

Para os elementos analisados neste trabalho esta equação fornece os seguintes valores:

elemento	limiar de absorção K (Å)	potencial mínimo de excitação (kV)
cobre	1,543	8,036
bário	0,385	32,207
lantânio	0,371	33,423
ítrio	0,829	14,957

Como o bário apresenta uma difração de 4ª ordem para a raia $K\alpha$ em um ângulo 2θ coincidente com a absorção para o cobre, as determinações deste elemento foram feitas aplicando-se ao alvo da fonte um potencial de 30 kV, inferior ao limiar do bário. Para os demais elementos, foi utilizado um potencial de 50 kV.

Medidas de resistividade

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram feitas pelo método das quatro pontas, no laboratório de magnetismo do Instituto de Física da UNICAMP. Este método consiste em aplicar sobre a superfície da amostra quatro contatos elétricos alinhados, com espaçamentos conhecidos. Faz-se passar uma corrente elétrica constante através dos dois contatos externos e a diferença de potencial existente entre os dois contatos internos é determinada ¹¹⁵ (figura 33). As medidas foram feitas utilizando-se uma fonte de corrente Keithley 227 e um nanovoltímetro digital Keithley 180. O resfriamento das amostras foi feito em um criostato refrigerado a hélio líquido e a temperatura da amostra foi medida através de um termopar Au-0,07% Fe-cromel usando gelo fundente como referência. As curvas de potencial versus temperatura foram registradas em um registrador X-Y Phillips modelo PM 8132. Os contatos elétricos foram feitos através de soldagem de fios de cobre em filmes de paládio depositados em quatro pontos sobre as amostras. Densidades de corrente da ordem de $0,05 \text{ A cm}^{-2}$ foram empregadas em todos os experimentos. Os corpos de prova utilizados nas medidas de resistividade possuíam, aproximadamente, as seguintes dimensões: 1,5 cm de comprimento, 0,3 cm de largura e 0,2 cm de espessura.

A coordenada de potencial elétrico pode ser transformada em resistividade através da relação

$$\rho = VA / IS$$

onde

V - diferença de potencial; A - área da seção transversal da amostra;
I - corrente; S - espaçamento entre os contatos elétricos;

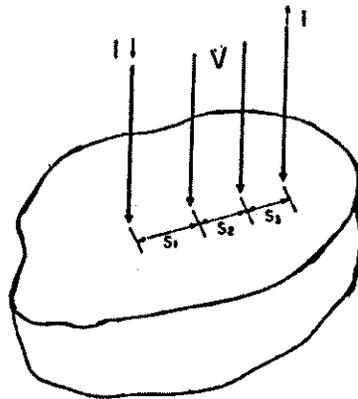


Figura 32: Arranjo experimental das pontas de prova para medida de resistividade pelo método das quatro pontas.

Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros vibracionais na região entre 4000 e 400 cm^{-1} foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 399 B, com a amostra dispersa em Nujol, utilizando-se janela de Csl.

Microscopia eletrônica de varredura

A microestrutura das pastilhas sinterizadas foi observada através de micrografias eletrônicas de varredura obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo T 300. Um fragmento da pastilha sinterizada, obtido por fratura, foi fixado em um suporte cilíndrico de latão, xanfrado, de 1 cm de diâmetro e 1 cm de altura. O fragmento da amostra foi fixado no suporte com cola condutora (prata). A superfície do material foi recoberta com ouro, por evaporação.

A homogeneidade química das amostras foi observada através da imagem de elétrons retroespalhados com contraste de composição (BEI-back-scattered electron imaging). Esta técnica está baseada no fato de que o coeficiente

de elétrons retroespalhados, η , que é a relação entre o número de elétrons retroespalhados e o número de elétrons incidentes, depende do número atômico (Z) dos átomos espalhadores presentes na amostra através da relação

$$\eta = -0,0254 + 0,016 Z - 1,86 \times 10^{-4} Z^2 + 8,3 \times 10^{-7} Z^3 .$$

Desta forma, se em uma região da amostra existe uma concentração maior de átomos mais pesados, esta região aparecerá mais escura na imagem. A definição da imagem formada por elétrons retroespalhados é inferior à formada por elétrons secundários. Os elétrons retroespalhados saem de uma região mais profunda da amostra, e o volume de interação aumenta com a profundidade. Como o volume de interação é maior, a resolução obtida numa imagem de elétrons retroespalhados é inferior.

O filme fotográfico utilizado foi o FUJI Neopan SS120, preto e branco, ASA 100, com 10 posições. A revelação dos negativos e cópias foram feitas segundo as informações dos fabricantes dos filmes e papéis.

II.2.2. O sistema La-Ba-Cu-O

II.2.2.1. Preparação das amostras

As amostras dos óxidos de La-Ba-Cu foram preparadas por calcinação de precursores obtidos por coprecipitação dos cátions metálicos com oxalato. Uma solução estoque contendo os nitratos de La^{3+} , Cu^{2+} e Ba^{2+} foi preparada pela dissolução de 36,45 g de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($13,90 \times 10^{-2}$ mol de Ba^{2+}) e 50,55 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($20,90 \times 10^{-2}$ mol de Cu^{2+}) em um balão volumétrico de 2000 ml contendo aproximadamente 1 litro de água destilada. Separadamente, 11,35 g de

La_2O_3 ($6,95 \times 10^{-2}$ mol de La^{3+}) foram dissolvidos em 50 ml de ácido nítrico 4,5N e a solução resultante foi adicionada ao balão volumétrico e o volume completado para 2000 ml, formando uma solução onde a relação La:Ba:Cu era de 1:2:3. Em cada ensaio 400 ml desta solução eram utilizados, o que produziria 10 g de amostra de $\text{La}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6\text{O}_{14}$ no caso de se obter precipitação completa.

A solução estoque de oxalato de amônio foi preparada dissolvendo-se 57,0 g de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) no caso de concentração estequiométrica de oxalato ou 114,0 g no caso do dobro da concentração estequiométrica em água destilada. Esta solução tinha seu pH ajustado com hidróxido de amônio e o volume completado para 2000 ml. Em cada ensaio, conforme o caso, utilizou-se 400 ml de uma ou outra das duas soluções.

Em todos os casos a precipitação foi feita adicionando-se uma das soluções reagentes, gota a gota, sobre o volume total da outra, sob vigorosa agitação, em um reator do tipo A, figura 26. O pH do meio reagente foi monitorado constantemente através de um pHmetro e mantido constante pela adição de hidróxido de amônio.

Terminada a precipitação, o precipitado era filtrado e lavado três vezes com 200 ml de água destilada à temperatura de aproximadamente 5° C. A seguir o precipitado era seco em estufa, a 120° C, durante 24 horas e armazenado em frascos de vidro.

Foram preparadas 6 amostras, combinando-se as seguintes condições de precipitação:

A) Ordem de adição dos reagentes

A1: solução de oxalato sobre a solução dos nitratos metálicos

A2: solução dos nitratos metálicos sobre a solução de oxalato

B) pH do meio reagente

B1: pH=2

B2: pH=3

C) concentração da solução de oxalato

C1: concentração estequiométrica

C2: Dobro da concentração estequiométrica

D) Temperatura do meio reagente

D1: 25°C

D2: 80°C

A tabela 9 ilustra o número das amostras com as respectivas condições de preparação:

Tabela 9

Condições de preparação das amostras numeradas de 1 a 8

		A1		A2	
		B1	B2	B1	B2
C1	D1	1			7
	D2		3	5	
C2	D1		4	6	
	D2	2			8

A calcinação das amostras de oxalatos foi feita em mufla, nas seguintes condições de temperatura e tempo de aquecimento:

350°C 1 hora

520°C 1 hora

940°C 4 horas

estas temperaturas foram escolhidas com base no resultado da análise termogravimétrica, conforme será mostrado no ítem II.2.2.3 A.

II.2.2.2. Caracterização dos precipitados

II.2.2.2.1. Difração de raios-x

Os difratogramas de raios-x dos oxalatos (figura 34A e 34B) indicam, de maneira geral, que os precipitados obtidos são pouco cristalinos. Apenas a amostra número 6 não apresenta nenhum pico de difração. O pico em $2\theta=22,8^\circ$, presente em quase todos os difratogramas e muito intenso na amostra número 3, corresponde ao pico de maior intensidade no difratograma do $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 1$). É de se notar que a intensidade deste pico nas diversas amostras não mostra nenhuma correlação com a estequiometria dos precipitados (veja item II.2.2.2.2).

II.2.2.2.2. Determinação das concentrações relativas La:Ba:Cu - Fluorescência de raios-x.

Para a determinação da relação La:Ba:Cu nos precipitados, 0,3 g de cada amostra de oxalato foi calcinada a 900°C e o produto dissolvido em 3 ml de ácido nítrico 3 N, completando-se o volume a 10 ml em balão volumétrico.

Foram preparadas soluções de concentrações conhecidas de La^{3+} , Ba^{2+} e Cu^{2+} , a partir dos respectivos nitratos, para se obter uma curva de calibração. Para minimizar os possíveis efeitos de matriz, cada solução padrão continha os cátions metálicos na proporção 1:2:3. As curvas de calibração obtidas encontram-se representadas na figura 34. Os ângulos 2θ (no goniômetro) utilizados para a medida de cada um dos cátions metálicos foram, respectivamente:

45,04° para o cobre (correspondente à raia $K\alpha$, 1ª ordem)	($\lambda=1,543 \text{ \AA}$)
22,04° para o bário (correspondente à raia $K\alpha$, 2ª ordem)	($\lambda=0,385 \text{ \AA}$)
21,23° para o lantânio (correspondente à raia $K\alpha$, 2ª ordem)	($\lambda=0,371 \text{ \AA}$)

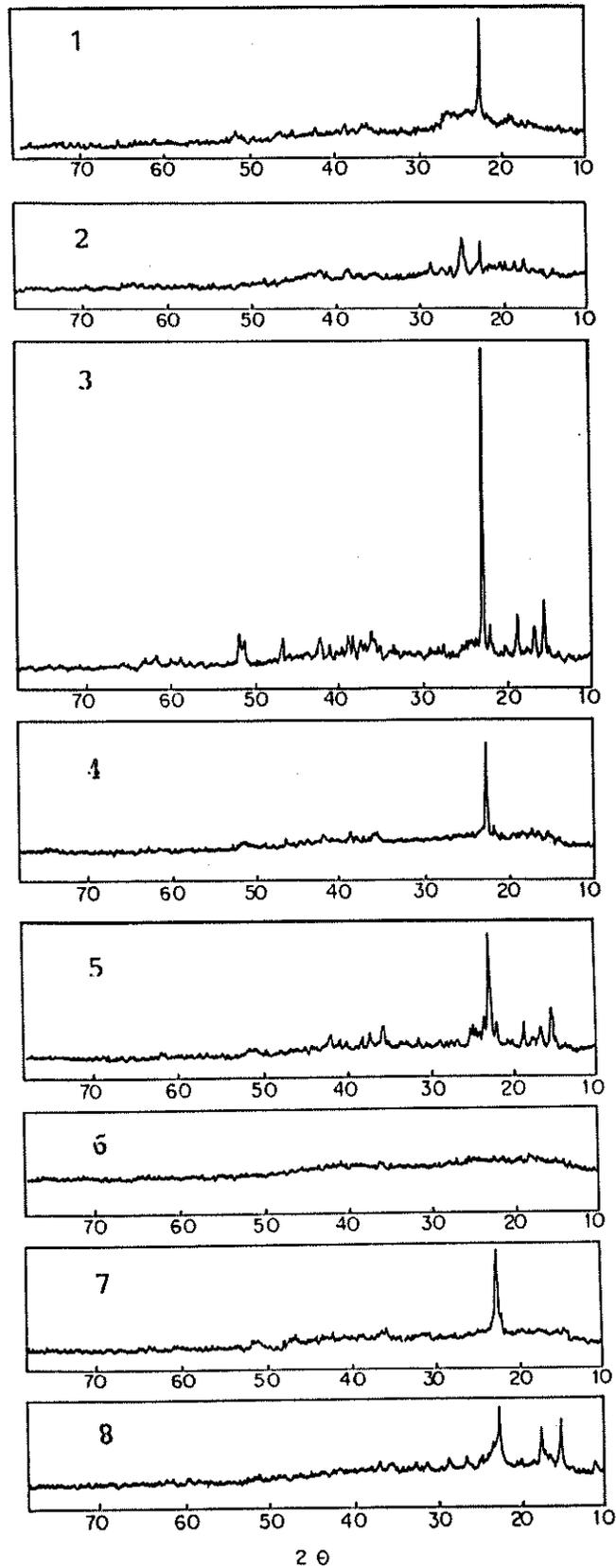


Figura 33: Difratoigramas de raios-x dos oxalatos obtidos (amostras 1 a 8).

No caso do bário e do lantânio, a utilização de radiação de segunda ordem, embora de intensidade menor que a de primeira ordem, deveu-se à excessiva proximidade do ângulo 2θ para as radiações de primeira ordem para estes elementos ($2\theta=10,97^\circ$ para o bário e $10,57^\circ$ para o lantânio)¹¹⁶.

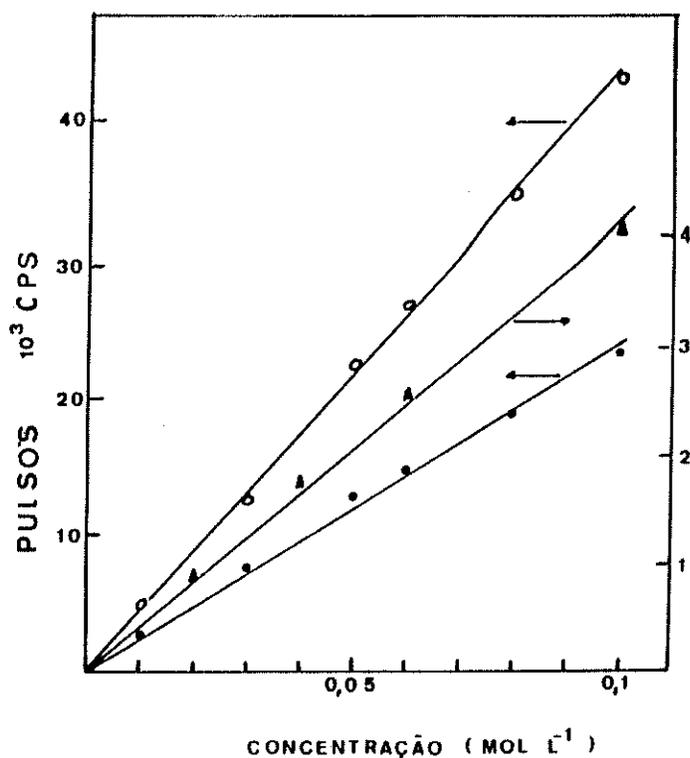


Figura 34: Curvas de calibração de bário , lantânio e cobre nos experimentos de fluorescência de raios-x (• La ; ◦ Ba ; ▲ Cu).

A tabela 10 apresenta os resultados obtidos, com a percentagem de precipitação de cada cátion metálico e a relação La:Ba:Cu para cada amostra. A intensidade de radiação tabelada é uma média de 5 medidas, para uma mesma amostra. O erro máximo, no teor de cada elemento no precipitado, considerando o menor e o maior valor medido para a intensidade de radiação, em cada amostra, foi de 2% .

Tabela 10

Dados obtidos nos experimentos de fluorescência de raios-X

Nº da amostra	A		B		C		D		E		relação molar	
	massa total de oxalato (g)	massa de oxalato dissolvida em 10 ml (g)	intensidade da radiação fluorescente (cps)		concentração obtida através da curva de calibração (mol/l)		nº de moles no precipitado ($\times 10^2$)		rendimento de precipitação (%)			
			La	Ba	Cu	La	Ba	Cu	La	Ba	Cu	La:Ba:Cu
1	15,13	0,3011	6344	17441	3358	0,026	0,040	0,081	1,31	2,01	4,07	1,0:1,5:3,1
2	10,32	0,3099	8784	31060	548	0,036	0,070	0,013	1,24	2,40	0,45	1,0:1,9:0,4
3	12,04	0,3006	8540	9234	4256	0,035	0,021	0,104	1,39	0,84	4,16	1,0:0,6:3,0
4	15,27	0,3009	6539	16822	3383	0,027	0,039	0,082	1,37	1,93	4,16	1,0:1,4:3,0
5	14,47	0,3006	6932	17624	3356	0,028	0,039	0,082	1,35	1,87	3,95	1,0:1,4:2,9
6	13,27	0,3005	7567	25450	1750	0,031	0,059	0,043	1,37	2,56	1,90	1,0:1,9:1,4
7	14,92	0,3005	6344	18028	3427	0,026	0,041	0,083	1,30	2,04	4,15	1,0:1,6:3,2
8	13,81	0,3003	7076	20306	2716	0,029	0,046	0,066	1,33	2,11	3,04	1,0:1,6:2,3
Nº de moles na solução inicial									1,39	2,78	4,17	

Observação: existe a seguinte relação entre as colunas:

a) $E = 0,025 \frac{A}{B}$

b) Os valores de D foram obtidos de C através da curva de calibração

Com exceção da amostra nº 2, o rendimento da precipitação do La^{3+} foi sempre acima de 90%. Nas amostras 3,4,5 e 6 a precipitação do La^{3+} pode ser considerada completa, o mesmo ocorrendo com o Cu^{2+} nas amostras 1,3,4 e 7. Na amostra nº 2, apenas 11% do Cu^{2+} foi precipitado. Nas condições estudadas, o Ba^{2+} foi o cátion que apresentou menores percentagens de precipitação. Em geral, os valores encontrados estão entre 70 e 80%. Na amostra nº 3 apenas 30% de Ba^{2+} foi precipitado e a única amostra que apresentou resultado acima de 90% foi a de nº 6.

II. 2.2.3. Decomposição térmica dos oxalatos

As transformações térmicas dos precipitados obtidos na coprecipitação foram acompanhadas por análise termogravimétrica e espectrofotometria no infravermelho.

II.2.2.3.1. Análise termogravimétrica

O termograma TGA da amostra número 1 (figura 35) apresenta uma lenta perda de massa, de 3%, entre 30 e 280°C, que pode ser associada à perda de água. Segue-se uma queda abrupta (21%) que se inicia em 290° C e termina em 350° C. Esta perda de massa está associada à decomposição do oxalato de cobre, formando CuO ¹¹⁷. Entre 350° C e 430° C, tem-se um patamar horizontal, seguindo-se outra queda entre 430° C e 550° C, com 11 % de perda de massa. Esta perda de massa pode ser associada à decomposição dos oxalatos de bário e lantânio nos respectivos carbonatos¹¹⁸. Estes resultados concordam com os resultados dos espectros infravermelhos obtidos para uma alíquota da mesma amostra, aquecida em mufla a 370° C e 600° C (item II.2.2.3.2) onde a banda a 1630 cm^{-1} , característica do íon oxalato está completamente ausente no espectro da amostra

aquecida a 600° C. Entre 550° C e 750° C observa-se uma queda, inicialmente suave, com uma mudança de inclinação em 880° C que pode ser atribuída à decomposição do carbonato de lantânio e início da reação de formação da fase supercondutora.

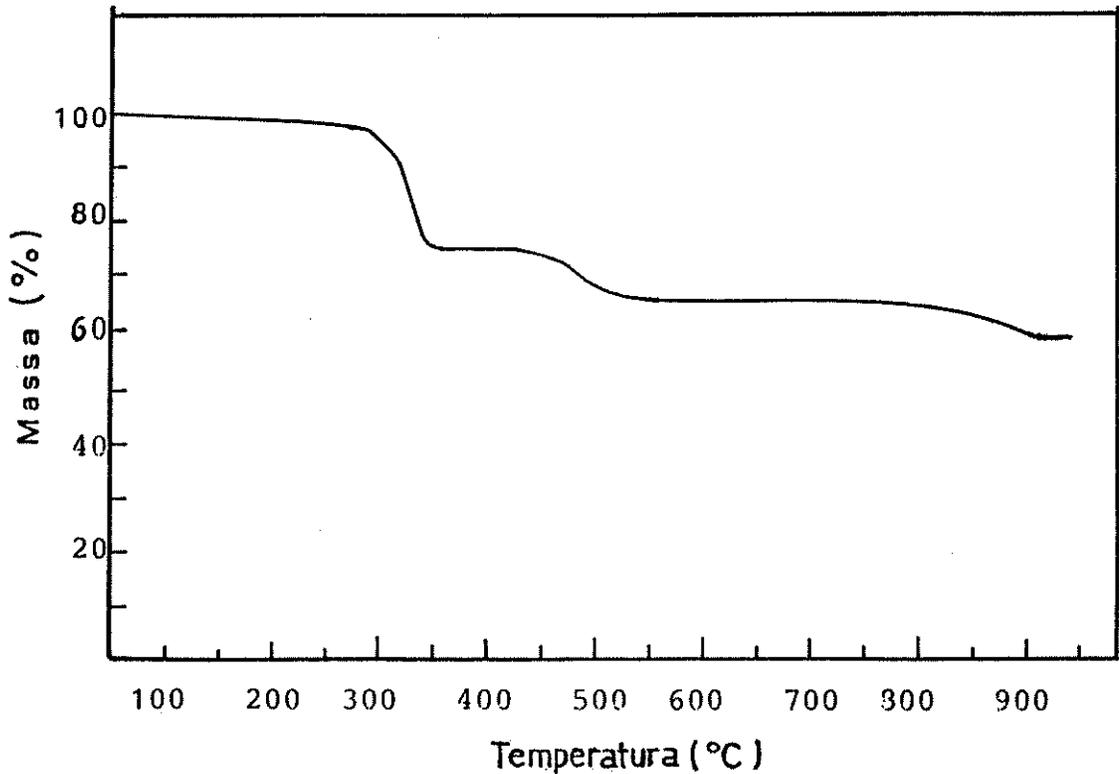


Figura 35: Termograma gravimétrico da amostra nº 1.

II.2.2.3.2. Espectrofotometria no infravermelho

Os espectros infravermelhos obtidos para a amostra nº 1 seca em estufa a 120° C e aquecida a 370 e 600° C (patamares do termograma do item II.2.2.3.1) são apresentados na figura 36.

O espectro da amostra, aquecida a 120° C, apresenta as seguintes características:

- i) Uma banda larga, na região de 3400 cm^{-1} , atribuída a vibrações de estiramento do grupo OH de água de hidratação ou água residual presente na amostra.

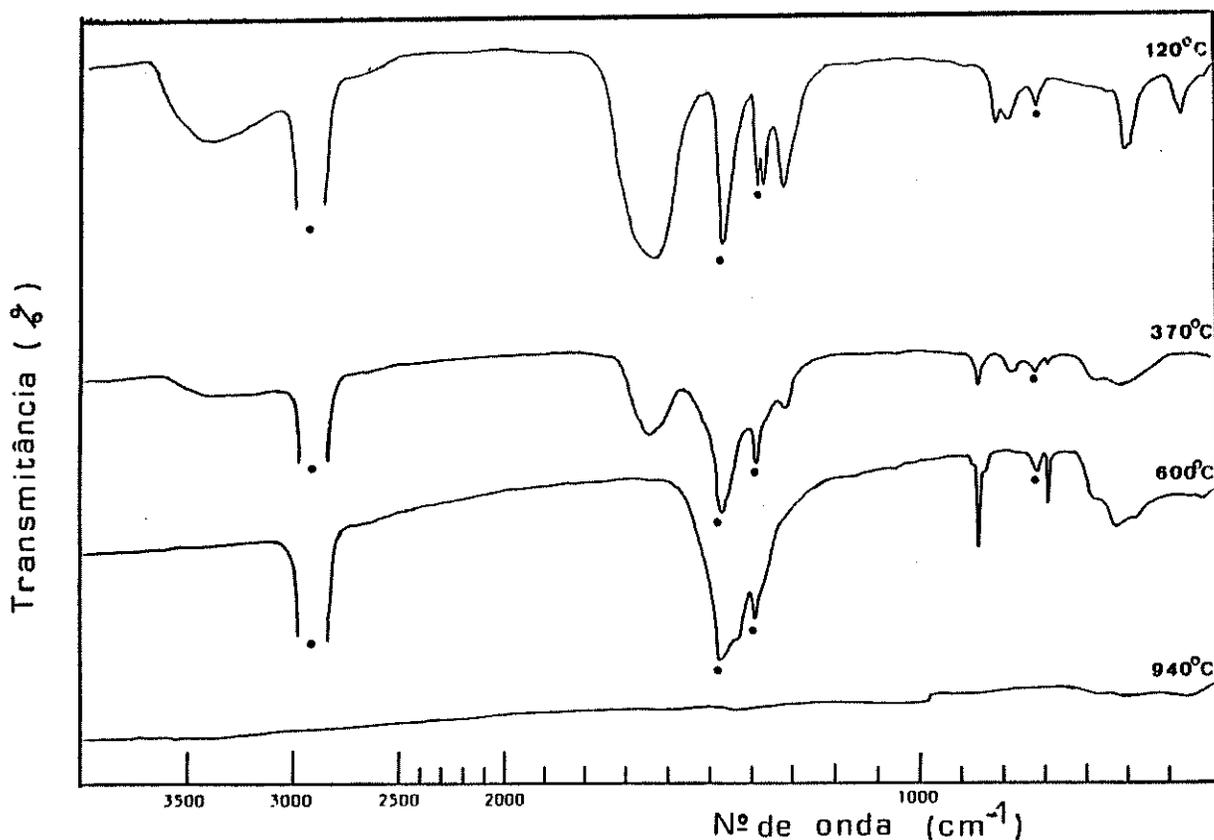


Figura 36: Espectros infravermelhos da amostra nº 1 e dos seus produtos de aquecimento nas temperaturas indicadas, durante 30 minutos, em mufla. Os espectros das amostras aquecidas a 120, 370 e 600 °C foram obtidas em Nujol e da amostra aquecida a 940 °C, em pastilha de Csl. (● Nujol)

- ii) Uma banda larga e intensa, a 1630 cm^{-1} e outras duas, menos intensas, a 1360 e 1320 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico do íon oxalato.¹¹⁹
- iii) Duas bandas na região de 800 cm^{-1} . Oxalatos metálicos apresentam nesta região, bandas de estiramento metal-oxigênio acopladas à deformação do agrupamento (O-C=O). A banda a 820 cm^{-1} é característica do oxalato de cobre e a outra, mais larga, é uma sobreposição das bandas do oxalato de bário (780 cm^{-1}) e lantânio (790 cm^{-1})¹²⁰.

- iv) Dois picos na região de 500 cm^{-1} e uma banda a 380 cm^{-1} , característicos do oxalato de cobre.

Os espectros da amostra aquecida a 370 e 600°C mostram as seguintes transformações térmicas:

- a 370°C :

- i) diminuição de intensidade da banda atribuída ao grupo OH (3400 cm^{-1}) devido à perda parcial de água.
- ii) diminuição de intensidade das bandas atribuídas ao íon oxalato (1630 , 1360 e 1320 cm^{-1}), desaparecimento das bandas a 820 , 510 e 380 cm^{-1} pertencentes ao oxalato de cobre e o aparecimento de uma banda larga abaixo de 600 cm^{-1} atribuída a CuO^{121} mostram que, a esta temperatura, o oxalato de cobre foi completamente transformado em CuO .
- iii) aparecimento de duas bandas, de pouca intensidade, a 860 e 690 cm^{-1} atribuídas ao carbonato de bário, que mostra uma formação incipiente deste composto, nas condições em que a amostra foi aquecida.

- a 600°C :

- i) A esta temperatura as bandas associadas ao íon oxalato estão completamente ausentes.
- ii) aparecimento de uma banda a 1430 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-D do íon carbonato, parcialmente encoberta pela banda a 1460 cm^{-1} , pertencente ao Nujol.
- iii) intensificação das bandas a 860 e 690 cm^{-1} , pertencentes ao carbonato de bário.

iv) aumento na resolução das bandas abaixo de 600 cm^{-1} , devido ao aumento de cristalinidade do CuO , com o aumento de temperatura.

A 950° C , não se observa mais bandas que possam demonstrar a existência de qualquer carbonato ou óxido de lantânio, bário ou cobre. O sólido apresenta então uma absorção intensa, em toda a região do infravermelho, que é atribuída à sua natureza metálica.

II.2.2.4. Caracterização dos óxidos obtidos por calcinação dos oxalatos

Os produtos resultantes da calcinação das amostras de oxalatos, em mufla, a 940° C , durante 24 horas, foram caracterizados por difração de raios-x e medidas de resistividade elétrica.

II.2.2.4.1. Difração de raios-x

Os difratogramas dos produtos de calcinação das amostras dos oxalatos encontram-se representados na figura 37. As amostras que apresentam os difratogramas mais concordantes com o apresentado por Mitzi e colaboradores¹²² como o difratograma da fase única $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ são as de números 1, 4 e 5. Nestas amostras, foram feitas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Nos difratogramas da figura 37, estão assinalados com setas os picos associados a outras fases, que não o $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$. Nos casos em que foi possível identificar estas fases, está assinalado em cada difratograma, a origem dos picos.

No difratograma da amostra nº 2 foi possível identificar BaCO_3 e La_2O_3 ¹²³, no da amostra nº 4 foi encontrado o BaCuO_2 e no da nº 6 o BaCO_3 . O único difratograma que não apresenta evidências da formação da fase $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ é o da amostra nº 2.

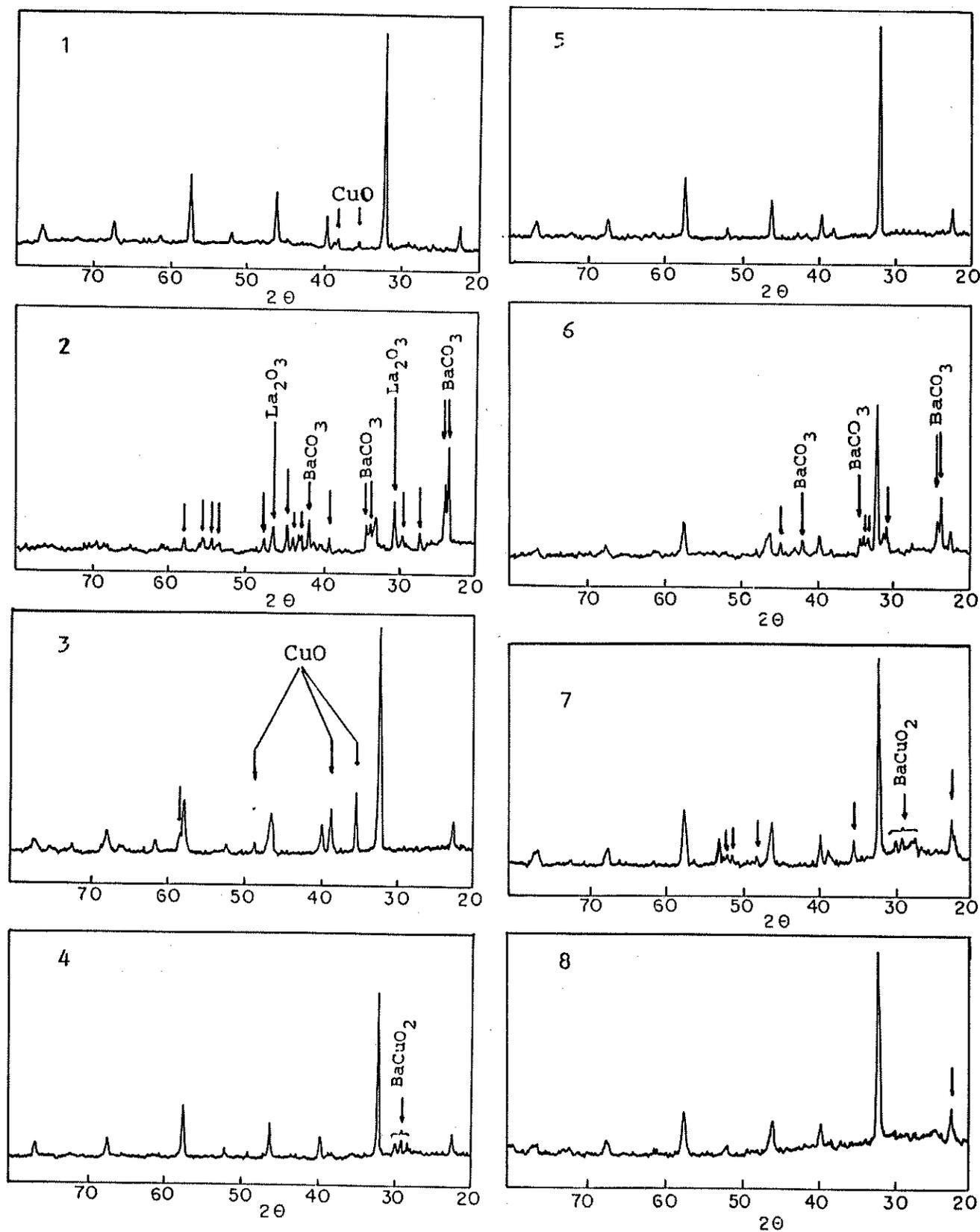


Figura 37: Difractogramas dos produtos de calcinação dos oxalatos, a 940° C , durante 4 horas .

II.2.2.4.2. Medidas de resistividade

As pastilhas para as medidas de resistividade foram preparadas por prensagem uniaxial, a uma pressão de 8 ton/cm^2 , e sinterizadas em forno, a 950°C , sob fluxo de oxigênio, durante 50 horas.

As amostras apresentam um comportamento semelhante (figura 38) : T_c (on set) em torno de 30 K e uma transição muito larga, não chegando a ficar supercondutoras mesmo nas proximidades da temperatura do hélio líquido.

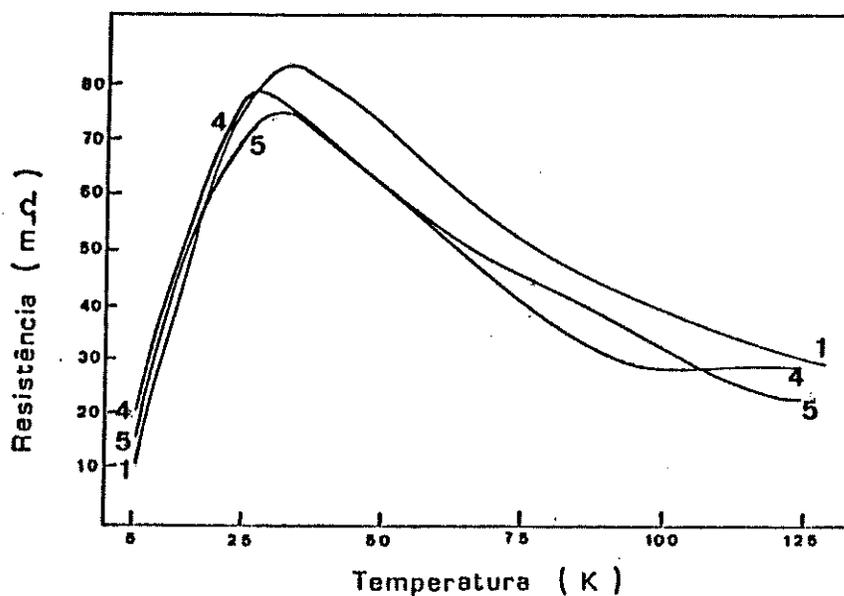


Figura 38: Resistência elétrica, em função da temperatura, das amostras 1, 4 e 5.

II.2.3. O sistema Y-Ba-Cu-O

II.2.3.1. Preparação das amostras

Usando procedimentos semelhantes aos descritos para o sistema La-Ba-Cu-O, foram preparadas amostras do sistema Y-Ba-Cu-O. Foi feita uma modificação importante, com relação ao que foi anteriormente descrito: a mistura dos reagentes foi feita em fluxo, usando-se um reator do tipo C, figura 28. As soluções reagentes foram bombeadas, através de uma bomba peristáltica, até o frasco de reação. O objetivo desta modificação foi obter maior uniformidade nas condições de reação e manter o meio saturado com oxalato, durante toda a precipitação. Neste tipo de reator, o pH, a temperatura, a relação molar entre os reagentes, a concentração e o tempo de residência são parâmetros fixos enquanto que no caso anterior, apenas os três primeiros parâmetros podem ser fixados. Foram preparadas amostras fazendo-se a coprecipitação à temperatura ambiente, a diferentes valores de pH (4, 5 e 6).

A solução estoque contendo os íons Y^{3+} , Ba^{2+} e Cu^{2+} na proporção 1:2:3 foi preparada pela dissolução de 39,2 g de $Ba(NO_3)_2$ (0,150 mol de Ba^{2+}) e 54,35 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ (0,225 mol de Cu^{2+}) em um balão volumétrico de 1000 ml, contendo aproximadamente 600 ml de água destilada. Separadamente, 8,45 g de Y_2O_3 (0,075 mol de Y^{3+}) foram dissolvidos em 50 ml de ácido nítrico 4,5 N e a solução resultante foi adicionada ao balão volumétrico, e o volume completado.

A solução estoque de oxalato de amônio foi preparada pela dissolução de 67,57 g (10% de excesso) de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$) em água destilada. Esta solução foi neutralizada com hidróxido de amônio e o volume completado para 1000 ml.

Na preparação de cada amostra foram utilizados 200 ml de cada solução. Terminada a precipitação, o precipitado foi lavado três vezes com 200 ml de água destilada à temperatura de aproximadamente 5°C e seco em estufa, a 120°C, durante 24 horas e armazenado em frasco de vidro.

A calcinação das amostras foi feita em mufla, à temperatura de 930°C, durante 5 horas, em conformidade com os resultados da análise termogravimétrica e difração de raios-x para a decomposição térmica dos oxalatos (item II.2.3.3.).

II.2.3.2. Caracterização dos precipitados

II.2.3.2.1. Difração de raios-x

Os difratogramas de raios-x dos oxalatos obtidos a pH 4, 5 e 6 são apresentados na figura 39. Os difratogramas das amostras preparadas a pH 4 e 5 apresentam as mesmas linhas de difração. Os picos a $2\theta = 22,3$; $22,8$ e $31,3$ podem ser associados a $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$). O pico a $2\theta = 15,5$ corresponde ao pico mais intenso do oxalato de ítrio hidratado. Os picos adicionais que aparecem no difratograma da amostra preparada a pH 6 também são associados ao oxalato de ítrio hidratado.

Quando comparamos a intensidade dos picos de difração destes difratogramas com os dos difratogramas dos oxalatos de ítrio, bário e cobre, precipitados separadamente, observamos que a relação de intensidade entre picos correspondentes é cerca de 1/4.

Estes resultados mostram que os precipitados obtidos são uma mistura de oxalatos hidratados de cobre e ítrio pouco cristalinos e oxalato de bário hidratado, amorfo.

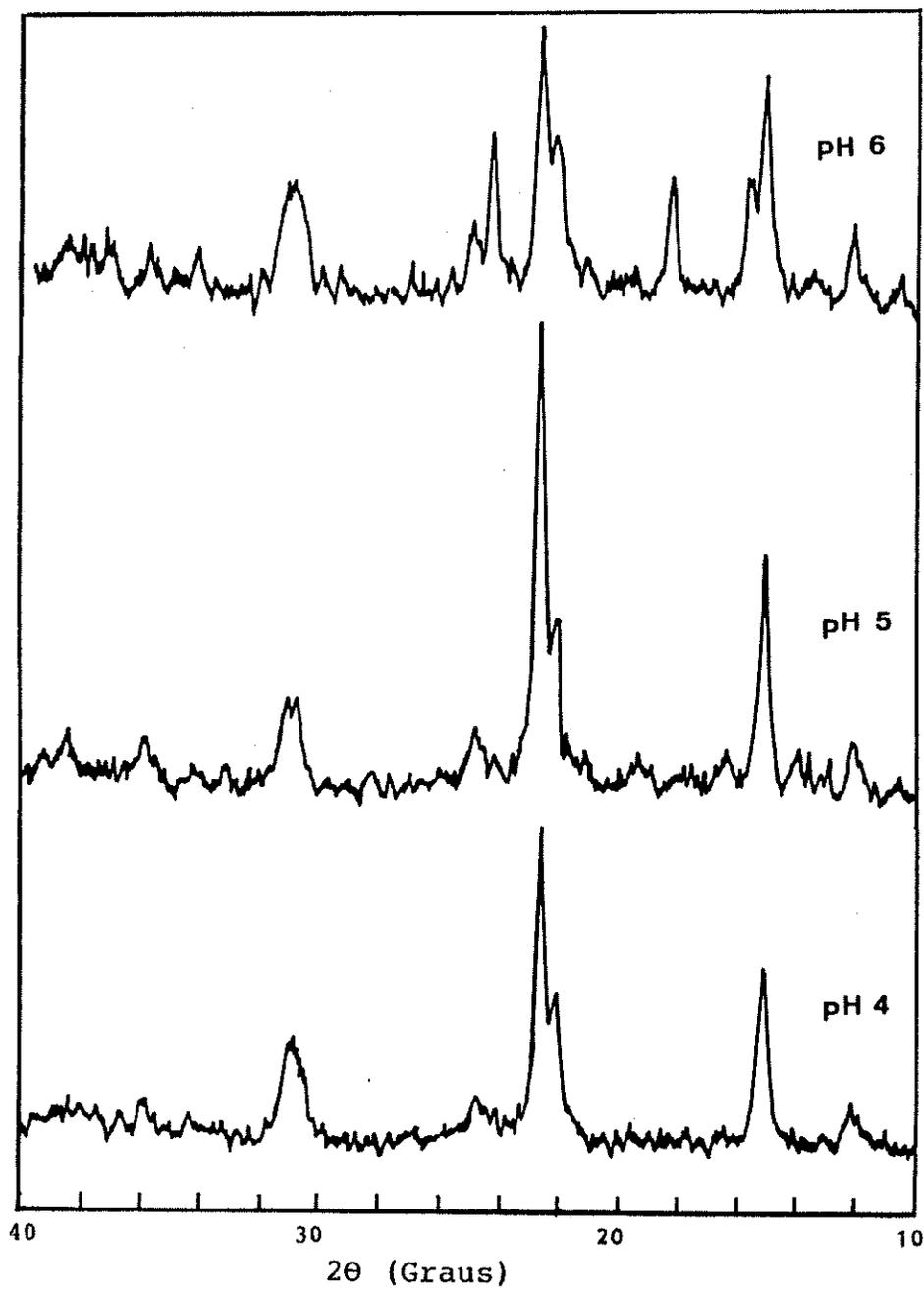


Figura 39: Difratoqramas de raios-x dos oxalatos obtidos a pH 4, 5 e 6 .

II.2.3.2.2. Determinação das concentrações relativas Y:Ba:Cu- fluorescência de raios-x.

A relação Y:Ba:Cu nos precipitados foi determinada de maneira análoga à descrita no item II.2.2.2.2. Cerca de 0,5 g dos óxidos obtidos por calcinação dos oxalatos foi dissolvido em 3 ml de ácido nítrico 3 N e o volume completado para 25 ml em balão volumétrico.

As soluções utilizadas para a obtenção da curva de calibração (figura 40) foi a própria solução estoque de nitratos de ítrio, bário e cobre, e diluições obtidas a partir dela.

Os ângulos 2θ (no goniômetro) utilizados nas medidas de bário e cobre foram os mesmos utilizados anteriormente. As medidas do ítrio foram realizadas em $2\theta=23,75^\circ$ (correspondente à raia $K\alpha$, 1ª ordem - $\lambda=0,829 \text{ \AA}$).

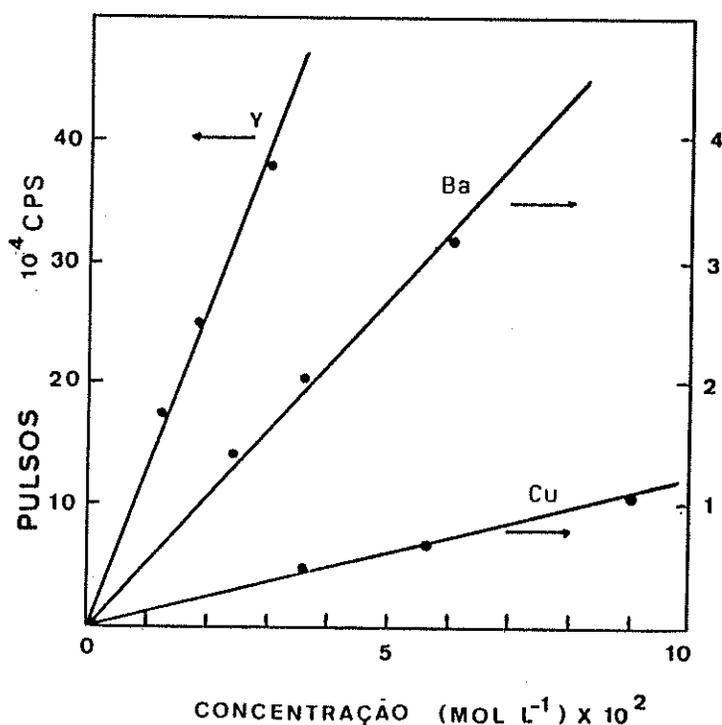


Figura 40: Curvas de calibração de ítrio, bário e cobre, nos experimentos de fluorescência de raios-x.

A tabela 11 apresenta os resultados obtidos. Dentro do erro experimental ($\pm 2\%$ no teor de cada elemento, no precipitado) pode-se dizer que as amostras obtidas a pH 4 e 5 apresentam a estequiometria esperada. O bário, que nas condições experimentais utilizadas para o sistema La-Ba-Cu-O apresentou baixos rendimentos de precipitação, agora apresenta índices próximos a 100%. Para o cobre, a pH 6, houve um decréscimo no rendimento de precipitação com relação a pH 4 e 5.

II.2.3.3. Decomposição térmica dos oxalatos

II.2.3.3.1. Análise termogravimétrica

O termograma TGA da amostra obtida a pH 4 (figura 41) apresenta uma perda de massa de 11% até 270° C, correspondente à perda de água. Entre esta temperatura e 310°C, observa-se uma perda de massa de 20% devido principalmente à decomposição do oxalato de cobre em óxido de cobre (II). A partir de 310°C, inicia-se uma queda suave que prossegue até 370°C (perda de 2% de massa) tornando-se mais abrupta em 380°C, atingindo um patamar horizontal a 500°C que se estende até 650°C. Os difratogramas de raios-x da figura 42A indicam que neste estágio tem-se uma mistura de CuO , BaCO_3 e Y_2O_3 . De 600° C a 770° C, tem-se um aumento de massa de 2% que pode ser atribuído à absorção de oxigênio. A perda de massa que se observa a partir desta temperatura pode ser atribuída ao desprendimento de CO_2 , do carbonato de bário. Um patamar horizontal é finalmente atingido a partir de 900° C.

Tabela 11
Dados obtidos nos experimentos de fluorescência de raios-x

pH de precipitação	A massa total de oxalato (g)	B massa de oxalato dissolvida em 25 ml (g)	C massa de oxigênio obtida por calcinação (g)	D			E			F				
				intensidade da radiação fluorescente (cps) x 10 ⁴			concentração obtida através da curva de calibração (mol/l)			No de moles precipitado (x 10 ²)			rendimento de precipitação (%)	relação Y : Ba : Cu
				Y	Ba	Cu	Y	Ba	Cu	Y	Ba	Cu		
4	17,26	0,5657	0,3127	25,026	2,011	0,675	1,94	3,69	5,66	1,48	2,82	4,32	99 94 96	1,0:1,9:2,9
5	17,33	0,5807	0,3271	25,929	2,109	0,714	2,01	3,87	5,95	1,50	2,88	4,41	100 96 98	1,0:1,9:2,9
6	17,27	0,5326	0,2975	23,865	1,940	0,632	1,85	3,56	5,27	1,50	2,88	4,27	100 96 94	1,0:1,9:2,7
				No de moles na solução inicial			1,50			3,00			4,50	

Observação: existe a seguinte relação entre as colunas:

a) $F = 0,025 E \frac{A}{B}$ b) Os valores de E foram obtidos de D através da curva de calibração

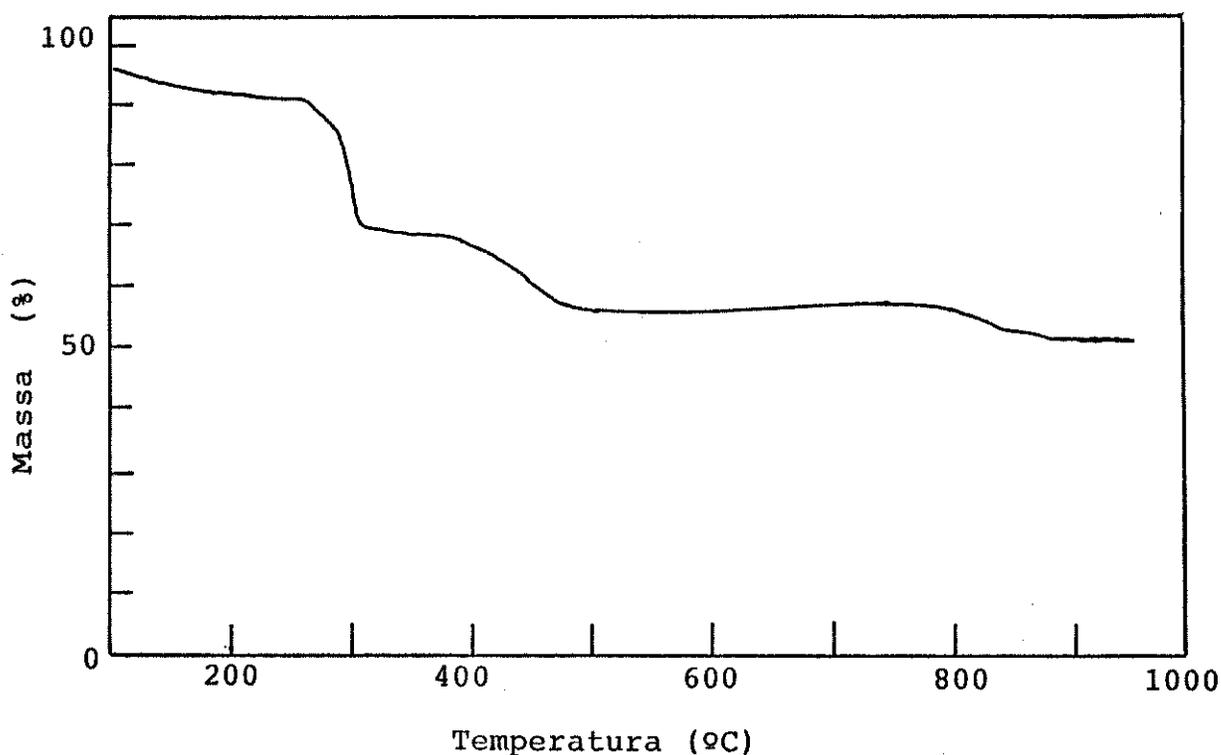


Figura 41: Termograma da análise termogravimétrica do oxalato obtido a pH 4.

11.2.3.3.2. Difração de raios-x

Os difratogramas de raios-x da amostra obtida a pH 4, aquecida a diferentes temperaturas (nos patamares do termograma do item anterior), em mufla, são apresentados na figura 42A e 42B.

O difratograma da amostra tratada a 370° C apresenta linhas de difração que indicam tratar-se de uma mistura de CuO e BaCO_3 . Como os picos que aparecem no difratograma da amostra tratada a 120° C não estão presentes neste difratograma, o ítrio, a esta temperatura, deve estar na forma de carbonato ou

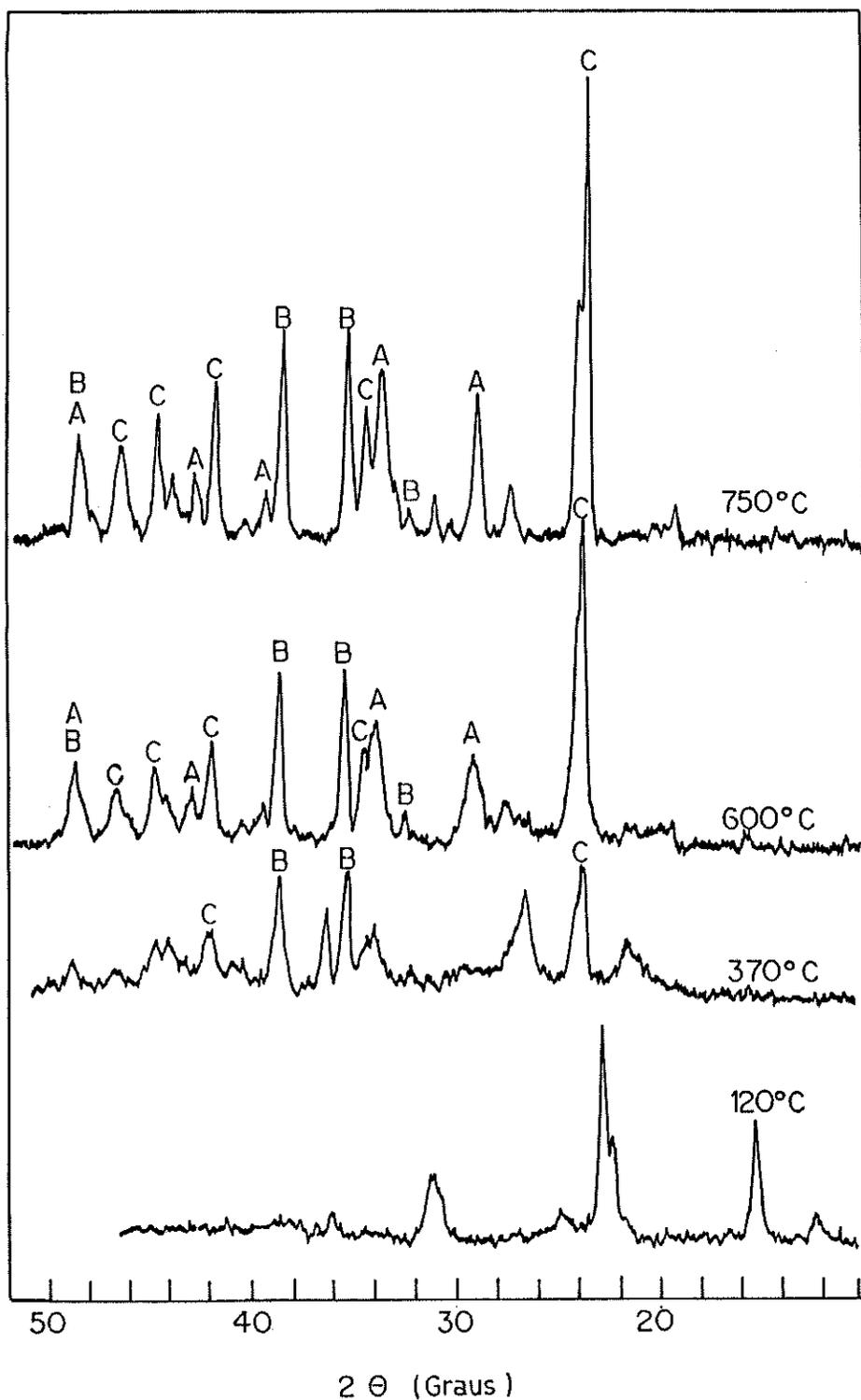


Figura 42A: Difratoogramas de raios-x do oxalato obtido a pH 4 e dos seus produtos, após o aquecimento nas temperaturas indicadas, durante 30 minutos. As letras indicam picos atribuídos a: A) Y_2O_3 ; B) CuO ; C) $BaCO_3$; D) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

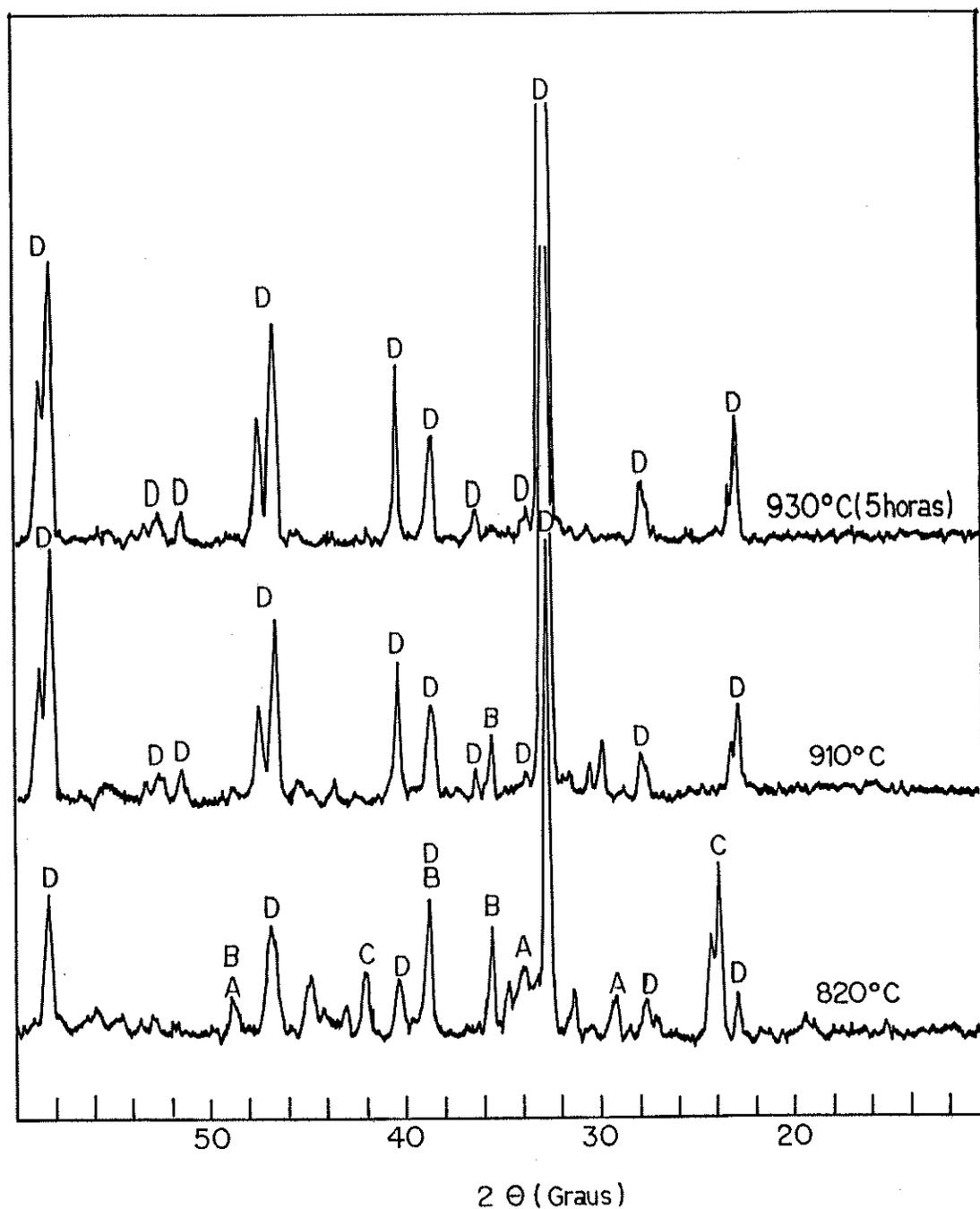


Figura42B: Difratoigramas de raios-x dos produtos de aquecimento do oxalato obtido a pH 4 , nas temperaturas indicadas, durante 30 minutos . As letras indicam picos atribuidos a : A) Y_2O_3 ; B) CuO ; C) BaCO_3 ; D) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$.

oxicarbonato amorfo. Após o tratamento a 600°C, os picos já existentes a 370°C aumentam de intensidade e aparecem picos largos, que podem ser atribuídos a Y_2O_3 . Após o tratamento térmico a 750°C, há apenas um aumento de intensidade e estreitamento das linhas já existentes no difratograma anterior.

A 820°C, observa-se uma diminuição geral de intensidade das linhas observadas anteriormente e o aparecimento de picos relacionados à fase tetragonal $YBa_2Cu_3O_x$ ($6,0 \leq x < 6,5$). A 910°C, observa-se um desdobramento dos picos a $2\theta = 58,5^\circ$ (planos (123)) e 47° (planos (200)) que aparecem no difratograma anterior. Este desdobramento é uma evidência da formação da fase ortorrômbica ($x > 6,6$), supercondutora, a partir da fase tetragonal, uma vez que nesta fase as distâncias interplanares relativas aos planos (200) e (020), e (123) e (213) são diferentes, mas iguais na fase tetragonal (veja figura 31). Os picos a 30° e $30,8^\circ$ pertencem à chamada "fase verde", Y_2BaCuO_5 . O difratograma da amostra aquecida a 930°C, durante 5 horas, não apresenta evidências (detectáveis por este método) da existência de outras fases, além da fase supercondutora.

Estes resultados mostram que a formação da fase supercondutora a partir da coprecipitação de Y^{3+} , Ba^{2+} e Cu^{2+} com oxalato e posterior decomposição térmica, passa pela formação de produtos intermediários, resultantes da decomposição térmica dos oxalatos metálicos. Os compostos que efetivamente reagem, para formar a fase supercondutora, são os mesmos que os utilizados normalmente como materiais de partida no método de reação em estado sólido (Y_2O_3 , CuO e $BaCO_3$).

Estes resultados mostram também que a reação só é completada a partir de 900°C, em concordância com o resultado da termogravimetria e que um período de 5 horas de aquecimento a 930°C, ao ar, é suficiente para se obter a fase supercondutora.

II.2.3.4. Caracterização dos produtos sinterizados

Para a obtenção de corpos sinterizados, 2,0 g de pó, obtido por calcinação dos oxalatos, foram submetidos a prensagem uniaxial (10 ton/cm^2) e a pastilha assim obtida foi sinterizada em mufla, ao ar, a 930°C , durante 24 horas. Após a sinterização, a pastilha (1,5 cm de diâmetro e 0,2 cm de espessura) foi cortada em 3 fragmentos, sendo o fragmento central (0,3 cm de largura) utilizado nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Um dos fragmentos laterais foi fraturado, e utilizado na obtenção das micrografias eletrônicas de varredura. O restante foi pulverizado, em gral de ágata, para a obtenção dos difratogramas de raios-x.

II.2.3.4.1. Difração de raios-x

Os difratogramas de raios-x das amostras preparadas a pH 4, 5 e 6, após sinterização, são apresentados na figura 43, juntamente com as linhas de difração para a estrutura ortorrômbica da fase supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ determinada por Cava e colaboradores⁶⁷. Em todos os casos, os difratogramas mostram a presença da fase supercondutora, com as distâncias interplanares e a intensidade relativa dos picos de difração concordantes com os determinados por Cava. O difratograma da amostra preparada a pH 4 não apresenta evidências da existência de impurezas (ao nível de detecção do método). Os difratogramas das amostras preparadas a pH 5 e 6 apresentam alguns picos, assinalados com setas na figura 43, que revelam a presença de impurezas.

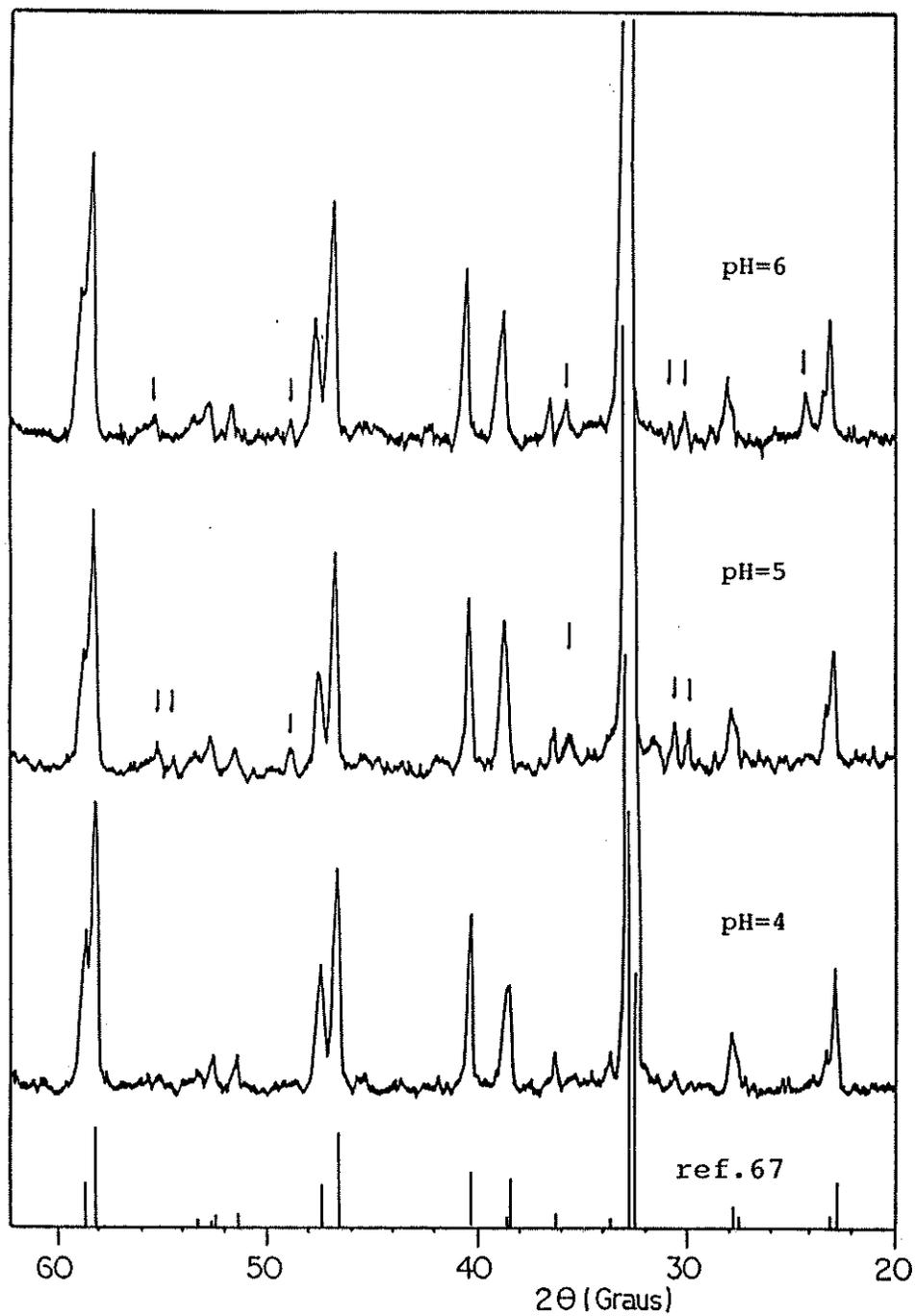


Figura 43: Difratoqramas de raios-x das amostras preparadas a pH 4 , 5 e 6 , após a sinterização. As setas indicam picos não pertencentes à fase supercondutora .

II.2.3.4.2. Medidas de resistividade

O comportamento resistivo das amostras, em função da temperatura, é apresentado na figura 44. Os valores de T_c estão dentro da faixa de valores descritos na literatura (90-95 K) para a fase ortorrômbica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta < 0,4$). No estado normal, todas as amostras apresentaram caráter metálico (aumento da resistividade com o aumento de temperatura) com resistividade entre 1×10^{-3} e 5×10^{-3} Ohm cm.

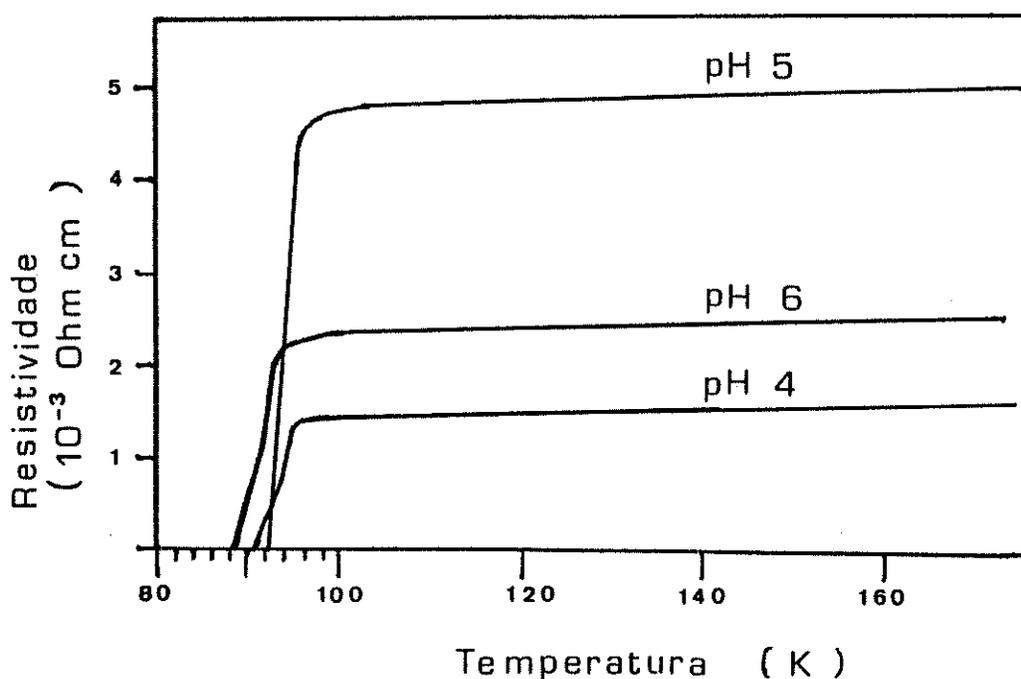


Figura 44: Curvas de resistividade elétrica, em função da temperatura, para as amostras preparadas a pH 4, 5 e 6.

Os parâmetros usualmente utilizados para caracterizar a transição resistiva são apresentados na tabela a seguir, para as três amostras:

pH	T_{onset}	T_{Co}	T_{C}	ΔT_{C}
4	94 K	91 K	93 K	3 K
5	94 K	92 K	93 K	2 K
6	92 K	89 K	91 K	3 K

T_{onset} : correspondente a 90% da transição resistiva

T_{Co} : correspondente a 10% da transição resistiva

T_{C} : correspondente a 50% da transição resistiva

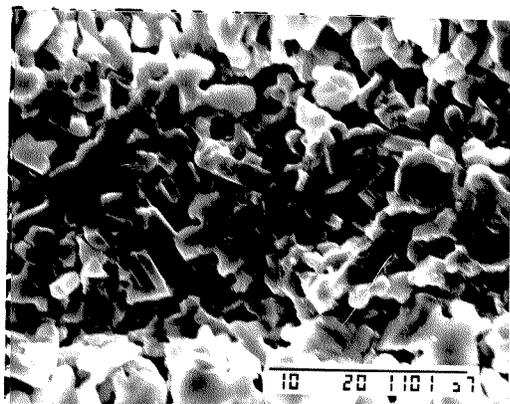
ΔT_{C} : $T_{\text{onset}} - T_{\text{Co}}$

II.2.3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

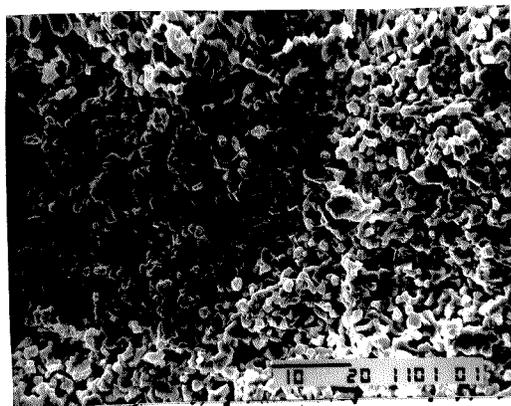
A observação ao microscópio eletrônico de varredura das amostras preparadas a pH 4, 5 e 6 e sinterizadas ao ar, a 930°C, durante 24 horas (figura 45) mostra uma microestrutura semelhante para as três amostras, formada de grãos de forma complexa, interconectados, formando uma estrutura porosa. Estes resultados mostram que esta temperatura é insuficiente para promover uma completa eliminação dos poros da amostra. Das tres amostras, a que apresenta melhor grau de sinterização é a amostra preparada a pH 6, seguida pela que foi preparada a pH 4. Entretanto, a amostra 6 não é a de menor resistividade, nem a que tem a transição supercondutora mais nítida.

As imagens BEI (*back-scattered electron imaging*) com contraste de composição dessas três amostras (figura 46) são desprovidas de contraste (exceto o que é atribuído aos poros). Isto mostra que, dentro da sensibilidade e resolução desta técnica, não há heterogeneidade química nos grãos destas três amostras.

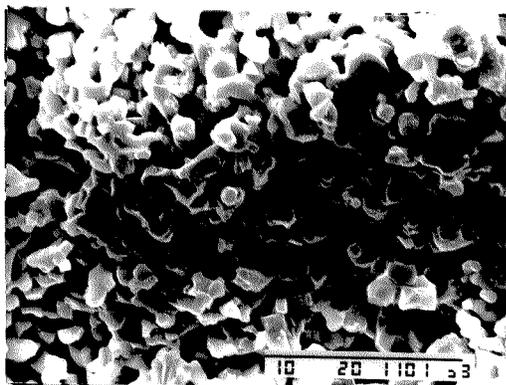
As micrografias das amostras sinterizadas a 960°C, durante 24 horas, (figura 47) mostram que a esta temperatura há uma densificação maior da amostra, mas a estrutura de grãos interconectados observada nas amostras preparadas a 930°C (figura 45) é destruída, com a formação de grãos individualizados, com contato apenas superficial. Além disso, a difratometria de raios-x revela que a esta temperatura, há decomposição da amostra.



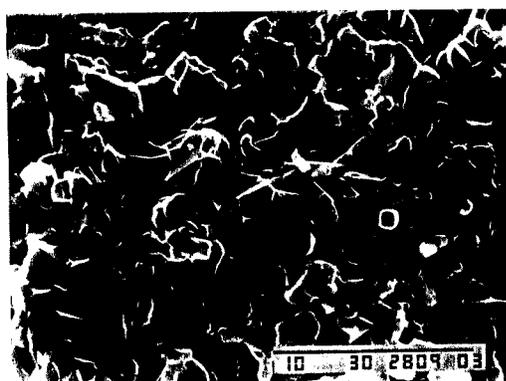
(a)



(b)

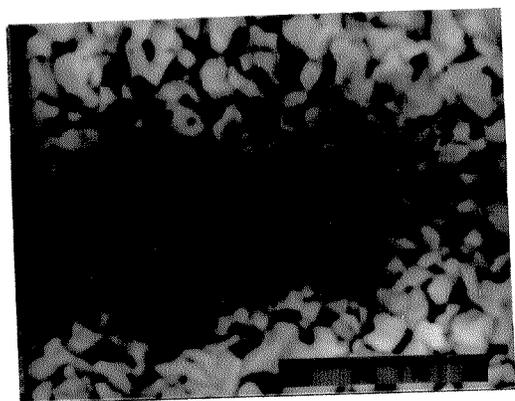


(c)

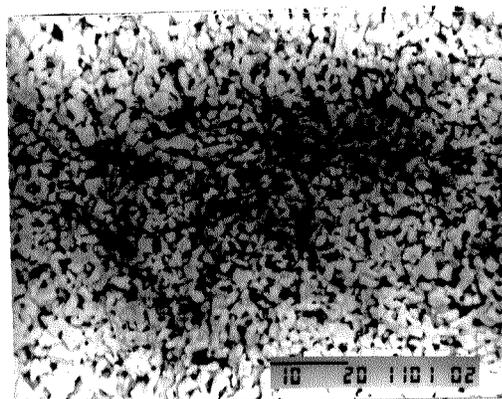


(d)

Figura 45: Micrografias eletrônicas de varredura (SEI) da superfície de fratura das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparadas a pH 4 (a), pH 5 (b e c) e pH 6 (d) e sinterizadas ao ar, a 930°C .



(a)

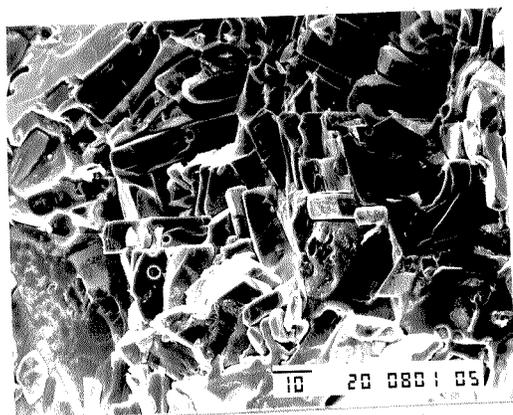


(b)

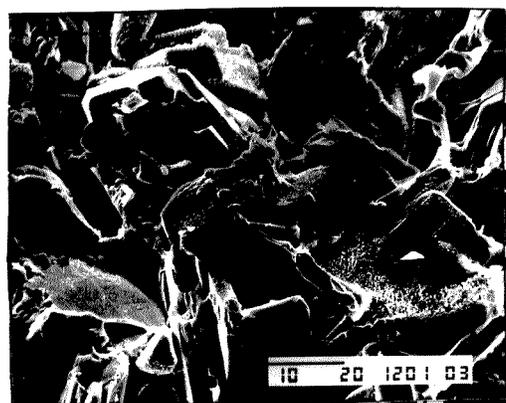


(c)

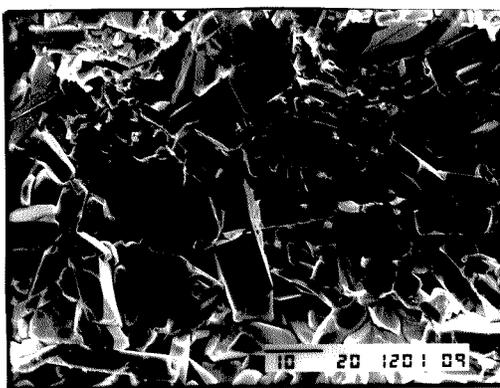
Figura 46: Micrografias de elétrons retroespalhados (BEI) com contraste de composição da superfície de fratura das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparadas a pH 4 (a) , pH 5 (b) e pH 6 (c) e sinterizadas ao ar, a 930°C .



(a)



(b)



(c)

Figura 47: Micrografias eletrônicas de varredura (SEI) da superfície de fratura das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ preparadas a pH 4 (a) , pH 5 (b) e pH 6 (c) e sinterizadas ao ar, a 960°C .

11.3. Discussão dos resultados

Desde a descoberta da supercondutividade em óxidos metálicos mistos e a identificação da fase supercondutora no sistema Y-Ba-Cu-O, tem havido um considerável esforço para se preparar esses óxidos por métodos mais eficientes no sentido de se obter melhores propriedades supercondutoras. Embora muitos novos supercondutores de alto T_c (acima do ponto de ebulição do nitrogênio) tenham sido descobertos, uma grande ênfase tem sido dada na preparação de cerâmicas isentas de defeitos, monocristais e filmes finos desses materiais. Reação no estado sólido (método cerâmico) é o método mais comumente adotado na preparação de cerâmicas de alto T_c . Este método envolve repetidos ciclos de aquecimento e moagem e altas temperaturas de reação envolvendo longos períodos de aquecimento resultando em inevitável inhomogeneidade de composição e vários tipos de defeitos¹²⁴. Em um esforço para obter alta homogeneidade e melhor controle na estequiometria, que resultam em melhores propriedades supercondutoras desses óxidos, várias tentativas têm sido feitas para sintetizar esses óxidos por métodos químicos envolvendo soluções. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que estes métodos exigem um rigoroso controle das condições experimentais de coprecipitação e que a otimização dessas condições só pode ser encontrada empiricamente.

No caso do sistema La-Ba-Cu-O, onde um reator de batelada a pH fixo foi utilizado, a necessidade de se acertar previamente o pH da solução contendo os íons metálicos conduziu à escolha dos valores baixos de pH utilizados uma vez que acima de pH 3 observava-se a formação de um precipitado branco, devido à hidrólise do íon La^{3+} . Nas condições experimentais utilizadas, o íon Ba^{2+} foi o que apresentou menores rendimentos de precipitação. Isto se deve à relativa solubilidade do oxalato de bário nesta faixa de pH^{90,125}. Estas observações nos levaram a utilizar um reator de fluxo na preparação das amostras no sistema

Y-Ba-Cu-O, no qual o rendimento de precipitação para todos os íons metálicos mostrou-se bem mais satisfatório.

O estudo da decomposição térmica dos oxalatos, nos dois sistemas estudados, mostrou que a formação da fase supercondutora passa pela formação de produtos intermediários, resultantes da decomposição térmica dos oxalatos metálicos. No sistema La-Ba-Cu-O, após a perda de água de hidratação, oxalato de lantânio e bário se decompõem nos respectivos carbonatos entre 430 e 550°C. Segundo Duval¹¹⁸, a desidratação completa do oxalato de lantânio hidratado é observada em torno de 300°C; monóxido e dióxido de carbono são perdidos até 700°C e o carbonato resultante é estável até perto de 800°C. O óxido La₂O₃ só é obtido a partir de 876°C. O oxalato de bário anidro é obtido a 346°C. Monóxido de carbono começa a se desprender, então, com um rápido acréscimo a 411°C. Carbonato de bário é completamente formado a 476°C e é estável até 1000°C. No espectro infravermelho de uma amostra aquecida em mufla a 600°C (figura 36, p. 102) a banda a 1630 cm⁻¹ do íon oxalato está completamente ausente, indicando que a esta temperatura todas as formas de oxalato já haviam sido decompostas. Como a formação de La₂O₃ a partir de carbonato de lantânio puro só é observada a partir de 876°C e a esta temperatura a formação da fase La_{3-x}Ba_{3+x}Cu₆O_{14-δ} já tem seu início, é provável que La₂O₃ não chegue a ser formado. Quanto ao oxalato de cobre hidratado puro, depois da desidratação, o oxalato anidro resultante é estável de 100 a 270°C. Ele se decompõe abruptamente a partir de 288°C, mas a decomposição não procede de acordo com a reação



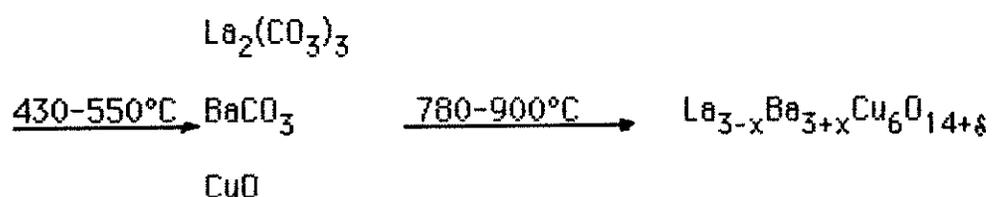
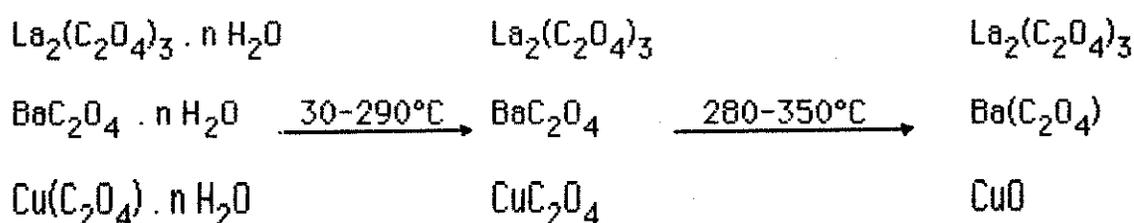
Oxido cuproso é obtido em virtude da presença de CO, que exerce uma função redutora, e assim a reação pode ser escrita como se segue:



Entretanto, o óxido cuproso está fora de sua zona de estabilidade e reoxida rapidamente e CuO é formado completamente a 494°C. Na verdade, a perda de

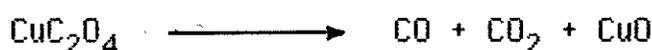
massa que se inicia a 280°C, sofre uma mudança de inclinação, tornando-se mais abrupta a partir de 320°C. Isto pode ser uma indicação de que Cu_2O é intermediariamente formado.

A decomposição térmica do oxalato obtido por coprecipitação pode ser representada pelo seguinte esquema :



Considerando o coprecipitado como uma mistura de oxalatos hidratados de lantânio, bário e cobre pobremente cristalinos, a estequiometria da amostra utilizada na obtenção do termograma TGA e que a perda de massa ocorrida até 350°C corresponde à perda de água e à decomposição do oxalato de cobre, totalizando uma perda de massa de 24%, foi possível calcular o teor de água no coprecipitado como 9%, sendo os 15% restantes correspondentes à decomposição do oxalato de cobre.

A perda de massa que ocorre na reação



é de 16%, o que concorda bem com o valor observado no termograma. A perda de massa, calculada admitindo-se a completa decomposição dos oxalatos de lantânio e bário nos respectivos carbonatos e que a 550°C tem-se uma mistura de CuO , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ e BaCO_3 , é de 11%. A perda de massa observada na região entre 430°C e

550°C no termograma é de 10%. Entre 550 e 900°C, o termograma apresenta uma perda de massa de apenas 7%. A perda de massa calculada admitindo-se a completa transformação do carbonato de lantânio em óxido de lantânio seria de 13%, o que sugere que óxido de lantânio não chega a ser formado.

No sistema Y-Ba-Cu-O uma análise detalhada do termograma não foi possível, principalmente devido à decomposição mais complexa do oxalato de ítrio. Segundo Paz-Pujalt¹²⁶, após a perda de água de hidratação, oxalato de ítrio se decompõe em carbonato amorfo ao raio-x entre 200 e 300°C. O carbonato então se decompõe lentamente em duas etapas entre 300 e 700°C, em óxido de ítrio. Esta decomposição lenta se sobrepõe à decomposição do oxalato de cobre em CuO e do oxalato de bário em carbonato de bário. Note-se que um patamar horizontal não chega a ser formado entre 310 e 380°C no termograma TGA da figura 41 (p. 113).

Os resultados deste trabalho concordam com os resultados de Paz-Pujalt, que estudou a decomposição térmica do oxalato e de outros carboxilatos utilizados na coprecipitação de ítrio, bário e cobre. Seus resultados mostram que a decomposição de outros carboxilatos produzem os mesmos produtos intermediários que o oxalato. Após a decomposição da porção orgânica e da decomposição do carbonato de ítrio, o pó obtido consiste de uma mistura fina de óxido de ítrio, carbonato de bário e óxido de cobre (II). Da mesma forma que neste trabalho, nenhuma evidência que pudesse sugerir a formação de um oxalato complexo intermetálico foi encontrada. Ao que tudo indica, as fases que efetivamente reagem para formar a fase supercondutora são as mesmas que as utilizadas como material de partida no método cerâmico, diferindo apenas no nível de mistura dos componentes. Entretanto, a mistura mais íntima das fases reagentes, obtida através da coprecipitação afeta apreciavelmente a cinética da reação. Paz-Pujalt¹²⁶ mostrou que a mistura mecânica de CuO, Y₂O₃ e BaCO₃ prensada e aquecida a 900°C em atmosfera de oxigênio por uma hora apresenta quantidades apreciáveis de BaCuO₂, CuO, Y₂O₃ e BaCO₃. Somente após tratamento térmico mais prolongado, da ordem de 1 dia, o difratograma de raios-x indica a presença

majoritária de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os resultados deste trabalho mostram que o aquecimento do oxalato precursor, durante uma hora, ao ar, é suficiente para se obter a fase supercondutora. Neste aspecto, a coprecipitação apresenta uma nítida vantagem sobre o método cerâmico, o que tem sido reconhecido por vários autores^{81,83,85,125,127}

As curvas de resistividade em função da temperatura para as amostras 1, 4, e 5 do sistema La-Ba-Cu-O (fig. 38, p. 106) apresentam um comportamento complexo, com um aumento de resistividade com a diminuição de temperatura (comportamento de semi-condutor) entre 125 e 30 K, seguindo-se uma queda de resistividade. Embora os difratogramas de raios-x (fig. 37, p. 105) confirmem a formação da fase supercondutora, sabe-se que neste sistema, a similaridade de raios iônicos entre La^{3+} e Ba^{2+} (1,15Å e 1,35Å, respectivamente) permite a formação de camadas mistas (La-Ba)-O com pouca alteração no perfil do difratograma de raios-x¹²², mas com o comportamento resistivo variando desde isolante, no caso de $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ ($\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ com $x=0$) até supercondutor^{122,128}, com T_c aumentando com o aumento de x para $0 < x < 1$. A ocupação dos sítos de oxigênio neste sistema, que também influenciam o valor de T_c , exige condições mais severas (com relação à pressão parcial de oxigênio durante o recozimento da amostra) que o sistema Y-Ba-Cu-O. T_c pode variar desde 30 K para amostras sem recozimento em oxigênio até cerca de 80 K, para amostras recozidas à pressão de 7 atm. Os perfis de resistividade apresentados na figura 38 (p. 106) são característicos de amostras com insuficiente substituição de lantânio por bário, como indicam os dados de composição química obtidos por fluorescência de raios-x e insuficiente ocupação dos sítos de oxigênio, uma vez que as amostras não foram recozidas sob pressão.

As curvas de resistividade das amostras relativas ao sistema Y-Ba-Cu-O (fig. 44, p. 119) mostram valores entre 1×10^{-3} e 5×10^{-3} Ohm cm no estado

normal, com pouca variação com o aumento de temperatura. Amostras de alta pureza e homogeneidade de óxidos supercondutores têm um comportamento comum de que o coeficiente do aumento de condutividade com a temperatura ($d\sigma/dT$) é aproximadamente zero no estado normal. É um comportamento intermediário entre metais ($d\sigma/dT > 0$) e semi-condutores ($d\sigma/dT < 0$)¹²⁹. Outro aspecto é que as curvas das amostras preparadas a pH 4 e pH 6 apresentam uma nítida mudança de inclinação durante a transição do estado normal para o estado supercondutor. Muitos autores têm observado esta mudança de inclinação. Pureur e colaboradores¹³⁰ fizeram um estudo minucioso do comportamento da derivada da curva de resistividade em função da temperatura para amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ preparadas pelo método cerâmico, utilizando diferentes valores de corrente. Concluíram que na maioria dos casos a transição ao estado de resistividade zero é atingido em duas etapas. Em geral, $d\rho/dT$ apresenta uma estrutura de dois picos. Um máximo pronunciado é seguido, a uma temperatura ligeiramente inferior (1-2 K), de um segundo pico antes que a resistividade caia a zero. O pico à temperatura mais alta corresponde a uma transição supercondutora ocorrendo no interior dos grãos (e não depende da corrente utilizada), enquanto que o segundo pico, dependente da corrente (e muitas vezes não muito bem definido), à temperatura mais baixa, pode indicar o estabelecimento de uma ordem a longa distância, através das ligações fracas entre os grãos. O segundo pico, claramente detectável a correntes mais altas (100 mA cm^{-2}), desaparece quando a corrente é reduzida para 10 mA cm^{-2} . Segundo os autores, isto indica que a uma dada temperatura, algumas junções de grãos que são incapazes de superconduzir quando a corrente é alta, podem suportar uma corrente mais baixa. A transição em duas etapas em $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ parece ser uma propriedade geral, às vezes observada mesmo em monocristais¹³¹. Outra causa para a mudança de inclinação que tem sido apontada é a variação espacial na concentração de oxigênio no interior do sólido.

Os valores de T_c obtidos através das curvas de resistividade estão dentro da faixa de valores descritos na literatura (tabela 12, p. 120). O valor de T_c varia pouco com a presença de pequenas quantidades de impurezas presentes em amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, mas tem uma dependência pronunciada e não linear com o teor de oxigênio^{112,132}. A curva de T_c em função de δ apresenta um patamar para valores de δ variando de 0,0 a 0,2, com T_c variando de 94 a 89 K. Segue-se uma queda pronunciada de 89 a 60 K entre $\delta=0,2$ e $\delta=0,4$. Outro patamar é atingido entre $\delta=0,4$ e $\delta=0,55$, perto da estequiometria em que a valência média do cobre seria 2¹³². As mudanças estruturais e nas propriedades supercondutoras com a estequiometria do oxigênio não são ainda completamente compreendidas, mas sabe-se que não é uma simples variação contínua de propriedades com a distribuição total de carga no sólido. Cálculos teóricos mostram uma similaridade entre a curva de valência efetiva do cobre nos planos CuO_2 (veja figura 31, p. 87) em função de δ e a curva de T_c em função de δ . Segundo Cava¹³², esta similaridade sugere uma série complexa de transferência de carga localizada da cadeia O-Cu-O (formada pelos átomos de cobre localizados nos vértices da cela unitária), de onde os átomos de oxigênio são removidos, para os planos CuO_2 . Quando a deficiência de oxigênio é pequena, os elétrons formalmente ligados aos oxigênios são acomodados em estados eletrônicos inteiramente associados com as cadeias O-Cu-O. Para δ aproximadamente entre 0,2 e 0,3 a carga eletrônica é gradualmente transferida para os sítios associados com os planos CuO_2 produzindo o supercondutor com $T_c = 60$ K. Finalmente, perto de $\delta=0,55$, uma transferência de carga negativa adicional é abruptamente transferida para os planos CuO_2 e a supercondutividade é perdida. Existem evidências experimentais de que o conteúdo total de oxigênio não é o único fator que controla o valor de T_c neste sistema, mas também a ocupação dos

diferentes sítios de oxigênio na estrutura é extremamente relevante para T_c ¹³³⁻¹³⁶. Desta forma, as condições de recozimento da amostra e a velocidade de resfriamento, fatores experimentais que controlam o teor de oxigênio final na amostra, desempenham um papel preponderante sobre T_c quando comparado com a existência de pequenas quantidades de impurezas na amostra. Realmente, a amostra que apresentou a transição resistiva mais nítida foi a amostra preparada a pH 5, apesar de que a amostra que apresentou o difratograma de raios-x mais limpo foi a amostra preparada a pH 4. Entretanto, a composição química calculada através dos dados de fluorescência de raios-x apresentam os seguintes valores para a relação Y:Ba:Cu:O nas três amostras :

amostra preparada a pH 4 : 1,0 : 1,9 : 2,9 : 6,8

amostra preparada a pH 5 : 1,0 : 1,9 : 2,9 : 6,9

amostra preparada a pH 6 : 1,0 : 1,9 : 2,7 : 6,8

o que mostra que a transição resistiva mais nítida está associada à amostra mais oxigenada.

As micrografias eletrônicas de varredura mostram que existe uma faixa estreita de temperatura para a sinterização. As amostras sinterizadas a 930°C são muito porosas. As amostras sinterizadas a 960°C são bem mais compactas, mas o difratograma de raios-x do material, após a sinterização a esta temperatura, revela que houve decomposição do material. Estes resultados concordam com os resultados apresentados por Shi ¹³⁷. Segundo este autor, a sinterização entre 910 e 950°C, ocorre principalmente pelo mecanismo de difusão no estado sólido e a microestrutura obtida é a que está apresentada neste trabalho. Acima de 950°C, observa-se a formação de fases líquidas e a resolidificação ocorre com a formação de uma camada isolante na fronteira dos grãos que limita o transporte da corrente. A existência de poros no material tem pouca influência sobre T_c , mas tem uma influência marcante sobre a densidade de corrente crítica. Neste sentido, amostras altamente compactadas são desejáveis. Variações no

formato, tamanho e distribuição no tamanho de grãos exercem um efeito marcante na sinterização. Partículas menores produzem compactos a frio (por prensagem) mais densos e sinterizam melhor que pós formados por partículas maiores. Em geral, pós obtidos por coprecipitação são formados por partículas menores e sinterizam melhor e em tempos mais curtos que quando o método cerâmico é empregado.

Amostras policristalinas preparadas por diferentes métodos relatados na literatura em geral não apresentam densidade de corrente crítica superior a 10^3 A cm^{-2} . Uma densidade de corrente crítica da ordem de 10^5 A cm^{-2} é essencial para a construção de magnetos e outras aplicações tecnológicas desses novos supercondutores a 77 K. Atualmente existe um esforço no sentido de se obter amostras com alta densidade de corrente crítica e que suportem campos magnéticos intensos principalmente através da utilização da técnica conhecida como "melt textured growth". Amostras policristalinas com densidade de corrente crítica da ordem de $2 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ preparadas por esta técnica já foram obtidas^{138,139}.

A grande perspectiva de aplicação tecnológica dos supercondutores de alta temperatura crítica, os problemas ainda existentes com relação aos baixos valores de densidade de corrente crítica e conformação do material e a perspectiva de se obter materiais com T_c mais altos fazem com que exista ainda hoje uma grande atividade científica neste ramo do conhecimento. Cinco anos após a descoberta da fase supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ são relacionados mensalmente mais de 100 trabalhos somente sob o título "Ythrium barium copper oxide" no índice de assuntos do Solid State and Superconductivity Abstracts.

II.4. Conclusões

- a) Mudanças nas condições experimentais de coprecipitação com oxalato mudam consideravelmente a composição do precipitado. Condições ótimas só podem ser obtidas empiricamente.
- b) A coprecipitação a pH 4, em reator de fluxo, forneceu o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro ao raio-x, com transição supercondutora estreita e baixa resistividade no estado normal.
- c) O pó obtido pela coprecipitação com oxalato é uma mistura, pobremente cristalina, de oxalatos dos metais coprecipitados.
- d) A formação da fase supercondutora pela decomposição térmica do oxalato coprecipitado passa pela formação de produtos intermediários (carbonatos e óxidos dos metais, além da fase tetragonal no caso de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), resultantes da decomposição térmica dos oxalatos metálicos. Os componentes que efetivamente reagem, para formar a fase supercondutora, são os mesmos que os utilizados normalmente como material de partida no método cerâmico.
- e) Após o ajuste inicial das condições experimentais, o método de coprecipitação é uma boa alternativa ao método cerâmico na preparação de óxidos supercondutores. Amostras mais homogêneas são obtidas e o tempo de reação e sinterização são consideravelmente reduzidos.

Referências Bibliográficas

1. Jafelicci Jr., M. ; (Hidr) óxidos de Ferro (III) : Preparação em Meio Não-aquoso e Caracterização . Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1984.
2. Conforto, E. ; Estudos de Hidróxidos de Ferro (III) por Espectroscopia Mossbauer e Microscopia Eletrônica . Tese de Mestrado, IF-USP, São Paulo, 1984.
3. Jafelicci Jr., M. ; Conforto, E. ; Galembeck, F. ; Characterization of the colloidal products of pentacarbonyliron oxidation. Colloids and Surfaces , **23**, 69-81, 1987.
4. Molony, B. ; Ridge, M. J. ; The sintering of trigonal iron (III) oxide at low temperature. J. Chem. Soc. , **A** , 1631-3 , 1967 .
5. Abreu Filho, P. P.; Pinheiro, E. A. ; Galembeck, F. ; Formation of magnetite from non-crystalline iron (III) hydroxoacetate. Reactivity of Solids , **3** , 241-250, 1987.
6. Abreu Filho, P. P.; Termólise de Hidroxossais de Ferro III . Tese de mestrado, UNICAMP , Campinas , 1987.
7. Hermans, P. H.; Colloid Science; editado por Kruyt, H. R. ; Elsevier, Amsterdam, 1949, p. 483-494.
8. Gesser, H. D. ; Goswami, P. C. ; Aerogels and related porous materials. ; Chem. Rev. , **89** , 765-788 , 1989 .
9. Reuter, H. ; Sol-gel processing . Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater. . **28** , 1437-38 , 1989 .
10. Kistler, S. S. ; Coherent expanded aerogels . J. Phys. Chem. , **36** , 52-64 , 1932 . Apud. ref. 36.
11. Geffcken, W. ; Berger, E. ; E. Dtsh. Reichpatent, 736, 411.1939 . Apud ref. 39.
12. Dislich, H. ; Hinz, P. ; History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. J. Non. Cryst. Solids , **48** , 11-16, 1982 .
13. Yuan, L. ; Yao, G. ; TiO₂-SiO₂ monolithic glass formation from sol-gel. J. Non-Cryst. Solids , **100** , 309-315 , 1988 .

14. Emili, M. ; Incoccia, L. ; Mobilio, S. ; Fagherazzi, G. ; Guglielmi, M. ; Structural investigations of titania-silica glassy and glass-ceramic materials prepared by the sol-gel method. J. Non-Cryst. Solids , **74** , 129-146 , 1985.
15. Vance, E.R; Sol-gel production of titanosilicate glass-ceramics for nuclear waste immobilization . J. Mater. Sci. , **21** , 1413-16 , 1986.
16. Gimblett, F. G. R. ; Rahman, A. A. ; Sing, K. S. W. ; The origin of porosity in hydrous zirconia gels . J. Colloid Interf. Sci. , **84** , 337-45 , 1981 .
17. Vaidya, V. N. ; Mukerjee, S. K. ; Joshi, J. K. ; Kamat, R. V. ; A study of chemical parameters of the internal gelation based sol-gel process for uranium dioxide. J. Nucl. Mater. , **148** , 324-31 , 1987 .
18. Mattheus, R. B. ; Tewari, P. H. ; Copps, T. P. J. ; Viscosity and structure of thorium-uranium sols. J. Colloid Interface Sci. , **68** , 260-70 , 1979 .
19. Dislich, H. Sol-gel 1984 -- 2004 (?) . J. Non-Cryst. Solids , **73** , 599 , 1985 .
20. Matijevic, E. ; Budnik, M. ; Meites, C. ; Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution . J. Colloid Interface Sci. , **61** , 302-11 , 1977 .
21. Matijevic, E. ; Colloid science of composite systems. Em Science of Ceramic Chemical Processing . Editado por Hench,L.L. ; Ulrich, D. R. ; Wiley, New York, 1986 , p. 463 .
22. Snow, G. S. ; Fabrication of transparent eletrooptic PLZT [lanthanum-modified lead zirconate-titanate] ceramics by atmosphere sintering. J. Amer.Ceram. Soc. **56** , 91-6 , 1973 .
23. Perthuis, H. ; Colomban, P. ; Well densified NASICON type ceramics, elaborated using sol-gel process and sintering at low temperatures. Mater. Res. Bull. , **19** , 621-31 , 1984 .
24. Monde, T. ; Kozuka, H. ; Sakka, S. ; Superconducting oxide thin films prepared by sol-gel technique using metal alkoxides . Chem. Lett. (2), 287-90, 1988 .
25. Hench, L. L. ; West, J. K. ; The sol-gel process . Chem. Rev. , **90** , 33-72 , 1990.

26. Dousma, J. ; De Bruyn, P. L. ; Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe (III) nitrate solutions . J. Colloid Interface Sci. , **56** , 527 , 1976 .
27. Dousma, J. ; De Bruyn, P. L. ; Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions II. Aging studies and the model for precipitation from Fe (III) nitrate solutions . J. Colloid Interface Sci. , **64** , 154-70 , 1978 .
28. Dousma, J. ; De Bruyn, P. L. ; Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions III. Application of growth models to the formation of colloidal α -FeOOH from acid solutions . J. Colloid Interface Sci. , **72** , 314-20 , 1979.
29. Hench, L. L. ; Use of drying control chemical additives (DCCAs) in controlling sol-gel processing . Em Science of Ceramic Chemical Processing . Editado por Hench, L.L. ; Ulrich, D.R. ; Wiley , New York , 1986 , p.52 .
30. Regazzoni, A. E.; Urrutia, G. A.; Blesa, M. A.; Maroto, A. J. G.; Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. J. Inorg. Nucl. Chem. , **43**, 1489-93, 1981 .
31. David, I.; Welch, A. J. E.; The oxidation of magnetite and related spinels. Trans. Faraday Soc. , **52**, 1642-50, 1956.
32. Matijevic, E. ; Production of monodispersed colloidal particles. Ann. Rev. Sci. **15** , 483-516 , 1985.
33. Corradi, A. R. ; Andress, S. J. ; French, J. E. ; Bottoni, G. ; Candolfo, D. ; Cecchetti, A. ; Masoli, F. ; Magnetic properties of new hydrothermal particles. IEEE Trans. Magnetics , **20** , 33-38 , 1984 .
34. Matsumoto, S. ; Koga, T. ; Fukai, K. ; Nakatani, S. ; Production of acicular ferric oxide. United States Patent , 4, 202, 871 (1980).
35. Seshan, K. ; Anantharaman, M. R. ; Rao, V. ; Preparation and characterisation of γ -Fe₂O₃ as tape recording material. Bull. Mater. Sci. , **3** , 201-208 , 1981 .
36. Mehrotra, R. C. ; Bohra, R. ; Metal Carboxylates. Academic Press, Londres, 1983, p. 121.

37. Rai, A. K. ; Parashar, G. K. ; Thermogravimetric analysis of some higher carboxylate derivatives of chromium (III). Thermochimica Acta , **29** , 175-79 , 1979 .
38. Jewur, S. S. ; Kuriacose, J. C. ; Studies on the thermal decomposition of ferric acetate . Thermochimica Acta , **19** , 195-200 , 1977 .
39. Le Van, M. ; Perinet, G. ; Étude microcalorimétrique des sels hydratés de cuivre et de nickel, IV. - formiate, acétate, propionate de cuivre. Bull. Soc. Chim. Fr. , 1379-1384 , 1965 .
40. Judd, M. D. ; Plunkett, B. A. ; Pope, M. I. ; The thermal decomposition of calcium, sodium, silver and copper (II) acetates ; Journal of Thermal Analysis , **6**, 555- 563, 1974.
41. Edwards, D. A. ; Hayward, R. N. ; Transition metal acetates. Canadian Journal of Chemistry , **46** ,3443-6 , 1968 .
42. Duval, C. ; Inorganic Thermogravimetric Analysis . Elsevier, Amsterdam, 1963, p. 330.
43. Wertz, J. E. ; Bolton, J. R. ; Electron Spin Resonance - Elementary Theory and Practical Applications , McGraw-Hill, New York, 1972.
44. Alger, R. S. ; Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications; Interscience Publishers, New York, 1968.
45. Feynman, R. P. ; Leighton, R. B. ; Sands, M. ; Lectures on Physics , Addison-Wesley, Massachusetts, 1966 , vol. 2 , p. 37-5 .
46. Othmer, D. F. ; Mark, F. H. ; Overberger, C. G. ; Seaborg, G. T. ; Encyclopedia of Chemical Technology . Wiley-Interscience, New York , 1980, vol. 9 , p. 881.
47. Atkins, P. W. ; Holder, J. S. E. ; Holliday, A. K. ; QUANTA - a handbook of concepts . Clarendon Press, Oxford, 1979 , p. 137 .
48. Kittel, C. ; Introdução à Física do Estado Sólido . Guanabara Dois , Rio de Janeiro , 1978 , p. 472 .
49. Tabor, D. ; Gases, Liquids and Solids . Penguins Books Ltd. ,Middlesex, England, 1970, p. 271.

50. Adamson, A. W. ; Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley & Sons, New York, 1976, p. 347.
51. Kittel, C. ; Introdução à Física do Estado Sólido . Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978, p. 404.
52. Bate, G.; Recording Materials. Em : Wohlfarth, E.P. ; Ferromagnetic Materials . North-Holland, Amsterdam, 1980, vol. 2, cap. 7.
53. Nakamoto, K. ; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds ; John Wiley & Sons, New York, pag. 9, 1978.
54. Silverstein, R. M. ; Bassler, G. C. ; Spectrometric Identification of Organic Compounds ; John Wiley & Sons , New York , 1968, p. 66 .
55. Weltri, D. ; Infrared Vapor Spectra ; Heyden & Son LTD, 1970.
56. Shoemaker, D. P. ; Garland, C. W. ; Experiments in Physical Chemistry ; McGraw-Hill Kogakusha, Tóquio, pag.9, 1967.
57. Handbook of Chemistry and Physics ; Editado por Weast, R. C. ; The Chemical Rubber Co. , Cleveland, 1970 .
58. Malhotra, V. M.; Grahm, W.R.M.; Detection of magnetite particles in coal by ferromagnetic resonance, J. Appl. Phys. , **57**, 1270-76, 1985.
59. Baset, J. ; Denney, R. C. ; Jefferry, G. H. ; Mandhan, J. ; Vogel - Análise Inorgânica Quantitativa ; Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981, p. 269 .
60. Bate, G. ; Recording Materials. Em Wohlfarth ; Ferromagnetic Materials. Amsterdam,North-Holland, 1980, V.2 , cap. 7.
61. Sharrock, M. P. ; Bodnar, R. E. ; Magnetic materials for recording: an overview with special emphasis on particles. MMM Conference ; San Diego, 1984.
62. Box, G. E. P. ; Hunter, W. G. ; Hunter, J. S. ; Statistics for Experimenters ; Wiley-Interscience, New York, 1978, cap. 10 e 11 .
63. Cochran, W. G. ; Cox, G. M. ; Experimental Designs ; John Wiley & Sons, New York, 1957.
64. Vonsovskii, S.V.; Ferromagnetic Resonance, Pergamon, New York, 1966, cap.2.

65. Galembeck, F.; Leite, N.F.; Miranda, L.C.M.; Rechenberg, H.R.; Vargas, H.; An EPR and Mössbauer study of ultrafine iron (III) oxide particles in polytetrafluorethylene (PTFE) matrix. Phys. Stat. Sol. , **60**, 63-67, 1980.
66. Kock, A.J.; Becker, J.J.; Berkovitz, A.E.; Schuele, W.J.; Permanent Magnets and fine oparticles, J. Appl. Phys., **39**, 1261-65, 1968.
67. Balseiro, C. ; Cruz, F. ; Supercondutividade. Ciência Hoje , **9** , 26-36 , 1988.
68. Bednorz, J. G. ; Müller, K. A. ; Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Z. Phys. B **64**, 189-193, 1986.
69. Takage, H. ; Uchida, S. ; Kitazawa, K. ; Tanaka, T. ; High T_c superconductivity of La-Ba-Cu oxides. Jpn. J. Appl. Phys. Lett. , **26** , L123 , 1986 .
70. Takage,H. ; Uchida,S. ; Kitazawa,K. ; High T_c superconductivity of La-Ba-Cu oxides . II- specification of the superconducting phase. Jpn. J. Appl. Phys. dezembro de 1986.
71. Cava, R. J. ; Batlogg, B. ; Van Dover, R. B. ; Murphy, D. W. ; Sunshine, S. ; Siegrist, T. ; Remeika, J. P. ; Rietman, E. A. ; Zahurak, S. ; Espinosa, G. P. ; Bulk superconductivity at 91 K in single phase oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-x}$. Phys. Rev. Lett. , **58**, 1676-79, 1987.
72. Takagi, H. ; Uchida, S. I. ; Kitazawa, K. ; Tanaka, S. ; Jpn. J. Appl. Phys. , **26**, L1, 1987.
73. Wu, M. K. ; Ashburn, J. R. ; Torng, C. J. ; Hor, P. H. ; Meng, R. L. ; Gao, Z. J. ; Wang, Y. Q. ; Chu, C. W. ; Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys. Rev. Lett. , **58**, 908-10 , 1987.
74. Siegrist, T. ; Sunshine, S. ; Murphy, D. W. ; Cava, R. J. ; Zahurak, S. M. ; Crystal structure of the high- T_c superconductor $Ba_2YCu_3O_{9-x}$. Phys. Rev. B , **35** , 7137, 1987.
75. Rao, C. N. R. ; Ganguly, P. ; Raychaudhuri, A. K. ; Mohan Rau, R. A. ; Sreedhar, K. ; Identification of the phase responsible for high-temperature superconductivity in Y-Ba-Cu oxides. Nature , **326** , 856 , 1987.
76. Chu, C. W. ; Bectold, J. ; Gao, L. ; Hor, P. H. ; Huang, Z. J. ; Meng, R. L. ; Sun, Y. Y. ; Wang, Y. Q. ; Xue Y. Y. ; Superconductivity up to 114 K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O compound system without rare-earth elements. Phys. Rev. Lett. , **60** ,

941-43, 1988.

77. Maeda, H. ; Tanaka, Y. ; Fukutomi, M. ; Asano, T. ; Improvements in the current carrying capacity in high- T_c BiSrCaCuO superconductors. Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **27**, L209, 1988.
78. Hazen, R. M. ; Finger, L. W. ; Angel, R. J. ; Prewitt, C. T. ; Ross, R. L. ; Hadidiacos, C. G. ; Heaney, P. J. ; Veblen, D. R. ; Sheng, Z. Z. ; El Ali, A. ; Hermann, A. M. ; 100K superconducting phase in the Tl-Ca-Ba-Cu-O system. Phys. Rev. Lett., **60**, 1657-60, 1988.
79. Sheng, Z. Z. ; Hermann, A. M. ; El Ali, A. ; Almasan, C. ; Estrada, J. ; Datta, T. ; Matson, R. J. ; Superconductivity at 90 K in the Tl-Ba-Cu-O system. Phys. Rev. Lett., **60**, 937-40, 1988.
80. Monde, T. ; Kozuka, H. ; Sakka, S. ; Superconducting oxide Thin films prepared by sol-gel technique using metal alkoxides. Chemistry Letters, 287-290, 1988.
81. Barboux, P. ; Tarascon, J. M. ; Greene, L. H. ; Hull, G. W. ; Bagley, B. G. ; Bulk and thick films of the superconducting phase $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ made by controlled precipitation and sol-gel processes. J. Appl. Phys., **63**, 2725-29, 1988.
82. Fujiki, M. ; Hikita, M. ; Sukegawa, K. ; Preparation of a High- T_c Y-Ba-Cu-O superconductor using colloidal methods. Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1159-60, 1987.
83. Kakihana, M. ; Burjesson, L. ; Eriksson, S. ; Svedlindh, P. ; Synthesis of highly pure $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ superconductors using a colloidal processing technique. Physica C, **162**, 931-32, 1989.
84. Pankajavalli, R. ; Janaki, J. J. ; Sreedharan, O. M. ; Gnanamoorthy, J. B. ; Rao, G.V.N. ; Synthesis of high quality 1-2-3 compound through citrate combustion. Physica C, **156**, 737-40, 1988.
85. Ben-Dor, L. ; Diab, H. ; Felner, I. ; Single phase High T_c superconductors of the bismuth cuprate family. J. Solid State Chemistry, **88**, 183-87, 1990.
86. Paz-Pujalt, G. ; Solid state reactions in the formation of Bi-Sr-Ca-Cu-oxide superconductor from metallo-organic precursors. Physica C, **166**, 177-84, 1990.

87. Wang, H. H. ; Carlson, K. D. ; Geiser, U. ; Thora, R. J. ; Beno, M.A. ; Alles, T. J. ; Proksch, R. B. ; Williams, J. M. ; Flandermeyer, B. K. ; Poeppel, R. B. ; Comparison of carbonate, citrate, and oxalate chemical routes to the high-Tc metal oxide superconductors $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Inorg. Chem. , **26**, 1474-76, 1987.
88. Kini, A. ; Geiser,U. ; Kao, H. I. ; Carlson, K. D. ; Wang, H. H. ; Monaghan, M. R. ; Williams, J. M. ; High-Tc superconductors: selective preparation and characterization of tetragonal and orthorhombic (93 K superconductor) phases of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Inorg. Chem. , **26**, 1834-36, 1987 .
89. Wang, X. Z. ; Henry, M. ; Livage, J. ; Rosenman, I. ; The oxalate route to superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Solid State Comm. , **64**, 881-83, 1987.
90. Kaneko, K. ; Ihara, H. ; Hirabayashi, M. ; Terada, N. ; Senzaki, K. ; On the coprecipitation method for preparation of high Tc M-X-Cu-O (M=Ba,Sr; X=La,Y) system . Jpn. J. Appl. Phys. , **26** , 734-35, 1987.
91. Manthiran, A. ; Goodenough, J.B. ; Synthesis of the high-Tc superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in small particle size. Nature , **329**, 701-703,1987.
92. Wang, H.H. ; Geiser, U. ; Thorn, R. J. ; Carlson, K.D. ; Beno, M.A. ; Allen,T.J. ; Proksch, R.B. ; Stupka, D.L. ; Williams, J.M. ; Synthesis, structure, and superconductivity of single crystals of high-Tc $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$. Inorg. Chem. , **26**, 1190-92, 1987.
93. Kawai, T. ; Kanai,M. ; Preparation of high-Tc Y-Ba-Cu-O superconductor. Jpn. J. Appl. Phys. , **26**, 736-37, 1987.
94. Gallagher, P.K. ; Fleming, D.A. ; Influence of oxygen partial pressure on the synthesis of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ from a novel oxalate precursor. Chem. Mater. , **1**, 659-64, 1989.
95. Kourtakis,K. ; Robbins, M. ; Gallagher, P. K. ; Synthesis of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ by the SCD method using amino acid salt reducing agents. J.Sol. State Chem. , **84** , 88-92, 1990.
96. Slusarenko, V. ; Thampi, K. R. ; Kiwi,J. ; Sol-gel preparations and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$. J. Sol. State Chem. **79**, 277-81, 1989.

97. Takano, M. ; Takada, J. ; Oda, K. ; Kitaguchi, H. ; Miura, Y. ; Ikeda, Y. ; Tomii, Y. ; Mazaki, H. ; High-Tc phase promoted and stabilised in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system. Jpn. J. Appl. Phys. , **27** , 1041-43, 1988.
98. Takahashi, H. ; Kondo, Y. ; Okumura, T. ; Seo, Y. ; Micro-analysis of high-Tc superconducting oxides, Y-Ba-Cu-O system and Bi-Sr-Ca-Cu-O system. JEOL News , **27E** , 2-7, 1989.
99. Kodas, T.T. ; Engler, E.M. ; Lee, V.Y. ; Jacowitz, R. ; Baum, T.H. ; Roche, K. ; Parkin, S.S.P. ; Aerosol flow reactor production of fine YBa₂Cu₃O₇ powder: fabrication of superconducting ceramics. Appl. Phys. Lett. , **52** , 1622-24, 1988.
100. Severin, J.W. ; De With, G. ; Van Hal, H.A.M. ; Low-temperature synthesis route for YBa₂Cu₃O_x powder. Physica C , **152** , 159-60, 1988.
101. Tomizawa, T. ; Matsunaga, H. ; Fujishiro, M. ; Kakegawa, K. ; Preparation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques. J. Solid State Chem. , **89** , 212-14, 1990.
102. Rao, C.N.R. ; Gopalahrishnan, J. ; Synthesis of complex metal oxides by novel routes. Acc. Chem. Res. , **20** , 228-35, 1987.
103. Courty, P. ; Marcilly C. ; A scientific approach to the preparation of bulk mixed oxid catalysts. Em Preparation of Catalysts III . Editado por Poncelet, G. ; Grace, P. ; Jacobs, P. A. ; Elsevier Science Publishers B. V. , Amsterdam, 1983, p. 486-517.
104. Bueno, J. M. C. ; Contribuição ao Estudo da Preparação e Caracterização dos Catalisadores de Al-Zn para transformação de Etanol em Butadieno . Tese de doutorado, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1987.
105. Beille, J. ; Cabanel, R. ; Chaillout, C. ; Chevalier, B. ; Demazeau, G. ; Deslandes, F. ; Etorneau, J. ; Michel, C. ; Provost, J. ; Raveau, B. ; Tournier, R. ; Superconductivity below 40 K in orthorhombic lanthanum copper oxide C. R. Acad. Sci. , Ser. 2, **304**, 1097-101, 1987.
106. Cava, R. J. ; Van Dover, R. B. ; Batlogg, B. ; Reitman, E. A. ; Bulk superconductivity at 36 K in La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄ . Phys. Rev. Lett. , **58**, 408-10, 1987.

107. Ganguli, A. K. ; Ganapathi, L. ; Spreadhar, K. ; Mohanram, R. A. ; Ganguli, P. ; Rao, C. N. R. ; Relation between high T_c superconductivity and structure: a study of $La_{3-x}Ba_{3+x}Cu_6O_{14+\delta}$ and $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ systems. Pramãna-J. Phys. , **29**, L335-39, 1987.
108. Michel, C. ; Raveau, B. ; Oxygen intercalation in mixed valence copper oxides related to the perovskites. Rev. Chimie Mineral , **21**, 407, 1984.
109. Beyermann, W. P. ; Alavi, B. ; Gruner, G. ; Surface impedance measurements in $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_{4-y}$. Phys. Rev. B , **35**, 8826-28, 1987.
110. Bourne, L. C. ; Cohen M. L. ; Creager, W. N. ; Crommie, M. F. ; Zetti, A. ; Compositionally dependent superconducting transition temperature of Y-Ba-Cu oxides Phys. Lett. A , **123**, 34-36, 1987.
111. Frase, K. G. ; Liniger, E. G. ; Clarke, D. R. ; J. Am. Ceram. Soc. , **70**, C 204, 1987.
112. Rao, C.N.R. ; Solid state chemistry of high-temperature oxide superconductors: The experimental situation. J. Sol. State Chem. , **74**, 147-62, 1988.
113. Willard, H. H. ; Merritt, L. L. ; Dean, J. A. ; Instrumental Methods of Analysis . D. Van Nostrand Company, New York, 1974, cap. 10 .
114. Tertian, R. ; Claisse, F. ; Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Heyden, Londres, 1982 .
115. Runyan, W. R. ; Semiconductor Measurements and Instrumentation . Mc Graw-Hill, 1975, cap. 3 .
116. Powers, M. C. ; X-ray fluorescent spectrometer conversion tables. Publicado por Philips Electronic Instruments, New York, 1960 .
117. Referência 42, pag. 386.
118. Referência 42, pags. 535 e 539.
119. Referência 53, p. 233.
120. Sadtler Standard Spectra. Publicado por Sadtler Research Laboratories, Filadélfia, 1969, espectros números Y212, Y190, 31637.

121. Nyquist, R. A.; Kagel, O. ; Infrared Spectra of Inorganic Compounds . Academic Press, New York, p. 220.
122. Mitzi, D. B. ; Marshal, A. F. ; Sun, J. Z. ; Webb, D. J. ; Beasley, M. R. ; Geballe, T. H.; Kapitulnick, A. ; Bulk superconductivity above liquid nitrogen temperature in single phase $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$. Phys. Rev. B. , **35**, 7228-31, 1987.
123. Powder Diffraction File Search Manual - Editado por Joint Committee on Powder Diffraction Standard, Swarthmore, USA, 1973. Nº das fichas : BaCO_3 (I-17-F4) ; La_2O_3 (I-148-C8) .
124. Clearfield, A. ; Ram, R.A. ; Wang, R.C. ; Dufner, D.C. ; Preparation and characterization of nearly domain free 123-oxide showing a superconducting transition width of 1.1 K . Mat. Res. Bull. , **25**, 923-31, 1990.
125. Baccan, N. ; Aleixo, L.M. ; Stein, E. ; Godinho, O.E.S. ; Introdução à Semimicroanálise Qualitativa . Editora da UNICAMP, Campinas, 1990, p. 125 .
126. Paz-Pujalt, G.R. ; Mehrotra, A.K. ; Ferranti, S.A. ; Agostinelli, J.A. ; Solid state reactions in the formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high T_c superconductor powders. Solid State Ionics , **32**, 1179-82, 1989.
127. Pramanik, P. ; Biswas, S. ; Chakrabarti, S. Raul, B.K. ; Chopra, K.L. ; Rare-earth based superconductors by organic carbonate coprecipitation. Mat. Res. Bull. , **25**, 877-880, 1990.
128. Ganguli, A.K. ; Ganapathi, L. ; Sreedhar, K. ; Rao, C.N.R. ; Relation between high T_c superconductivity and structure: a study of $\text{La}_{3-x}\text{Ba}_{3+x}\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ systems. Pramāna J. Phys. , **29**, 335-39, 1987.
129. Idemoto, Y. ; Fujiwara, S. ; Fueki, K. ; High temperature conductivity of the 2212 phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting oxide. Physica C , **176**, 325-330, 1991.
130. Pureur, P. ; Schaf, J. ; Gusmão, M.A. ; Kunsler, J.V. ; Resistive transition and fluctuations of the conductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors. Physica C , **176**, 357-67, 1991.

131. Friedmann, T.A. ; Rice, J.P. ; Giapintzakis, J. ; Ginsberg, D.M. ; In-plane paraconductivity in a single crystal of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Phys. Rev. B , **39** , 4258-66, 1989.
132. Cava, R.J. ; Structural Chemistry and the local charge picture of copper oxide superconductors. Science , **247**, 656-62, 1990.
133. Jorgensen, J.D. ; Pei, S. ; Lightfoot, P. ; Shi, H. ; Paulikas, A.P. ; Veal, B.W. ; High resolution neutron powder diffraction investigation of temperature and pressure effects on the structure of the high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Physica C , **167**, 571-78, 1990.
134. Veal, B.W. ; You, H. ; Paulikas, A.P. ; Shi, H. ; Fang, Y. ; Downey, J.W. ; Time-dependent superconducting behavior of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: possible annealing of oxygen vacancies at 300 K. Phys. Rev. B , **42**, 4770-73, 1990.
135. Veal, B.W. ; Paulikas, A.P. ; You, H. ; Shi, H. ; Fang, Y. ; Downey, J.W. ; Observation of temperature-dependent site disorder in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ below 150°C. Phys. Rev. B , **42**, 6305-15, 1990.
136. Ceder, G. ; Asta, M. ; Fontaine, D. ; Computation of OI-OII-OIII phase diagram and local oxygen configurations for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ with z between 6,5 and 7. Physica C , **177**, 106-114, 1991.
137. Shi, D. ; Capone, D.W. ; Goudey, G.T. ; Singh, J.P. ; Zaluzec, N.J. ; Goretta, K.C. ; Sintering of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ compacts. Mater. Lett. , **6**, 217-21, 1988.
138. Cui, C. ; Liu, F. ; Mou, H. ; Wang, T. ; Li, S. ; Li, J. ; Hongyue, L. ; Zhou, L. ; Wu, X. ; Critical currents in melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors. Cryogenics , **30**, 603-605, 1990.
139. Ogawa, N. ; Hirabayashi, I. ; Tanaka, S. ; Preparation of a high- J_c YBCO bulk superconductor by the platinum doped melt growth method. Physica C , **177**, 101-105, 1991.