

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS DE FERRITAS MISTAS $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,6$)

Frederico Costa e Silva

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do Grau de Mestre em
Química na área de Ciência de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior

Goiânia
2011

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BC/UFG**

S586s Silva, Frederico Costa e.
Síntese, caracterização e estudo de propriedades magnéticas de ferritas mistas $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,6$) [manuscrito] / Frederico Costa e Silva. – 2011.
xiv, 94 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química, 2011.
Bibliografia.
Inclui lista de figuras e tabelas.
Apêndice.

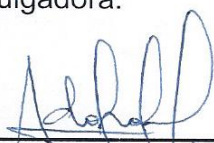
1. Ferritas 2. Superparamagnetismo 3. Hidrólise Forçada I.
Título.

CDU: 582.082.72

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em 15/04/2011.

Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior – IF/UFG



Profa. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes – IQ/UFG



Prof. Dr. Sebastião William da Silva – IF/UnB

Dedicatória

A **Deus**, por ter me dado o maravilhoso dom da vida, sem o qual eu não poderia nem começar este trabalho.

Aos meus pais, **Antônio** e **Marineuza**, por serem de longe os primeiros a terem acreditado no meu potencial e investido amor, tempo e recursos em mim.

A minha esposa **Marta** por estar ao meu lado e sempre torcendo por mim, te amo minha linda.

Agradecimentos

Ao **Professor Dr. Adolfo Franco Júnior**, pelo privilégio de sua orientação, pelo exemplo, amizade e confiança no meu trabalho. Muito Obrigado por ter me aceitado em seus projetos.

Aos meus “irmãos” de pesquisa **Thiago** (bola de fogo) e **Marcelo** pela ajuda no início do meu mestrado e pela ajuda em vários outros momentos da minha vida.

Aos colegas do Grupo de Física de Materiais pelos momentos de descontração, correções e ensinamentos.

Ao Instituto de Física da UFG, pelo acolhimento, estrutura e recursos materiais que necessitei durante o trabalho. Também pelos funcionários que sempre me deram assistência quando necessitei.

Ao Instituto de Química pelo Programa de Mestrado e a grande oportunidade de participar do mesmo. Também agradeço aos funcionários do mesmo instituto, especialmente aos da Central Analítica, pela ajuda com as técnicas de caracterização usadas neste trabalho.

Resumo

A nanociência e a nanotecnologia têm apresentado um grande crescimento devido às novas propriedades exibidas por materiais em regime nanométrico. Por isso, materiais magnéticos com tamanhos cada vez menores têm sido estudados; dentre estes materiais, as ferritas têm sido extensivamente pesquisadas em novas aplicações como carreadoras de fármacos e composição de ferrofluidos. Neste trabalho ferritas mistas de cobalto e magnésio, $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ onde $0 \leq x \leq 0,6$, foram sintetizadas através do método de hidrólise forçada, que envolve a hidrólise de uma mistura de sais precursores em um meio orgânico a médias temperaturas. A caracterização estrutural dos materiais obtidos foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); ainda foram realizadas análises de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), de Termogravimetria (TG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA). A caracterização magnética destes materiais foi realizada em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), com campos aplicados de -2 a +2 Tesla e temperaturas de 273, 323 e 373 K, e em um Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS), em temperaturas de 4 a 300 K. Os materiais sintetizados apresentaram estrutura de espinélio com baixa cristalinidade e diâmetros médios de cristalito menores que 5 nm. A presença de resíduos orgânicos provenientes da etapa de síntese foi detectada e quantificada nas amostras; além disso, observou-se um aumento da cristalinidade das mesmas quando tratadas termicamente. Através das curvas de magnetização a temperatura ambiente das amostras, observou-se que as mesmas apresentavam superparamagnetismo. Os valores de Magnetização de Saturação (M_s) a temperatura ambiente foram de 260,29, 237,42, 198,27, 191,25 e 161,49 emu/cm³ para as amostras com $x = 0, 0,2, 0,4, 0,5$ e $0,6$, respectivamente; logo a substituição de íons Co^{2+} por Mg^{2+} causa a diminuição da magnetização de saturação das amostras. Através de curvas de *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC) os valores das Temperaturas de Bloqueio (T_B) e, conseqüentemente, das Constantes de Anisotropia Efetiva (K_{ef}) das amostras foram obtidos; estes valores foram de, respectivamente, 196 K e $1,41 \times 10^7$ ergs/cm³ para a amostra com $x = 0$; 178 K e $1,28 \times 10^7$ ergs/cm³

para a amostra com $x = 0,2$; 172 K e $1,24 \times 10^7$ ergs/cm³ para a amostra com $x = 0,4$; 172 K e $1,24 \times 10^7$ ergs/cm³ para a amostra com $x = 0,5$ e 146 K e $1,05 \times 10^7$ ergs/cm³ para a amostra com $x = 0,6$. Todos os valores de T_B e de K_{ef} obtidos decresceram frente ao aumento da concentração de Mg^{2+} , o que foi explicado em termos da diminuição de M_s ao longo da série de amostras. Uma comparação entre os valores de constante de anisotropia foi feita para a amostra $x = 0$, a ferrita de cobalto no estado *bulk* e nanopartículas de ferrita de cobalto com 8,5 nm de diâmetro; visto que o valor desta constante é consideravelmente maior para a amostra $x = 0$ conjecturou-se que as contribuições de superfície e de interações magnéticas entre partículas à energia de anisotropia sejam maiores para a amostra $x = 0$ do que para as nanopartículas de $CoFe_2O_4$ usadas na comparação.

Abstract

The nanoscience and nanotechnology exhibited an outstanding development, which have been caused by the unusual properties featured by materials in the nanometric regime. Because of this, many magnetic materials with sizes smaller than before have been studied; among these materials, the ferrites have been extensively researched in new applications as drug carriers and ferrofluid components. In this work cobalt magnesium mixed ferrites, $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ where $0 \leq x \leq 0.6$, were synthesized by the forced hydrolysis method, which involves the hydrolysis of precursor salts mixed in a organic medium under mild heating. The structural characterization of the obtained materials was done by X-Ray Diffraction (DRX) and Transmission Electron Microscopy (MET); beyond these, the materials were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA). The magnetic characterization was done in a Vibrating Sample Magnetometer (VSM), in applied fields varying from -2 to +2 Tesla and at 273, 323 and 373 K temperatures, and in a Physical Properties Measuring System (PPMS) operating in a temperature range of 4 to 300 K. The synthesized materials featured the characteristic spinel structure from ferrites, low crystallinity and average crystallite diameter below 5 nm. The presence of organic residues from the synthetic step was detected and quantified in the samples; beyond this, an increase of crystallinity of the material was observed when this is thermally treated. Using the room temperature and above room temperature magnetization curves of the samples, the superparamagnetic behavior was detected and confirmed. The saturation magnetization of the samples at room temperature were 260.29, 237.42, 198.27, 191.25 e 161.49 emu/cm³ to the samples with $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5$ e 0.6 , respectively; then, the substitution of Co^{2+} with Mg^{2+} caused the decrease of saturation magnetization of the synthesized samples. The samples Blocking Temperature (T_B) were obtained of the Zero Field Cooling (ZFC) and Field Cooling (FC) curves, and, with those values, the Effective Anisotropy Constants (K_{ef}) of each sample were calculated; the obtained values were 196 K and 1.41×10^7 ergs/cm³ to the $x = 0$ sample; 178 K and 1.28×10^7 ergs/cm³ to the $x = 0.2$ sample; 172 K and

1.24×10^7 ergs/cm³ to the $x = 0.4$ sample; 172 K and 1.24×10^7 ergs/cm³ to the $x = 0.5$ sample and 146 K and 1.05×10^7 ergs/cm³ to the $x = 0.6$ sample. The trend featured by the obtained T_B and K_{ef} values was directly associated with the M_s trend. A comparison of the Anisotropy Constants between the $x = 0$ sample, a bulk and a 8.5 nm diameter cobalt ferrite were also done; among these, the $x = 0$ sample featured a higher value of K_{ef} , therefore, the $x = 0$ sample anisotropy energy seems to be composed by superficial and interparticle magnetic effects contributions besides the magnetocrystalline energy contribution.

SUMÁRIO

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	v
SUMÁRIO.....	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1 - Objetivos Gerais	6
2.2 - Objetivos Específicos	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 - Propriedades Magnéticas	7
3.1.1 - Superparamagnetismo	12
3.1.2 - Anisotropia	16
3.2 - Ferritas	19
3.2.1 - Estrutura Cristalina das Ferritas.....	20
3.2.2 - Propriedades Magnéticas	23
3.3 - Nanopartículas de Ferritas	26
3.3.1 - Ferritas de Cobalto.....	26
3.3.2 - Ferritas de Magnésio	28
3.4 - Tipos de Síntese de Nanopartículas.....	28
3.4.1 - Reação no estado sólido.....	29
3.4.2 - Reação de Combustão	30
3.4.3 - Reação de Coprecipitação	31
3.4.4 - Método Sol-Gel	32
3.4.5 - Método de Hidrólise Forçada	32

3.5 - Método de Hidrólise Forçada.....	33
3.5.1 - Processo de Hidrólise	33
3.5.2 - Processo de Condensação	34
3.5.3 - Influência dos Parâmetros Experimentais.....	35
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	39
4.1 - Síntese do Material.....	39
4.1.1 - Materiais	39
4.1.2 - Quantidades utilizadas.....	39
4.1.3 - Metodologia	43
4.2 - Análise Estrutural	46
4.2.1 - Difração de Raios-X (XRD)	46
4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	48
4.3 - Análise Térmica.....	49
4.3.1 - Termogravimetria (TG).....	49
4.3.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA)	50
4.4 - Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	51
4.5 - Análises Magnéticas.....	54
4.5.1 - Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	54
4.5.2 - Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS).....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1- Caracterização Estrutural	57
5.1.1- Difração de Raios-X.....	57
5.1.2- Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	60
5.2- Espectroscopia de Infravermelho	62
5.3 – Caracterização Térmica.....	66
5.3.1 - Atmosfera de N ₂	66
5.3.2 - Atmosfera de Ar Sintético	68

5.4 – Caracterização Magnética	72
5.4.1 - Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	73
5.4.2 - Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS).....	76
CONCLUSÕES	81
BIBLIOGRAFIA	83
TRABALHOS APRESENTADOS	90
ANEXO.....	92

LISTA DE TABELAS:

Tabela 3-1 - Combinações entre cátions que resultam em uma estrutura cristalina de espinélio. (VALENZUELA, 1994).....	20
Tabela 3-2 – Alocação dos íons metálicos na célula unitária de uma ferrita MFe_2O_4 . (CULLITY e GRAHAM, 2009).....	23
Tabela 3-3 - Valores calculados de momentos magnéticos iônicos de alguns íons metálicos. (CULLITY e GRAHAM, 2009).....	24
Tabela 3-4 - Distribuição iônica e momento magnético de rede de algumas ferritas. (CULLITY e GRAHAM, 2009).....	26
Tabela 3-5 - Aplicações gerais de ferritas até o ano de 1992. Adaptado de Bahadur (1992).	27
Tabela 4-1 – Massas de reagentes usados para a síntese das amostras.	41
Tabela 5-1 – Valores de parâmetros estruturais para a série de amostras obtidas.....	58
Tabela 5-2 - Lista dos estiramentos responsáveis pelas bandas observadas na Figura 5.6.	63
Tabela 5-3 - Valores de v_{tet} e v_{oct} para as ferritas $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ com $x = 0, 0,2, 0,4, 0,5$ e $1,0$	65
Tabela 5-4 – Valores de T_B e K_{ef} das amostras $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$	79

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1-1 - Demonstrativo do crescimento dos trabalhos publicados entre 1980 e 2010 envolvendo o termo nano. Os dados foram retirados do portal ISI <i>Web of Knowledge</i>	1
Figura 3-1 - Tipos de movimento do elétron: (a) movimento orbital; (b) movimento de spin. (CALLISTER JR., 2001)	8
Figura 3-2 - Características de comportamento magnético. Na figura são mostradas a disposição dos átomos com seus respectivos momentos magnéticos na ausência de H , e a dependência de $1/\chi$ com T , onde T_C , T_N e σ_S são, respectivamente, as Temperaturas de Curie e de Néel e Magnetização de Saturação. Adaptado de (CULLITY e GRAHAM, 2009).	10
Figura 3-3 - Curva de histerese de um material ferro- ou ferrimagnético. Adaptado de (ABC OF ELECTRONICS, 2008).	12
Figura 3-4 - Representação de um espécime com monodomínio (a) e multidomínio (b) magnético. (CHIKAZUMI, 1997)	13
Figura 3-5 - Variação de H_C com relação ao diâmetro de partícula. Onde MD significa região de multidomínio, SD região de monodomínio e SP região superparamagnética. (CULLITY e GRAHAM, 2009)	14
Figura 3-6 - Interações entre spin, órbita e rede responsáveis pela origem da anisotropia cristalina. Adaptado de CULLITY e GRAHAM (2009).	17
Figura 3-7 – Representação das direções do momento magnético (μ), eixo de fácil magnetização (E_a) e o campo magnético aplicado (H), assim como os ângulos formados entre E_a e μ (θ) e μ e H (α).	17
Figura 3-8 – Gráfico da barreira de energia a ser enfrentada por uma partícula superparamagnética na reversão do seu momento magnético. (CAMILO, 2006)	18
Figura 3-9 – Ilustração da Célula Unitária de uma Ferrita Cúbica onde: (a) representação de um Sítio Tetraédrico; (b) representação de um Sítio Octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção a composta por $\frac{1}{4}$ da célula unitária. (CULLITY e GRAHAM, 2009)	22
Figura 3-10 - Interações de troca entre os íons de uma ferrita cúbica. Adaptado de Cullity (2009).	24

Figura 3-11 - Representação esquemática das interações de spin de $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$	25
Figura 3-12 - Relação entre a carga eletrônica do íon metálico (Z) e pH do meio. (BRINKER e SCHERER, 1990).....	37
Figura 3-13 - Micrografia de partículas de hidróxido de índio obtidas por maturação por 2 horas a 85°C em soluções contendo $7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ e diferentes concentrações de Na_2SO_4 : (A) $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 2,6; (B) $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3,0; (C) $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 2,7 e (D) $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3,0.....	38
Figura 4-1 - Sistema de refluxo utilizado para a realização da síntese de hidrólise forçada.	43
Figura 4-2 – Fluxograma representando as etapas seguidas durante o procedimento experimental para a síntese do material desejado.	44
Figura 4-3 - Interação dos feixes incidentes com os planos cristalográficos de uma estrutura cristalina. (JENKINS e SNYDER, 1996).....	47
Figura 4-4 - Efeito do alargamento de pico de um Difratoograma de Raios-x causado pelo tamanho de partícula (a) comparado a um sinal sem este tipo de efeito (b). (CULLITY, 1956)	48
Figura 4-5 - Esquema básico das partes constituintes de uma termobalança. Adaptado de (HATAKEYAMA e LIU, 1998).....	49
Figura 4-6 - Apresentação simplificada dos Componentes de um aparato de DTA. Adaptado de (HATAKEYAMA e LIU, 1998).....	51
Figura 4-7 - Movimentos vibracionais da água e seus respectivos ν para (a) estiramento simétrico, ν_s , (b) estiramento assimétrico, ν_{as} , e (c) deformação angular, δ_s . (SILVERSTEIN, 1979).....	53
Figura 4-8 - Arranjo básico de um VSM. Adaptado de (FONER, 1996).	55
Figura 5-1 – Difratoograma de Raios-X das amostras $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Em frente de cada difratograma a estequiometria da amostra analisada é indicada, e os índices de Miller de cada pico são indicados.	57
Figura 5-2 – Difratoogramas de Raios-X de parcelas da amostra $x = 0$ tratadas a: (a) 150°C por 1 hora; (b) 300°C por 1 hora; (c) 450°C por 1 hora; (d) 450°C por 2 horas.	59
Figura 5-3 – Gráfico representando a tendência de crescimento das nanopartículas de CoFe_2O_4 após serem submetidas a tratamento térmico.	60

Figura 5-4 – Micrografia da amostra com estequiometria $x = 0,5$ obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	61
Figura 5-5 – Histograma resultante da contagem de diâmetro das partículas presentes na micrografia.....	62
Figura 5-6 – Espectro de infravermelho das amostras $x = 0, 0,2, 0,4$ e $0,5$. Na Figura são indicadas as bandas causadas por compostos orgânicos residuais da etapa de síntese.....	62
Figura 5-7 – Espectros de Infravermelho obtidos de parcelas das amostras $x = 0$ sem tratamento, relavadas e tratadas termicamente.....	64
Figura 5-8 – Espectros de infravermelho das amostras $x = 0, 0,2, 0,4$ e $0,5$ na faixa de 400 a 750 cm^{-1}	64
Figura 5-9 - Termograma das amostras com $0 \leq x \leq 0,6$ obtido em atmosfera de gás nitrogênio.....	67
Figura 5-10 - Resultados de DTA em atmosfera de N_2 para as amostras $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 0,6$	68
Figura 5-11 - Termograma da amostra com estequiometria $x = 0$. As perdas são indicadas ao longo da curva.....	69
Figura 5-12 - Termogramas de alíquotas da amostra com estequiometria $x = 0$ tratadas termicamente a 110°C (curva preta), a 210°C (curva vermelha) e a 550°C (curva azul).....	70
Figura 5-13 - Resultados de Análise Térmica Diferencial para a amostra com estequiometria $x = 0$ sem tratamento térmico (curva vinho), tratada termicamente a 110°C (curva preta), 210°C (curva vermelha) e 550°C (curva azul).	71
Figura 5-14 – Curvas de magnetização de todas as amostras à temperatura ambiente.....	73
Figura 5-15 - Magnetização de Saturação das amostras obtida por extrapolação de M versus $1/H \rightarrow 0$	74
Figura 5-16 - Curva de magnetização da amostra $x = 0$ a temperatura ambiente na região de -100 Oe a 100 Oe	75
Figura 5-17 - Gráfico contendo a sobreposição das curvas de magnetização obtidas em temperaturas distintas (a) e as curvas de magnetização em cada temperatura (b) da amostra com $x = 0$	76

Figura 5-18 - Curvas de Magnetização obtidas por ZFC e FC para a amostra $x = 0$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,4$ (c), $x = 0,5$ (d) e $x = 0,6$ (e). As Temperaturas de Bloqueio para cada amostra são indicadas em cada gráfico.	77
Figura 5-19 - Tendência de T_B versus Fração Molar de Magnésio na amostra. As barras de erro são devido ao erro experimental da medida, e a linha serve como guia da tendência linear calculada dos valores de T_B	77
Figura 5-20 - Valores de K_{ef} para todas as amostras em função da Fração Molar de Mg^{2+} presente na amostra. A linha indica um valor médio de K_{ef} a todas as amostras.	79

INTRODUÇÃO

Atualmente, a ciência tem se ocupado com objetos de estudo cada vez mais precisos e discretos. Um fato que comprova esta suposição é o aumento surpreendente do número de pesquisas que envolvem o termo nano (do grego “anão”) que pode ser visualizada na Figura 1-1. Na ciência o prefixo nano é usado para indicar um bilionésimo, ou seja, 10^{-9} ; logo um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de metro (10^{-9} m). A título de comparação, o diâmetro médio de um átomo é de 0,2 nm (CHAVES, 2002), uma bactéria mede 1.000 nm e um fio de cabelo humano mede aproximadamente 30.000 nm.

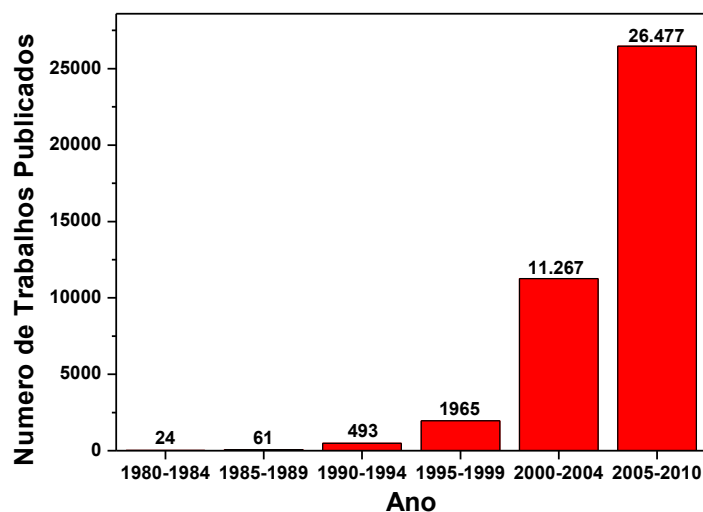


Figura 1-1 - Demonstrativo do crescimento dos trabalhos publicados entre 1980 e 2010 envolvendo o termo nano. Os dados foram retirados do portal ISI *Web of Knowledge*.

A nanociência foi idealizada em 1959, por Richard P. Feynman, através de uma palestra proferida num encontro da Sociedade Americana de Física. (FEYNMAN, 1959) Nesta palestra Feynman propôs aos seus colegas uma tarefa até então não realizada: manipular os átomos individualmente. Se conseguissem realizar esta tarefa, conseguiriam, por exemplo, condensar

todas as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica em uma cabeça de alfinete, realizando uma redução no tamanho da página em 25 mil vezes.

Entretanto, a manipulação atômica foi um sonho até os anos 80. (SILVA, 2002) Nesta década foi iniciado o desenvolvimento dos microscópios de varredura por sonda, que são capazes de mapear objetos de dimensões nanométricas por meio de uma agulha muito fina, construindo uma imagem com resolução em escala atômica. Dentre estes microscópios estão os microscópios de tunelamento, de força atômica e de campo. Usando um microscópio de tunelamento, em 1990, cientistas da IBM manipularam 35 átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel e escreveram sobre a mesma o logotipo desta empresa. (CHAVES, 2002)

Nanosólidos, ou também chamadas de nanopartículas, nanotubos, nanobastões, nanopontos, nanocristalitos, etc., apresentam morfologia esférica, tubular, alongada, etc., e medem de 1 a 100 nm. Vários estudos acerca das propriedades de nanosólidos têm sido realizados, e, em comparação aos seus correspondentes sólidos extensos (ou em inglês *bulk*), nanosólidos apresentam diferentes propriedades físicas (resistência mecânica, plasticidade, difusividade, reatividade química, modo de crescimento de cristal), termodinâmicas (temperaturas críticas para transições de fase e transporte de calor), dinâmicas de rede (modos óticos e acústicos de vibração de rede), ótica (foto-emissão e foto-absorção), eletrônicas (posicionamento dos níveis de energia), magnéticas (modulação da magnetização, coercividade, remanescência, anisotropia) e desempenho dielétrico. (SUN, 2007)

Dos modelos que tentam explicar esta diferença entre as propriedades de nanosólidos e sólidos monocristalinos, o modelo de razão superfície volume é o mais utilizado. A título de ilustração, considere-se que, para um ponto esférico com 1 μm de diâmetro, a soma dos volumes contendo todos os átomos de superfície é somente 1% do volume total do sólido; quando o ponto esférico tem seu diâmetro diminuído para 10 nm, a mesma operação resulta em 25% do volume total do sólido; este valor chega a 100% quando o ponto esférico apresenta cerca de 1 nm de diâmetro. (SUN, 2007) Como observado neste exemplo, a razão volume-superfície de um sólido aumenta com a

diminuição do tamanho do mesmo, portanto, em comparação a sólidos com maiores diâmetros (por exemplo μm), os nanosólidos apresentarão maiores razões volume-superfície e, conseqüentemente, propriedades diferentes das apresentadas por aqueles.

Devido às novas propriedades observadas na escala nanométrica, as aplicações de materiais nanoestruturados são tratadas pela Nanotecnologia. A Nanotecnologia já encontra aplicação na grande maioria dos setores industriais e de serviços, tais como indústria automobilística e aeronáutica, eletrônica e de comunicações, química e de materiais, farmacêutica, setor de fabricação, setor energético e de defesa. (NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL, 1999) Por causa do grande volume de pesquisas e aplicações envolvendo materiais nanoestruturados, algumas projeções em torno do mercado envolvendo a Nanotecnologia estimam a movimentação de um trilhão de dólares entre os anos de 2010 e 2015. (NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL, 2004)

Qualquer pessoa já teve a oportunidade de observar a atração ou repulsão entre dois ímãs quando estes são aproximados um do outro. Este fenômeno é causado por conta das propriedades magnéticas apresentadas por cada um dos ímãs; estas propriedades são investigadas pelo magnetismo. O primeiro relato de propriedades magnéticas é associado aos gregos em meados de 800 a.C.; já a primeira aplicação do magnetismo foi na invenção da bússola realizada pelos chineses na Antiguidade. (REZENDE, 2002) O magnetismo é uma propriedade originada por fenômenos eletrônicos, e como todos os materiais são constituídos por átomos, que por sua vez são constituídos por cargas eletrônicas positivas e negativas (prótons e elétrons), conclui-se que todos os materiais apresentam algum tipo de comportamento magnético. O comportamento magnético de um material qualquer será definido pela disposição dos seus elétrons em sua estrutura atômica; este comportamento pode ser identificado na presença de um campo externo aplicado, pois na presença deste, o objeto de estudo exibirá alguma reação característica de certo comportamento magnético. Os comportamentos magnéticos mais relevantes são o diamagnetismo, paramagnetismo,

ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

Alguns materiais extensos apresentam propriedades magnéticas interessantes a certas aplicações. Já no final do século XIX, após as contribuições de Oersted, Ampère, Faraday e Henry, que desenvolveram a relação entre a eletricidade e o magnetismo, ímãs permanentes foram prontamente aplicados em motores e geradores elétricos. (REZENDE, 2002) Mais recentemente as ferritas, que representam uma classe de materiais magnéticos, têm sido aplicadas no armazenamento e na leitura de dados; através da gravação magnética foi possível desenvolver poderosos meios de armazenamento de dados, contribuindo cada vez mais para o desenvolvimento de mídias de armazenamento com maior capacidade.

A miniaturização de materiais magnéticos, e por sua vez das ferritas, certamente abriu um grande leque de aplicações tecnológicas inéditas a esta classe de materiais. Este processo causa uma mudança notável nas propriedades magnéticas do material, pelo surgimento de um comportamento magnético conhecido como superparamagnetismo. Partículas superparamagnéticas apresentam propriedades magnéticas diferentes das apresentadas por partículas ferro- ou ferrimagnéticas; por exemplo, para a ferrita de cobalto na forma *bulk* a Magnetização de Saturação, M_s , e a Coercividade, H_c , apresentam valores de 423,2 emu/cm³ e 0,98 Oe (BATE, 1980), enquanto que para nanopartículas com diâmetro de aproximadamente 5 nm $M_s = 260$ emu/cm³ e $H_c = 0$ Oe.

Por apresentarem propriedades magnéticas diferentes em comparação às partículas de maior diâmetro, as nanopartículas de ferrita superparamagnéticas podem ser aplicadas tanto nas situações já citadas como na biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica, catálise e biossensores. (CAMILO, 2006) As aplicações biológicas de nanopartículas de ferritas são favorecidas por características como o tamanho, que pode ser comparável ao de um vírus, uma célula, uma proteína ou um gene, a possibilidade de ser revestida por uma molécula com atividade biológica, a mobilidade, adquirida quando as nanopartículas são usadas sob a forma de

ferrofluidos e a especificidade, ou seja, o controle através de um campo magnético externo aplicado. (PANKHURST, CONNOLLY, *et al.*, 2003)

A modificação de propriedades físico-químicas é um desafio à ciência, pois isto implica a modificação de algum aspecto do objeto de estudo; até este ponto pode se notar modificações causadas pela miniaturização de materiais. Porém além da miniaturização de materiais, a dopagem é um método de modificação bastante usado. A dopagem de materiais nada mais é do que a introdução de algum componente, o dopante, no material, por exemplo, a dopagem de cerâmicas cristalinas pode resultar em ligas, assim como as ligas metálicas. (NOVIKOV, 2003) Alguns materiais magnéticos podem ser dopados com íons não magnéticos, e assim, terem suas propriedades magnéticas alteradas. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

Devido às possibilidades de estudo proporcionadas pela miniaturização de partículas magnéticas, mostra-se interessante o estudo de algumas propriedades magnéticas de nanopartículas com diâmetro menor que 10 nm. Ainda, a modificação de propriedades magnéticas em decorrência da dopagem de uma ferrita com um dopante não magnético apresenta um interessante tópico de estudo. Portanto, neste trabalho, nanopartículas mistas de ferritas de cobalto e magnésio, com tamanho abaixo de 10nm, serão sintetizadas e caracterizadas estruturalmente e magneticamente.

OBJETIVOS

2.1 - Objetivos Gerais

O objetivo geral deste trabalho é a síntese de nanopartículas de ferritas mistas de cobalto e magnésio, $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, em várias proporções, com $0 \leq x \leq 0,6$, caracterizar as propriedades magnéticas, estruturais e térmicas dos produtos obtidos, e, com base nos resultados, interpretar os efeitos causados pela dopagem deste material com o íon Mg^{2+} .

2.2 - Objetivos Específicos

A fim de cumprir os objetivos gerais propostos, os seguintes tópicos também serão desenvolvidos neste trabalho:

- A síntese das nanopartículas em questão será feita pela Reação de Hidrólise Forçada, a fim de produzir nanopartículas com tamanhos menores que 10 nm e estreita distribuição de tamanho.
- A caracterização estrutural, magnética e térmica será realizada com auxílio das seguintes técnicas: Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia de Infravermelho, Magnetometria de Amostra Vibrante, Sistema de Medida de Propriedades Físicas, Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.
- A avaliação das propriedades magnéticas dos produtos obtidos será feita a temperaturas desde 4K a 398K a fim de verificar o efeito da dopagem realizada sobre tais propriedades.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será desenvolvida uma breve revisão bibliográfica com o intuito de fornecer ao leitor algumas informações sobre conceitos, teorias e modelos que, em algum momento oportuno, serão evocadas e usadas na discussão dos resultados obtidos. Esta seção será dividida nas seguintes subseções: Propriedades Magnéticas, Ferritas, Nanopartículas de Ferritas, Tipos de Síntese de Ferritas e Método de Hidrólise Forçada.

3.1 - Propriedades Magnéticas

Como exibido na seção anterior, o magnetismo foi observado pelo homem há muitos anos. O entendimento deste fenômeno físico está em constante desenvolvimento, porém o magnetismo moderno teve início no século XIX com os estudos de Hans Oersted. A seguir a evolução do magnetismo moderno é demonstrada: (GOLDMAN, 2006)

- 1819 - H. Oersted observa o desvio de uma agulha imantada causado pela proximidade de um fio com corrente elétrica.
- 1845 - M. Faraday descobre que todas as substâncias apresentam algum grau de magnetização.
- 1895 - P. Curie mediu o paramagnetismo e o diamagnetismo em várias substâncias, além disso, demonstrou como estes comportamentos variavam com a temperatura.
- 1903 - J. J. Thompson descobre o elétron, fato que confirma a hipótese feita por A. Ampere, que sugeria a existência de uma espécie de corrente molecular que torna um átomo ou uma molécula em um pequeno ímã.
- 1913 – Niels Bohr descreve a teoria quântica da matéria, na qual o magnetismo é causado pelo movimento orbital do elétron em torno do núcleo, e concebe o magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,21 \times 10^{-21}$ erg/Oe).

- 1925 - Goudsmit e Uhlenbeck postularam a existência do spin eletrônico. Quase ao mesmo tempo Heisenberg e Schroedinger desenvolvem a mecânica ondulatória, onde o spin eletrônico é considerado como a origem do magnetismo.

Portanto, atualmente, o spin eletrônico é considerado responsável pelo momento magnético atômico. O spin eletrônico representa o movimento de rotação de um elétron em torno de seu próprio eixo e tem duas possibilidades de rotação, por isso na mecânica ondulatória há dois tipos de spin contrários, o *up* e o *down*. Uma representação clássica do surgimento do momento magnético dos movimentos eletrônicos orbitais e de spin é demonstrada na Figura 3-1.

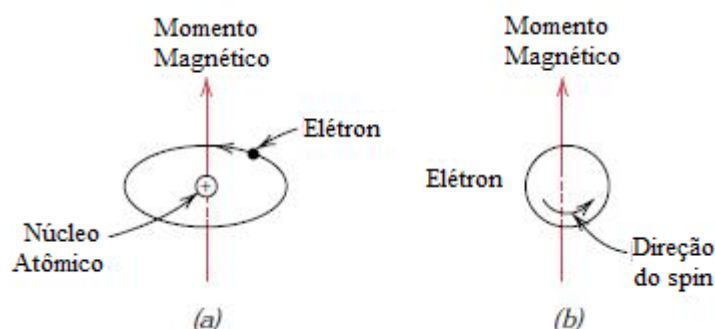


Figura 3-1 - Tipos de movimento do elétron: (a) movimento orbital; (b) movimento de spin. (CALLISTER JR., 2001)

Tendo em mente a origem do momento magnético, o próximo passo é entender a interação entre os momentos magnéticos originados pelos spins eletrônicos, e o surgimento de momento magnético resultante. Visto que há dois tipos de spins eletrônicos, de direções contrárias, espera-se que os momentos magnéticos originados por cada um deles também sejam contrários. Quanto à interação entre os momentos magnéticos, considera-se positiva a interação entre momentos originados por spins de mesma direção, e negativa entre aqueles originados por spins de direções opostas. Comumente, momentos magnéticos são representados por setas para cima ou para baixo (vide Figura 3-1); tal representação também será utilizada em alguns momentos deste trabalho.

Como apontado por Faraday, em 1925, toda substância apresenta algum tipo de comportamento magnético, contudo o tipo de comportamento apresentado é dependente da distribuição eletrônica ao longo da estrutura atômica em questão, que, por conseguinte, definirá a presença ou ausência de momentos magnéticos atômicos na ausência de um campo magnético aplicado, H . Um parâmetro útil para explicar tipo de comportamento magnético de um material é o da susceptibilidade, representado por χ , que é a razão entre a magnetização de um material e o campo magnético aplicado sobre a mesma. A seguir os principais tipos de comportamentos magnéticos serão apresentados e a relação $1/\chi$ vs. Temperatura, T , por cada tipo de comportamento, mostrada na Figura 3-2:

- **Diamagnetismo** - Diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo que não é permanente e persiste apenas enquanto um campo magnético externo está sendo aplicado sobre a amostra. É induzido pela troca de direção do movimento orbital eletrônico em presença do campo externo aplicado. Seu momento magnético é extremamente pequeno e tem direção contrária à do campo externo aplicado, ou seja, em presença de H estes materiais apresentarão magnetização negativa.
- **Paramagnetismo** - Em alguns materiais sólidos, cada átomo possui um momento de dipolo em consequência da presença de elétrons desemparelhados. Na ausência de campo magnético externo aplicado, todos os momentos magnéticos presentes no sólido estão em direções aleatórias, logo o material apresentará momento magnético total nulo. Mas, quando H é aplicado, o material apresenta alinhamento paralelo ao campo.
- **Ferromagnetismo** - Alguns materiais metálicos possuem momento magnético permanente, ou seja, na ausência de H , e apresentam altos valores de magnetização permanente. Tais materiais apresentam os maiores valores de χ , portanto, em presença de H , altos valores de magnetização serão esperados. Estas características descrevem o ferromagnetismo que é apresentado pelo Ferro, Níquel, Cobalto e alguns metais terra-rara como o Gadolínio. A origem do momento magnético permanente destes materiais se dá nos átomos do material, que exibem momento magnético atômico e se auto-organizam. Esta interação é

positiva, ou seja, todos os momentos magnéticos possuem a mesma direção e contribuem para a formação de um momento magnético resultante, que possuirá a mesma direção daqueles que o formaram e subsistirá na ausência de H .

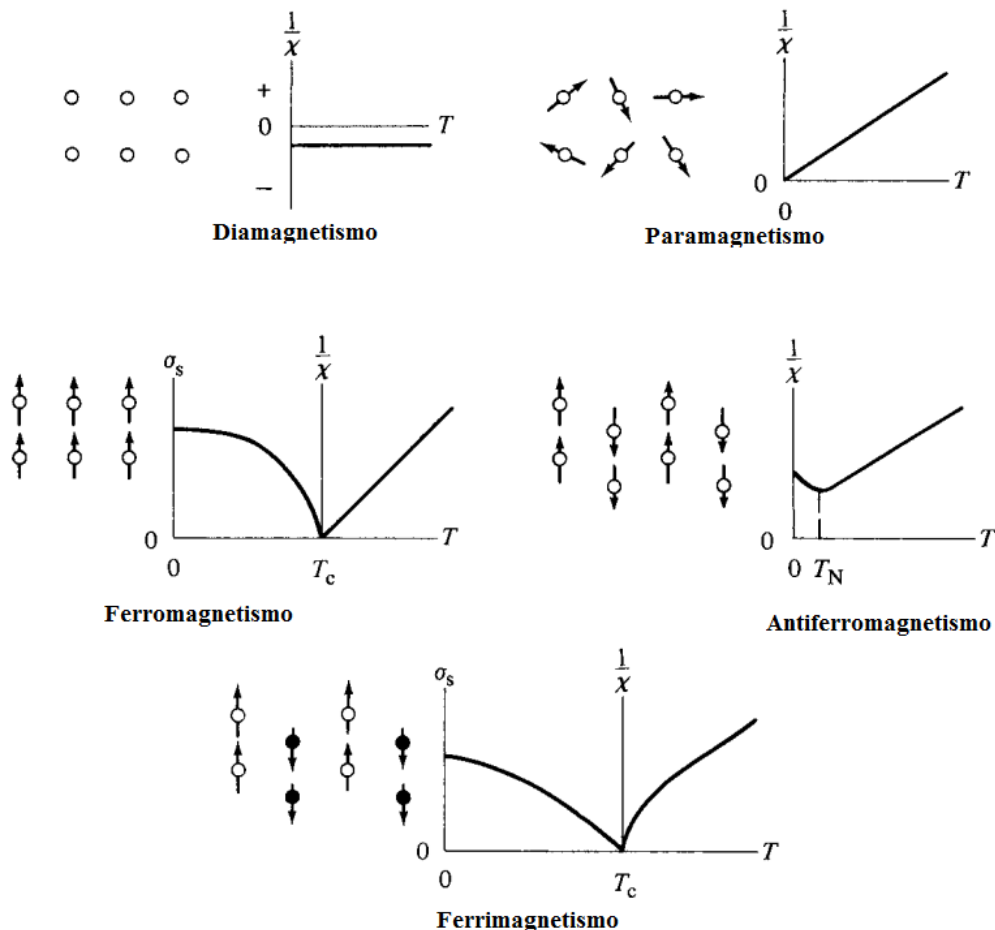


Figura 3-2 - Características de comportamento magnético. Na figura são mostradas a disposição dos átomos com seus respectivos momentos magnéticos na ausência de H , e a dependência de $1/\chi$ com T , onde T_c , T_N e σ_s são, respectivamente, as Temperaturas de Curie e de Néel e Magnetização de Saturação. Adaptado de (CULLITY e GRAHAM, 2009).

- **Antiferromagnetismo** - Alguns materiais, assim como os ferromagnéticos, são capazes de apresentarem em sua estrutura interação de momentos magnéticos atômicos. Nos materiais ferromagnéticos esta interação era construtiva, ou seja, todos os momentos magnéticos atômicos presentes na estrutura se alinhavam de modo a maximizar o momento magnético da rede, mas nos materiais antiferromagnéticos, todos os momentos

magnéticos atômicos se alinham antiparalelamente de modo a neutralizar o momento magnético da rede. Um exemplo típico de material antiferromagnético é o MnO. Este óxido é uma cerâmica iônica que apresenta em sua estrutura os íons Mn^{2+} e O^{2-} , destes íons o Mn^{2+} é o único que apresenta momento magnético atômico. Assim, ao arranjar-se de modo cristalino, os íons de Mn^{2+} se posicionam de maneira que os momentos magnéticos atômicos se encontrem antiparalelos.

- Ferrimagnetismo - Até aqui, a interação entre momentos magnéticos atômicos foi apresentada em dois casos extremos: no primeiro todos os momentos magnéticos atômicos se auto-organizam formando interações paralelas resultando em um momento magnético resultante, e no segundo a interação dos momentos magnéticos atômicos é negativa e a auto-organização dos átomos leva à neutralização do momento magnético resultante. O Ferrimagnetismo pode ser considerado como o caso intermediário entre o Ferromagnetismo e o Antiferromagnetismo, ou, melhor dizendo, um Antiferromagnetismo incompleto. Materiais Ferrimagnéticos possuem em sua estrutura metais de diferentes estados de oxidação, ou seja, diferentes momentos magnéticos atômicos, alocados em diferentes sítios da estrutura cristalina. O resultado da interação entre estes momentos magnéticos atômicos é o momento magnético resultante permanente, que apresenta intensidade menor que a de um material Ferromagnético.

É relevante, para este trabalho, discutir a relação exibida na Figura 3-2 para os materiais paramagnéticos e ferrimagnéticos. A relação de $1/\chi$ vs. T de materiais paramagnéticos apresenta aspecto linear crescente, ou seja, a magnetização do material decresce com o aumento da temperatura. Os materiais ferrimagnéticos experimentam mudanças na sua magnetização a partir de um valor específico de temperatura; este valor é chamado de Temperatura de Curie, T_C , e a partir desta temperatura a auto-organização dos momentos magnéticos atômicos ao longo da estrutura destes materiais deixa de existir; a partir deste momento, o material em questão começa a exibir variação $1/\chi$ vs. T semelhante à de um material paramagnético.

Quando submetidos a campos magnéticos aplicados, materiais ferro- e ferrimagnéticos exibirão uma curva de histerese, Figura 3-3. Nesta curva

observamos certo “atraso” do material em desmagnetizar, diferentemente dos materiais dia- e paramagnéticos, ou seja, observamos que o material está desmagnetizado, $M = 0$, em um campo aplicado diferente de zero; a tal campo chamamos de campo coercitivo ou coercividade do material, H_C . Além disso, observamos que quando o campo aplicado é nulo, $H = 0$, a magnetização não é nula; esta magnetização é chamada de magnetização remanescente ou remanescência do material, M_r . Tais fenômenos são causados pelos domínios magnéticos presentes ao longo da estrutura do material. (CULLITY, 2009)

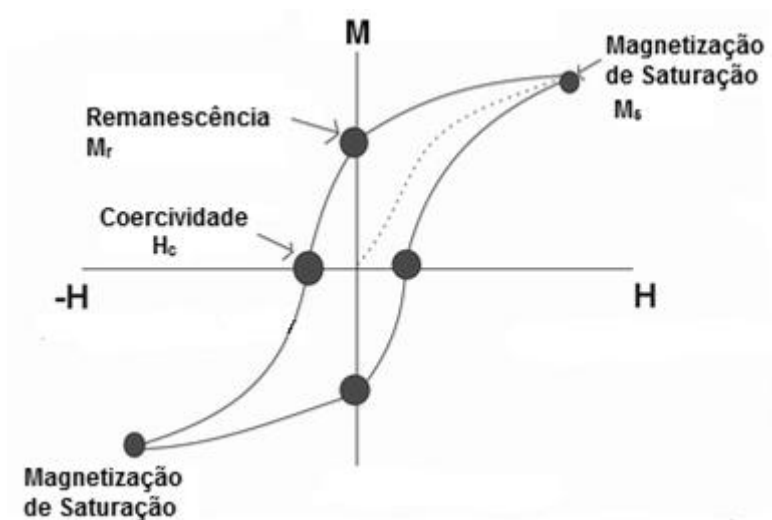


Figura 3-3 - Curva de histerese de um material ferro- ou ferrimagnético. Adaptado de (ABC OF ELECTRONICS, 2008).

3.1.1 - Superparamagnetismo

Amostras macroscópicas de materiais ferro- ou ferrimagnéticas apresentam domínios magnéticos ao longo das estruturas dos espécimes. Domínios magnéticos são considerados como regiões que exibem magnetização resultante que, por sua vez, são constituídos pelo momento magnético resultante dos átomos presentes na estrutura; logo, a magnetização resultante de um espécime dependerá da soma dos momentos magnéticos de seus domínios. A rede cristalina de um espécime ferro- ou ferrimagnético pode ser constituída por vários domínios cristalinos ou por um único domínio; tais espécimes apresentam respectivamente um multidomínio e um monodomínio magnético, Figura 3-4.

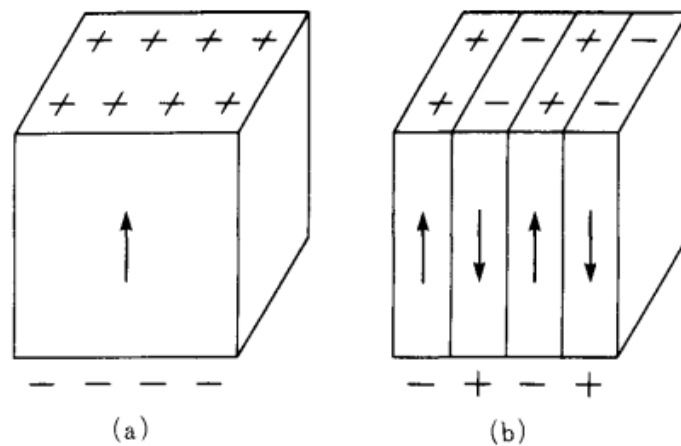


Figura 3-4 - Representação de um espécime com monodomínio (a) e multidomínio (b) magnético. (CHIKAZUMI, 1997)

A formação de domínios magnéticos ao longo da estrutura de um material ferro- ou ferrimagnético é realizada como uma forma de diminuir a energia magnetostática total, pois em regiões entre domínios (paredes) existem átomos desemparelhados que apresentarão alta energia e interações de troca desfavoráveis. Porém, à medida que o tamanho da partícula diminui, o número de spins presentes nas paredes de domínios cresce; abaixo de um valor crítico D_s , o número de spins nestas regiões se torna tão grande que a formação de domínios magnéticos deixa de ser vantajosa do ponto de vista energético. Com isso, tais partículas apresentarão apenas um domínio magnético (monodomínio). Partículas com monodomínios magnéticos apresentam seus momentos alinhados numa única direção, por isso, quando somados, o momento magnético resultante deste tipo de partícula pode chegar a 10^3 - $10^4 \mu_B$. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

A variação de H_C de um espécime ferro- ou ferrimagnético genérico com seu respectivo diâmetro é exibido na Figura 3-5. Uma análise desta variação é feita a seguir: i) a partir dos maiores diâmetros, H_C cresce até certo valor; ii) em D_s as partículas alcançam o valor máximo de H_C e, entre D_s e D_p , o valor de H_C decresce até zero; iii) as partículas com diâmetro abaixo de D_p apresentam H_C nulo, isso porque até mesmo os efeitos da temperatura tem força suficiente para desmagnetizar partículas previamente magnetizadas. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

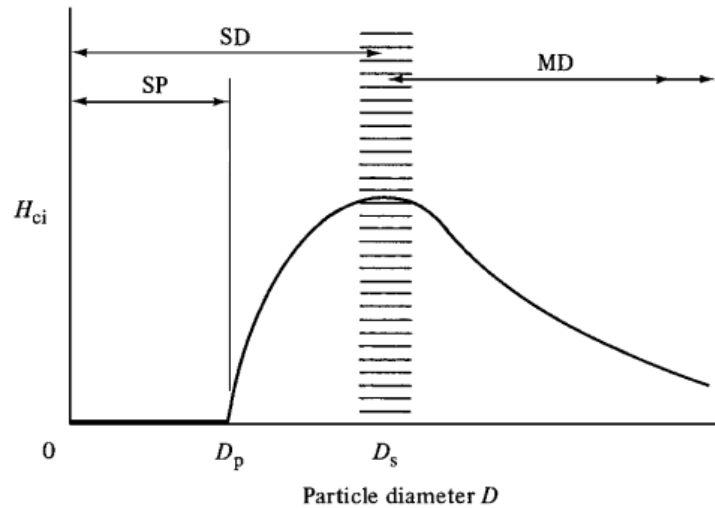


Figura 3-5 - Variação de H_C com relação ao diâmetro de partícula. Onde MD significa região de multidomínio, SD região de monodomínio e SP região superparamagnética. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

O modelo que descreve a flutuação da magnetização das partículas com diâmetro menor que D_p , conhecido por modelo Néel-Brown, é descrito como:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Onde τ é o tempo médio de relaxação da partícula, E_A é a barreira de energia que separa as diferentes configurações angulares do momento magnético da partícula, $k_B T$ é a energia térmica (onde k_B é a constante de Boltzmann com valor de $1,38 \times 10^{-16}$ ergs/K e T a temperatura em K) e τ_0 é uma frequência com valores entre 10^{-9} e 10^{-12} s.

Se o tempo médio de relaxação da partícula τ é maior que o tempo de medida, τ_m , o sistema se encontrará bloqueado, ou seja, a partícula não poderá reverter seu momento magnético durante a medida. Mas, se $\tau < \tau_m$, o momento magnético de cada partícula oscilará rapidamente em várias direções, resultando num momento magnético médio nulo; este comportamento é semelhante ao paramagnético, porém, devido aos milhares de μ_B apresentados por estas partículas, este comportamento é chamado de superparamagnético. A temperatura na qual ocorre a passagem do comportamento superparamagnético para o bloqueado, que corresponde ao comportamento ferrimagnético, é chamada de Temperatura de Bloqueio T_B .

Logo $\tau(T_B) = \tau_m$. Portanto, o comportamento superparamagnético depende tanto do diâmetro, ou volume, de partícula, Figura 3-5, quanto da temperatura do espécime. Sendo assim, usando a equação (3.1) para definir um valor crítico de volume V_{crit} a uma temperatura constante, T_0 , e impondo a condição de que $\tau = \tau_m$, ter-se-á: (CULLITY e GRAHAM, 2009)

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_{crit}}{k_B T_0} \quad (3.2)$$

Quando $\tau_m = 100$ s, a relação se tornará:

$$V_{crit} \approx \frac{25 k_B T}{K_a} \quad (3.3)$$

A partir da equação (3.1) o valor de T_B para um espécime com volume de partícula constante V_0 pode ser calculado, pois quando $\tau = \tau_m$:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_0}{k_B T_B} \quad (3.4)$$

Considerando $\tau_m = 100$ s:

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25 k_B} \quad (3.5)$$

Até aqui, foram apresentadas algumas ideias básicas sobre o superparamagnetismo e as relações envolvendo a temperatura, o volume e a anisotropia do espécime neste tipo de comportamento magnético. Na seção seguinte algumas destas relações serão retomadas na discussão dos aspectos da anisotropia no superparamagnetismo.

Portanto de acordo com a equação (3.5), materiais magnéticos em forma de monodomínios apresentarão dois regimes de acordo com a temperatura T :

$T < T_B \longrightarrow$ regime correspondente ao Ferrimagnetismo

$T > T_B \longrightarrow$ superparamagnético;

3.1.2 - Anisotropia

O processo de magnetização de um espécime depende de vários fatores, tais como intensidade de H , a quantidade de domínios magnéticos presentes na estrutura e a direção de H em relação à estrutura cristalina do espécime. O vetor magnetização em um cristal não é isotrópico, logo a energia total deste dependerá da orientação da magnetização. As direções em que a energia é mínima são conhecidas por direções ou eixos fáceis, e são comumente eixos cristalográficos: $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ em cristais cúbicos e $\langle 0001 \rangle$ em compostos hexagonais. (VALENZUELA, 1994) A energia devida a este fenômeno é causada pela anisotropia magnética.

Existem vários tipos de anisotropia magnética:

1. Anisotropia Cristalina, também chamada de Anisotropia Magnetocristalina.
2. Anisotropia de Forma
3. Anisotropia de Stress
4. Anisotropia induzida por:
 - a) Tratamento Térmico em Campo Magnético Aplicado
 - b) Deformação Plástica
 - c) Irradiação
5. Anisotropia de Troca

De todos estes tipos de anisotropia, a anisotropia cristalina é a única que pode ser considerada intrínseca do espécime. Todos outros tipos de anisotropia são importantes em condições especiais (CULLITY e GRAHAM, 2009), e por serem passíveis de manipulação através de tratamentos específicos sobre o espécime, estes tipos de anisotropia não serão tratados neste trabalho.

A anisotropia cristalina é originada por um tipo de interação intrínseca da estrutura cristalina do espécime que envolve o spin eletrônico, sua respectiva órbita e a rede cristalina a qual pertencem. Esta interação é conhecida por acoplamento spin-órbita e é a responsável pela resistência de uma estrutura cristalina à magnetização. Na Figura 3-6 são apresentadas as intensidades das interações entre spin, órbita e rede. Desta Figura é possível observar que as

interações envolvendo o spin são fracas, enquanto as interações entre órbita e rede são fortes, logo estas últimas são as maiores responsáveis pela anisotropia cristalina. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

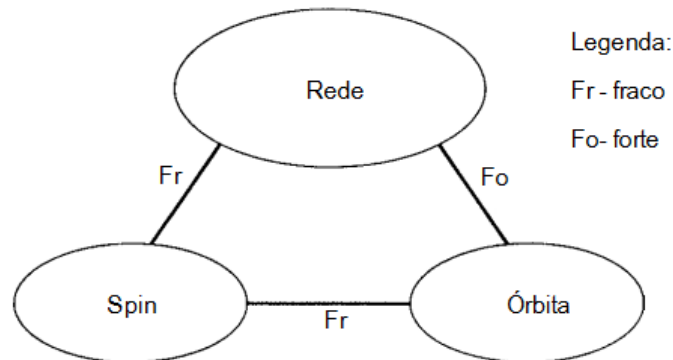


Figura 3-6 - Interações entre spin, órbita e rede responsáveis pela origem da anisotropia cristalina. Adaptado de CULLITY e GRAHAM (2009).

Em espécimes com comportamento superparamagnético a anisotropia, K , apresenta um papel muito importante, pois, em decorrência do diâmetro reduzido de tais partículas, a anisotropia é o único tipo de força envolvida na magnetização e desmagnetização dos espécimes, pois: (CULLITY e GRAHAM, 2009)

$$E_A = KV \sin^2 \theta \quad (3.6)$$

Onde E_A representa a barreira de energia que resiste à rotação de spin e V é o volume da partícula e θ o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento magnético da partícula, vide Figura 3-7.

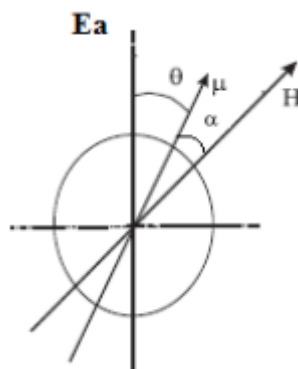


Figura 3-7 – Representação das direções do momento magnético (μ), eixo de fácil magnetização (Ea) e o campo magnético aplicado (H), assim como os ângulos formados entre Ea e μ (θ) e μ e H (α).

Para que a reversão de momento magnético aconteça, a partícula deverá vencer a barreira de energia presente no sistema, o que é mais bem ilustrado na Figura 3-8.

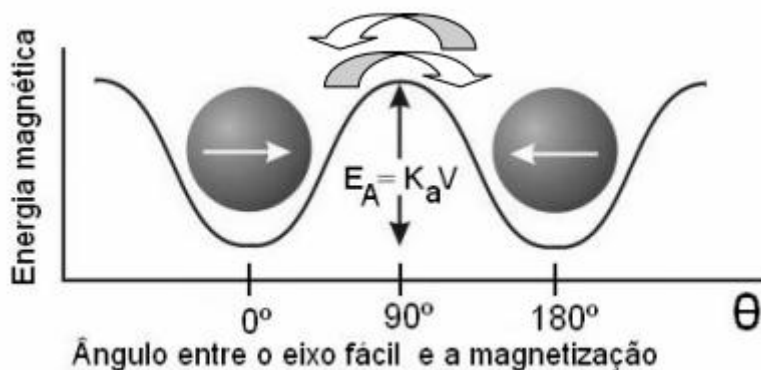


Figura 3-8 – Gráfico da barreira de energia a ser enfrentada por uma partícula superparamagnética na reversão do seu momento magnético. (CAMILO, 2006)

Assim, de acordo com a equação (3.6), quando $\theta = 0^\circ$ ou 180° , a partícula apresentará mínimos de energia anisotrópica, ou seja $E_A = 0$, e quando $\theta = 90^\circ$ E_A alcançará valores máximos de energia, logo $E_A = KV$. Em uma situação superparamagnética, onde apenas a energia térmica será capaz de promover a reversão de magnetização da partícula, o valor máximo de E_A será dado por:

$$E_A = KV = 25k_B T_B \quad (3.7)$$

Como já exposto na seção anterior, a situação limite em que uma partícula apresenta superparamagnetismo é quando $\tau_m = 100$ s. Usando a equação (3.5), a constante de anisotropia de um sistema na temperatura de bloqueio pode ser calculada da seguinte maneira:

$$K = \frac{25k_B T_B}{V} \quad (3.8)$$

Logo, a constante de anisotropia de sistemas superparamagnéticos é diretamente proporcional a T_B e inversamente proporcional ao volume de partícula V ; portanto partículas com maior volume apresentarão valores menores de K , enquanto partículas com menor volume apresentarão valores maiores de K .

Devido à alta razão superfície volume apresentada pelas nanopartículas, uma considerável fração dos átomos estará na superfície, o que causa uma influência considerável em suas propriedades magnéticas. Portanto, efeitos de superfície devem ser considerados na energia de anisotropia de nanopartículas, sendo assim, a barreira de energia E_A é composta por uma constante de anisotropia efetiva chamada K_{ef} . (BODKER, MORUP e LINDEROTH, 1994)

$$E_A = K_{ef}V = K_VV + K_SS \quad (3.9)$$

Onde K_V e K_S são, respectivamente, as constantes de anisotropia de volume e de superfície e S a área superficial. Ainda, considerando-se que as partículas sejam esféricas com diâmetro d : (BODKER, MORUP e LINDEROTH, 1994)

$$K_{ef} = K_V + \frac{6}{d}K_S \quad (3.10)$$

Enfim, nanopartículas apresentarão propriedades magnéticas dependentes de contribuições do volume e da área de superfície da mesma, porém estas não serão as únicas contribuições responsáveis pela energia de anisotropia, pois além destes há de se considerar as contribuições de outros tipos de anisotropia, por exemplo, a de stress e de forma. (BODKER, MORUP e LINDEROTH, 1994)

3.2 - Ferritas

Como dito até aqui, materiais com forte comportamento magnético, mais especificamente ferro- ou ferrimagnético, apresentam aplicações em várias áreas tecnológicas. Dentre os materiais magnéticos, as ferritas são óxidos metálicos duplos, ou seja, apresentam dois íons metálicos diferentes, e, em sua grande maioria, exibem comportamento ferrimagnético quando na forma de sólido extenso. Os primeiros estudos com interesse tecnológico sobre as ferritas foram realizados na década de 1930, já a fabricação de ferritas aplicáveis como ímã permanente deu-se em 1952. (GOLDMAN, 2006) Devido ao seu mecanismo de magnetização e sua microestrutura cerâmica, as ferritas apresentam-se como um interessante objeto de estudo, visto que a simples mudança de lugar de algum de seus íons pode causar modificações em suas propriedades magnéticas. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

A seguir serão descritas algumas características ligadas à estrutura cristalina e algumas propriedades magnéticas de ferritas.

3.2.1 - Estrutura Cristalina das Ferritas

A estrutura cristalina de uma ferrita é classificada de acordo com a forma de empacotamento dos íons de oxigênio ao longo de sua estrutura. Há duas possibilidades de empacotamento do íon oxigênio que, por sua vez dá origem a duas classes de ferritas, uma onde o empacotamento dos íons de oxigênio resulta numa estrutura hexagonal, e outra onde o mesmo empacotamento resulta numa estrutura cúbica. As ferritas que apresentam estrutura hexagonal, por exemplo, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, apresentam estruturas cristalinas compostas por blocos S, R e T que não serão discutidos neste trabalho. As ferritas com estrutura cúbica são classificadas em ferritas de espinélio e de granada; tais nomes são dados em razão da semelhança entre as estruturas cristalinas destas ferritas com os respectivos minerais. Um exemplo de granadas é o composto $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, e de ferritas espinélio CoFe_2O_4 . (VALENZUELA, 1994)

Tabela 3-1 - Combinações entre cátions que resultam em uma estrutura cristalina de espinélio. (VALENZUELA, 1994)

Cargas envolvidas	Composto
2,3	NiFe_2O_4
2,4	Co_2GeO_4
1,3,4	LiFeTiO_4
1,3	$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$
1,2,5	LiNiVO_4
1,6	Na_2WO_4

As ferritas espinélio pertencem a uma grande classe de óxidos metálicos que apresentam a estrutura cristalina do mineral espinélio, MgAl_2O_4 . A grande abundância destes óxidos é um grande sinal de que a estrutura cristalina apresentada por eles apresenta grande estabilidade, pois mais de 140 óxidos e 80 sulfitos pertencentes a esta classe já foram estudados. Várias combinações catiônicas são capazes de formar uma estrutura de espinélio; a regra a ser

observada é a soma das cargas destes cátions totalizar 8+, a fim de balancear a carga dos ânions. Um exemplo das várias combinações que resultam em uma estrutura de espinélio é apresentado na Tabela 3-1. (VALENZUELA, 1994) As ferritas espinélio são óxidos metálicos duplos que contém, obrigatoriamente, o íon Fe^{3+} , e um íon metálico divalente representado por M^{2+} (por exemplo, Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}); a fórmula geral de uma ferrita é então representada por MFe_2O_4 . (NAVARRO, PENA e FIERRO, 2006)

A célula unitária das ferritas cúbicas é composta por 32 íons de O^{2-} empacotados em uma estrutura cúbica de face-centrada; deste modo, o número total de moléculas de ferrita por célula unitária é oito (visto que cada molécula apresenta quatro íons O^{2-} e que a célula unitária é formada por 32). O empacotamento de íons O^{2-} numa estrutura cúbica de face-centrada resulta em dois tipos de sítios intersticiais, que poderão ser ocupados pelos íons metálicos, e se diferenciam em relação à geometria apresentada por cada um deles. O primeiro destes sítios é chamado sítio A e apresenta geometria tetraédrica; o outro é chamado de sítio B e apresenta geometria octaédrica. Os sítios A e B são representados na Figura 3-9 (a) e (b); as Figuras 3-9 (c) e (d) representam parte da célula unitária, e mostram a disposição dos respectivos sítios ao longo da célula unitária. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

A célula unitária de espinélio contém 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, porém apenas 8 e 16 sítios desses são ocupados por íons metálicos, respectivamente (vide Tabela 3-2). Os tipos de ocupação dos sítios A e B pelos íons metálicos são usados como método de classificação: se todos os íons metálicos divalentes ocupam o sítio A e todos os íons metálicos trivalentes o sítio B, esta ferrita será classificada como espinélio normal; se metade dos íons metálicos trivalentes ocuparem o sítio A, e, a outra metade dos íons trivalentes mais os íons metálicos divalentes o sítio B, esta ferrita será classificada como espinélio inverso. A preferência de ocupação de um dos sítios por íons metálicos depende do raio iônico dos íons metálicos, do tamanho dos interstícios, da temperatura no momento da ocupação e da preferência para coordenação específica.

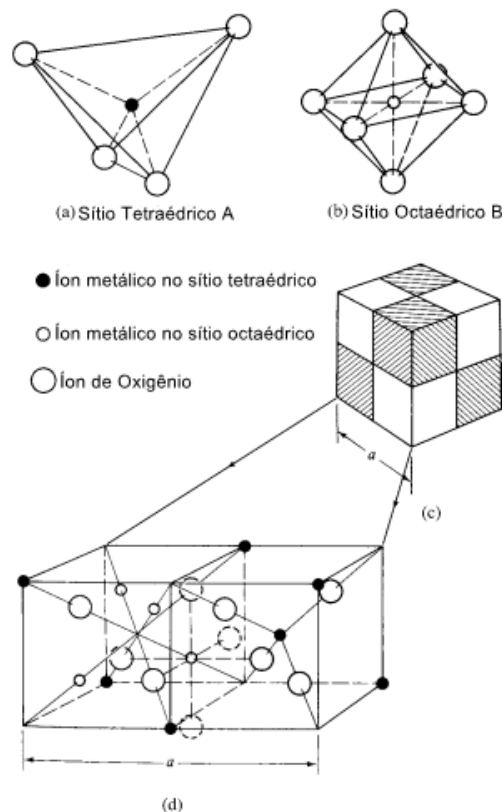


Figura 3-9 – Ilustração da Célula Unitária de uma Ferrita Cúbica onde: (a) representação de um Sítio Tetraédrico; (b) representação de um Sítio Octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção a composta por $\frac{1}{4}$ da célula unitária. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

Algumas ferritas, como a de manganês, não apresentam estrutura de espinélio perfeitamente normal, logo apresentam certo grau de inversão. Para considerar este grau de inversão basta representar a fórmula de uma ferrita como $(M_{1-\delta}Fe_{\delta}) [M_{\delta}Fe_{2-\delta}]O_4$, onde as espécies dentro do parêntesis representam aquelas alocadas no sítio A e as espécies dentro dos colchetes aquelas alocadas no sítio B e o fator δ representa o grau de inversão da ferrita: se $\delta = 0$ a estrutura é de espinélio normal, se $\delta = 1$ a estrutura é de espinélio inverso. Com isso, a ferrita de manganês apresentará $\delta = 0,2$ e será representada por $(Mn_{0,8}Fe_{0,2})[Mn_{0,2}Fe_{1,8}]O_4$. (VALENZUELA, 1994)

Tabela 3-2 – Alocação dos íons metálicos na célula unitária de uma ferrita MFe_2O_4 . (CULLITY e GRAHAM, 2009)

Tipo de Sítio	Número disponível	Número ocupado	Ocupantes	
			Espinélio Normal	Espinélio Inverso
Tetraédrico (A)	64	8	8 M^{2+}	8 Fe^{3+}
Octaédrico (B)	32	16	16 Fe^{3+}	8 Fe^{3+} 8 M^{2+}

3.2.2 - Propriedades Magnéticas

Com exceção das ferritas de zinco e de cádmio que são paramagnéticas, todas ferritas apresentam comportamento ferrimagnético. Por essa razão, é necessário explorar alguns conceitos básicos responsáveis pelas propriedades magnéticas das ferritas, dentre eles a magnetização de saturação.

A magnetização de saturação das ferritas é, resumidamente, originada pelas interações dos momentos magnéticos originados pelos íons que a constituem. Para discutir melhor este assunto, serão considerados os seguintes aspectos em uma situação estritamente ideal, onde $T = 0 \text{ K}$:

- O momento magnético originado por cada íon;
- A interação de troca entre os sítios A e B;
- A distribuição dos íons nos sítios A e B.

O momento magnético de cada íon presente na estrutura da ferrita pode ser facilmente calculado. Para isso basta considerar-se o número de elétrons na última camada eletrônica: cada elétron desemparelhado contribuirá para o momento magnético iônico com $1 \mu_B$; elétrons emparelhados não contribuirão para o momento magnético iônico. Na Tabela 3-3 os momentos magnéticos iônicos de alguns íons metálicos são apresentados.

Tabela 3-3 - Valores calculados de momentos magnéticos iônicos de alguns íons metálicos. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

Íon	Momento Magnético Atômico (μ_B)
Mg ²⁺	0
Mn ²⁺	5
Fe ²⁺	4
Fe ³⁺	5
Co ²⁺	3
Zn ²⁺	0

Devido à presença de dois sítios cristalográficos na estrutura de espinélio das ferritas cúbicas, as interações entre estes sítios determinarão o momento magnético de rede. A interação entre os momentos magnéticos de cada sítio cristalográfico é conhecida por interação de troca. Uma representação simplificada destas interações é dada por AA, BB e AB, que significam respectivamente a interação entre íons semelhantes alocados nos sítios A com outros alocados nos mesmos sítios, a interação entre íons alocados nos sítios B com outros alocados nos mesmos sítios e a interação entre íons alocados nos sítios A com íons alocados nos sítios B (Figura 3-10).

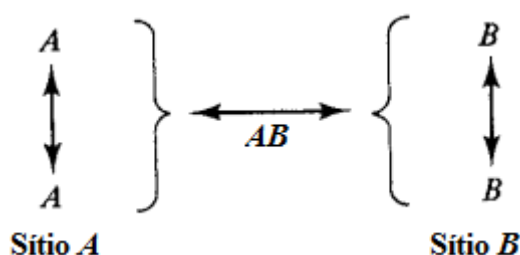


Figura 3-10 - Interações de troca entre os íons de uma ferrita cúbica. Adaptado de Cullity (2009).

Ainda, vale ressaltar que estas interações podem ser positivas, quando os vetores momentos magnéticos apresentam a mesma direção, e negativas, quando os mesmos apresentam direções opostas. Na maioria das ferritas cúbicas a interação AB é a mais intensa e negativa, enquanto as interações AA e BB são positivas. Um exemplo deste último caso de interações de troca é demonstrado para Fe₃O₄ na Figura 3-11.

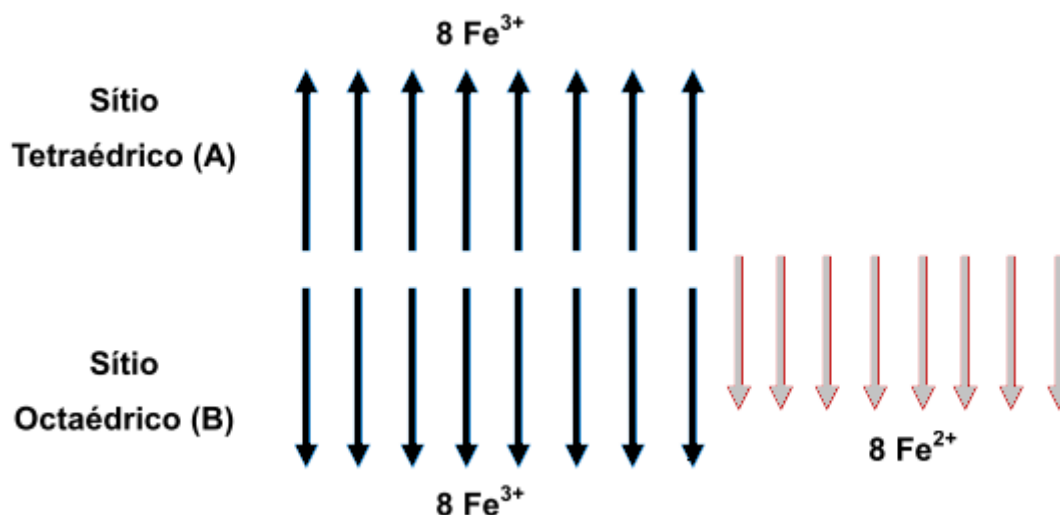


Figura 3-11 - Representação esquemática das interações de spin de $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$.

A distribuição dos íons metálicos entre os sítios A e B é uma característica determinante na magnetização de saturação de uma ferrita cúbica, por isso a distribuição observada em algumas ferritas típicas é mostrada na Tabela 3-4. Ferritas totalmente inversas (exemplo 1) apresentam fortes interações AB, e, como os íons de Fe^{3+} estão distribuídos igualmente entre os dois sítios, o momento magnético de rede dependerá do momento magnético do íon divalente presente no sítio A. Já ferritas totalmente normais (exemplo 2) apresentam fortes interações BB, fato decorrente da ausência de momento magnético no sítio A; desta maneira os dois íons de Fe^{3+} alocados no sítio B interagem negativamente, e, conseqüentemente, a ferrita apresentará momento magnético de rede nulo. Ferritas que apresentam grau de inversão $0 < \delta < 1$ (exemplo 3) apresentarão fortes interações AB.

A adição de íons não magnéticos à estrutura de uma ferrita pode causar, até certo teor, o aumento da magnetização de saturação da mesma. Um exemplo é o íon Mg^{2+} que, quando adicionado a uma ferrita, é capaz de desequilibrar a distribuição dos íons Fe^{3+} ao longo da estrutura cristalina; esta mudança na distribuição catiônica é a responsável pelo momento magnético de rede não nulo apresentado por MgFe_2O_4 (exemplo 3). Outro íon não magnético muito conhecido por aumentar a magnetização de saturação de outras ferritas é o Zn^{2+} ; originalmente, este íon forma uma ferrita com espinélio normal, mas ao ser adicionado a outra ferrita, o mesmo íon forma uma ferrita que apresenta

interações de troca AB, logo os íons Fe^{3+} que, num primeiro momento, não contribuíam efetivamente com o momento magnético de rede passam a fazê-lo (exemplo 4).

Tabela 3-4 - Distribuição iônica e momento magnético de rede de algumas ferritas. (CULLITY e GRAHAM, 2009)

Exemplo	Substância	Estrutura	Sítios A - Tetraédricos	Sítios B - Octaédricos	Momento Magnético Resultante (μ_B / molécula)
1	$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Inversa	$5 \uparrow \text{Fe}^{3+}$	$2 \downarrow \text{Ni}^{2+}$ $5 \downarrow \text{Fe}^{3+}$	2
2	$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Normal	0 Zn^{2+}	$5 \downarrow \text{Fe}^{3+}$ $5 \uparrow \text{Fe}^{3+}$	0
3	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Quase inversa	0 Mg^{2+} $4,5 \uparrow \text{Fe}^{3+}$	0 Mg^{2+} $5,5 \downarrow \text{Fe}^{3+}$	1
4	$0,9 \text{ NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Inversa	$4,5 \uparrow \text{Fe}^{3+}$	$1,8 \downarrow \text{Ni}^{2+}$ $4,5 \downarrow \text{Fe}^{3+}$	2,8
	$0,1 \text{ ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Normal	0 Zn^{2+}	$0,5 \downarrow \text{Fe}^{3+}$ $0,5 \downarrow \text{Fe}^{3+}$	
			$4,5 \uparrow$	$7,3 \downarrow$	

3.3 - Nanopartículas de Ferritas

Ferritas são, entre as cerâmicas magnéticas, as mais importantes do ponto de vista tecnológico. Algumas das aplicações tecnológicas das ferritas podem ser vistas na Tabela 3-5.

Algumas das aplicações das ferritas já foram citadas em seções anteriores deste trabalho, porém, nesta seção, aplicações mais específicas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) e de magnésio (MgFe_2O_4) serão apresentadas.

3.3.1 - Ferritas de Cobalto

As ferritas de cobalto, CoFe_2O_4 , foram amplamente estudadas devido a algumas propriedades interessantes como alta anisotropia magnética cristalina ($K_1 = 20 \times 10^5 \text{ ergs/cm}^3$), alta coercividade ($H_C = 1,42 \text{ kOe}$), e

moderada magnetização de saturação ($M_S = 425 \text{ emu/cm}^3$, quando *bulk*), alta estabilidade química entre outras. (CULLITY, 2009; RAJEDRAN, 2001)

Tabela 3-5 - Aplicações gerais de ferritas até o ano de 1992. Adaptado de Bahadur (1992).

Áreas Gerais	Aplicações Específicas
Usos diversos	• Vibradores Magnetorestritivos • Núcleos Eletromagnéticos • Eletrodos de Eletrólise
Telecomunicações	• Núcleos de baixa perda • Cabeças de Gravação Magnética • Núcleo de Alta Estabilidade
Rádio e Televisão	• Núcleos de Antena • Núcleos de Transformadores Rotatórios • Núcleos IFT
Micro-ondas	• Núcleos Absorvedores de Ruído • Isolantes • Circuladores
Computadores	• Núcleos Transformadores de Pulso • Núcleos de Memória • Transformadores de Energia
Gravação Magnética	• Discos Magnéticos • Cartões Magnéticos • Fitas Magnéticas de áudio e de vídeo
Imãs Permanentes	• Motores Elétricos • Alto-Falantes • Cabeças Apagadoras

Várias das propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico das ferritas dependem da sua estrutura; estas ferritas apresentam grupo espacial Fd_3m e estrutura de espinélio quase inversa. De acordo com o método de síntese, é possível observar diferenças na distribuição dos cátions ao longo da estrutura de espinélio, sendo que a ferrita em questão possa ser sintetizada com distribuição catiônica $(\text{Co}_{0,35}\text{Fe}_{0,35})[\text{Co}_{0,65}\text{Fe}_{1,65}]\text{O}_4$ (FRANCO JR., 2007) pela técnica de combustão, ou com distribuição $(\text{Co}_{0,24}\text{Fe}_{0,76})[\text{Co}_{0,76}\text{Fe}_{1,24}]\text{O}_4$ por um método de microemulsão. (CHOI, AHN, *et al.*)

Por apresentarem propriedades magnéticas interessantes, as aplicações destas ferritas vão desde aplicações magnéticas tradicionais como em imãs permanentes, motores e geradores elétricos (BAHADUR, 1992) a aplicações mais sofisticadas como em processos de hipertermia, agentes carreadores de

droga e como formadores de imagem em ressonância magnética. (LIU, RONDIONE e ZHANG, 2000)

3.3.2 - Ferritas de Magnésio

As ferritas de magnésio, MgFe_2O_4 , apresentam estrutura de espinélio parcialmente inversa com distribuição catiônica $(\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})[\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}]\text{O}_4$, e grupo espacial Fd_3m . (FRANCO JR., ALVES, *et al.*, 2009) Um interessante estudo acerca da mudança da distribuição catiônica de ferritas de magnésio em relação ao processo de moagem envolvido na síntese da mesma foi realizado por Pradhan e colaboradores (2005). Devido à estrutura de espinélio parcialmente inversa, esta ferrita apresenta momento magnético de $1,1 \mu_B$; se a ocupação dos sítios A e B resultasse numa estrutura de espinélio normal representada por $(\text{Fe}_{1,0})[\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}]\text{O}_4$, a ferrita não apresentaria magnetização alguma, visto que os momentos magnéticos dos íons de Fe^{3+} se cancelariam por estarem em sítios diferentes. A magnetização de saturação desta ferrita é de 120 emu/cm^3 quando na forma de monocristal. (CULLITY e GRAHAM, 2009) Todavia, nanopartículas de MgFe_2O_4 apresentam aumento de magnetização de saturação devido a distribuição dos íons metálicos nos sítios A e B, como já discutido na seção 3.2.2. (FRANCO JR., 2009; NAKAGOMI, 2009)

Mesmo com valor de magnetização de saturação relativamente baixo, a Ferrita de Magnésio apresenta aplicações magnéticas, como em hipertermia (KONISHI, MAEHARA, *et al.*, 2004), e outras aplicações, como em catálise heterogênea (BUSCA, FINOCCHIO, *et al.*, 1996), sensores de gás (LIU, YANG, *et al.*, 2005), sensores de umidade (GUSMANO, MONTESPERELLI, *et al.*, 1996), e pigmentos anticorrosão (KALEDOVA e VESELY, 2007); todas estas aplicações são possíveis devido à característica de semicondutor do tipo-n, com *bandgap* de 2,18 eV, exibida pelas ferritas de magnésio. (BENKO e KOFFYBERGA, 1986)

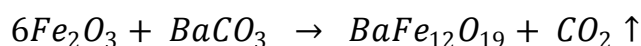
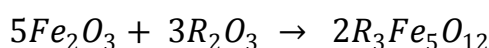
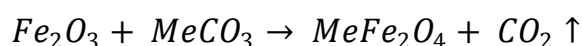
3.4 - Tipos de Síntese de Nanopartículas

Devido às novas propriedades de materiais nanoestruturados, a nanotecnologia tem ganhado cada vez mais espaço em aplicações

tecnológicas. Este aumento na importância destes materiais é refletido no grande número de métodos de síntese disponíveis atualmente. (CUSHING, KOLESNICHENKO e O'CONNOR, 2004)

3.4.1 - Reação no estado sólido

Reações no estado sólido, ou método cerâmico, já são métodos vastamente usados em indústrias, por isso são considerados tradicionais na obtenção de vários óxidos. Basicamente, neste método de síntese, óxidos ou carbonatos metálicos precursores são misturados numa proporção definida pelo produto desejado, e tratados termicamente a altas temperaturas. Tanto ferritas do tipo cúbicas, granadas e hexagonais podem ser sintetizadas por este método; a seguir são mostradas as misturas de óxidos e carbonatos usadas para a obtenção dos respectivos tipos de ferritas:



Onde *Me* representa um íon metálico divalente e *R* um íon terra-rara trivalente. A temperatura do tratamento térmico destas misturas varia entre 1000°C e 1400°C; o período de tratamento pode durar de 2 a 24 horas; a atmosfera utilizada durante o tratamento é dependente do produto final, pois pode variar de totalmente oxidante a totalmente inerte. (VALENZUELA, 1994)

Ferritas obtidas por este método apresentam alta pureza e composição homogênea, porém, devido às altas temperaturas envolvidas no processo de obtenção das mesmas, o tamanho de tais partículas é grande. Para se ter uma ideia do tamanho destas partículas, basta considerar que o tamanho do produto final de uma reação no estado sólido será maior que o tamanho das espécies de partida; se estas, após serem refinadas, apresentam tamanho médio de 200 nm, poderá ser concluído que o produto final de uma reação no estado sólido não poderá ser considerado como nanopartícula. (VALENZUELA, 1994)

Mesmo que as ferritas obtidas por reações no estado sólido sejam maiores que o limiar permitido a nanopartículas, estas ferritas ainda podem ter

o seu tamanho diminuído até a escala nanométrica através do processo de moagem. O tipo mais comum de moinho é conhecido por moinho de bola, e é composto por um pote cilíndrico preenchido parcialmente por esferas rígidas de um material inerte. O processo de moagem envolve as seguintes etapas: i) o material a ser moído é inserido no moinho de bolas, previamente preenchido com as esferas rígidas, com ou sem solvente (água, etanol); ii) o moinho de bolas é rotacionado a uma velocidade específica por um certo tempo; iii) o produto final é obtido após secagem do solvente, se o mesmo tiver sido usado. O uso de um solvente no processo de moagem é aconselhável para aumentar a homogeneidade do processo e, conseqüentemente, do produto final; o tempo de moagem também não pode ser muito grande, pois as esferas rígidas esquentam ao decorrer do processo, o que pode inserir impurezas no produto. (VALENZUELA, 1994) Além disso, os produtos do processo de moagem podem apresentar defeitos na estrutura (FLORES-ZAMORA, MARTÍNEZ-PERÉZ, *et al.*, 2008), e o surgimento de fases não desejadas. (PRADHAN, BID, *et al.*, 2005)

3.4.2 - Reação de Combustão

A Reação de Combustão é um método de síntese relativamente novo para a síntese de ferritas cúbicas, desenvolvida com base na Química de Propelentes. Neste método, a energia liberada por uma reação redox fortemente exotérmica entre nitratos metálicos e espécies combustíveis, é a promotora da formação do produto desejado; entre as substâncias empregadas como combustíveis estão a triazina tetrafórmica (TFTA), $C_4H_{16}N_6O_2$, ácido oxálico dihidrazino (ODH), $C_2H_6N_2O_4$ (PATIL, HEGDE, *et al.*, 2008), ureia, CH_4N_2O (FRANCO JR., ALVES, *et al.*, 2009), entre outras. A proporção de nitratos metálicos usada neste método segue a proporção estequiométrica da ferrita, ou seja, de 2:1 entre Fe^{3+} e o metal divalente; porém, a quantidade de combustível utilizada depende de cálculos empíricos provenientes da Química de Propelentes. (JAIN, ADIGA e PAI VERNEKER, 1981) As etapas envolvidas neste método são: i) homogeneização dos nitratos metálicos e combustível em água numa placa de porcelana; ii) aquecimento da placa de porcelana para promoção da combustão, este pode ser realizado em uma mufla (PATIL,

HEGDE, *et al.*, 2008) ou em uma manta aquecedora (FRANCO JR., ALVES, *et al.*, 2009); iii) após alguns minutos, a combustão é observada, e um produto com aspecto espumoso é obtido; iv) o produto é lavado em água e seco em estufa de secagem comum. Segundo Valenzuela (1994), ferritas com diâmetro de 10 a 30 nm podem ser obtidas usando TFTA e ODH como combustíveis; já Franco Jr. (2009) obteve partículas de MgFe_2O_4 com tamanho médio de 40 nm usando ureia como combustível. O baixo custo dos reagentes usados e a rapidez de obtenção do produto são as vantagens deste método; já as grandes desvantagens deste método são a polidispersão de tamanhos de partícula, e a formação de aglomerados. (ALVES, 2010)

3.4.3 - Reação de Coprecipitação

A Reação de Coprecipitação é considerada um método precursor de todas as técnicas de síntese química (CUSHING, KOLESNICHENKO e O'CONNOR, 2004), a obtenção de óxidos metálicos através desta técnica de síntese é realizada a partir da precipitação de íons metálicos em pH básico. Os reagentes empregados são: sais de íons metálicos (cloretos, nitratos, sulfatos, oxalatos, etc.) em proporção semelhante à usada no método anterior; bases, tais como NaOH e NH_4OH ; e o solvente, que pode ser aquoso ou não aquoso, por exemplo, etanol. (CHEN, QIU, *et al.*, 2002) A formação de hidróxidos metálicos durante a adição de base aos íons metálicos é explicada pelos processos de nucleação, crescimento e aglomeração; pela ocorrência quase que simultânea destes processos, parâmetros experimentais como temperatura, velocidade de agitação e taxas de adição de reagentes ao meio reacional devem ser minuciosamente controlados. Apesar de envolver tratamentos térmicos entre 180 e 300°C, o que pode causar crescimento de partículas e, conseqüentemente, ser uma desvantagem, nanopartículas de CoFe_2O_4 com diâmetro de 10 a 15 nm, com potencial uso em fluídos magnéticos, foram obtidos com sucesso por Morais (2001) através deste método.

3.4.4 - Método Sol-Gel

Dentre os métodos apresentados aqui, este pode ser considerado um dos mais versáteis para a obtenção de óxidos metálicos. Essa característica é um dos maiores desafios deste método, pois envolve a escolha do solvente (aquoso ou orgânico), o controle preciso das taxas de hidrólise e de condensação dos precursores metálicos, o pH, a temperatura, o método de mistura dos reagentes e, finalmente, a natureza e a concentração dos ânions em solução. (NIEDERBERGER e PINNA, 2009) Neste método, após a homogeneização dos reagentes no solvente (fase sol), os precursores metálicos sofrem hidrólise; em seguida a viscosidade do meio reacional aumenta consideravelmente até formar a fase gel; o gel é secado em uma estufa, com o objetivo de remover resíduos do solvente, e submetido a tratamento térmico na ordem de centenas de graus Celsius. A escolha dos precursores metálicos a serem usados depende da escolha do solvente a ser usado na reação: para solventes aquosos, os precursores serão sais metálicos; já para solventes orgânicos os precursores serão alcóxidos metálicos. (BRINKER e SCHERER, 1990) As grandes vantagens deste método é a boa qualidade das partículas obtidas quanto a tamanho e dispersão de tamanho.

3.4.5 - Método de Hidrólise Forçada

Trata-se de um método semelhante ao anterior, porém não apresenta uma etapa intermediária de formação de gel; além disso, deve ser realizada estritamente em meio poliol, exige como precursores acetatos metálicos e não envolve tratamentos térmicos na ordem centenas de graus Celsius. A boa qualidade das partículas quanto ao tamanho e distribuição de tamanho e o baixo custo de acetatos metálicos constituem as principais vantagens deste método, enquanto que, assim como o método sol-gel, suas etapas demandam tempo considerável.

Neste trabalho o método de síntese empregado na obtenção das amostras foi a de Hidrólise Forçada, por essa razão esta técnica será discutida com maiores detalhes a seguir.

3.5 - Método de Hidrólise Forçada

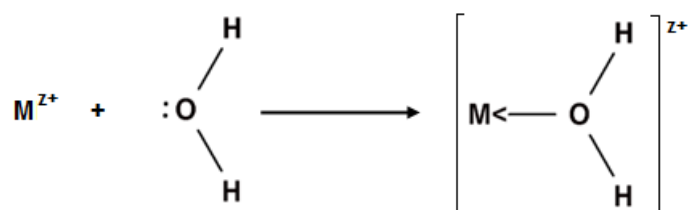
Em 1982, Figlarz e colaboradores desenvolveram um método de síntese que permitia o controle da morfologia dos produtos e envolvia a hidrólise de um sal metálico comum (acetato, nitrato, cloreto, etc.) em um solvente orgânico, especificamente o poliol; este método é conhecido como Hidrólise Forçada. (POUL, AMMAR, *et al.*, 2003) O termo “forçada” é conferido a esta técnica por causa da temperatura usada durante a síntese, que é superior à temperatura ambiente e, portanto, só pode ser alcançada em condições forçadas. (MATJEVIC e SPIESZKO, 2000)

Como já citado neste trabalho, o método de Hidrólise Forçada se assemelha em vários aspectos ao Sol-Gel, quando este é realizado em meios não aquosos. Por isso, os processos de hidrólise, de condensação, e a influência de alguns parâmetros experimentais (temperatura, substância promotora de hidrólise, tipos de contra íons presentes e pH do meio reacional) observados no método Sol-Gel, podem ser considerados de maneira semelhante para o método de Hidrólise Forçada. A seguir, os processos de hidrólise e condensação serão apresentados, e, em seguida, a influência dos parâmetros experimentais nestes processos será discutida.

3.5.1 - Processo de Hidrólise

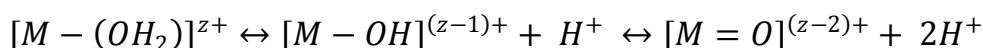
Como o nome da técnica evidencia, o processo de hidrólise é muito fundamental à técnica em questão. A ocorrência deste processo envolvendo íons metálicos dissolvidos em solventes orgânicos e inorgânicos foi extensamente estudada por Livage e colaboradores (1988).

Considerando um sal composto por cátions metálicos M^{Z+} dissolvido em água, o processo de solvatação de cada cátion acontecerá, e isto resultará a seguinte espécie: (BRINKER e SCHERER, 1990)



esta espécie é conhecida por aqua complexo. Durante a formação deste complexo, o par de elétrons do átomo de oxigênio é transferido do orbital molecular ligante da água para os orbitais d vazios do íon metálico, resultando no aumento da carga parcial do átomo de hidrogênio que, conseqüentemente, causa o aumento da acidez da molécula de água.

A partir da formação do complexo metálico, o processo de hidrólise pode ser considerado. A seguir uma visão geral do processo é dada em termos do íon metálico M^{z+} : (BRINKER e SCHERER, 1990)

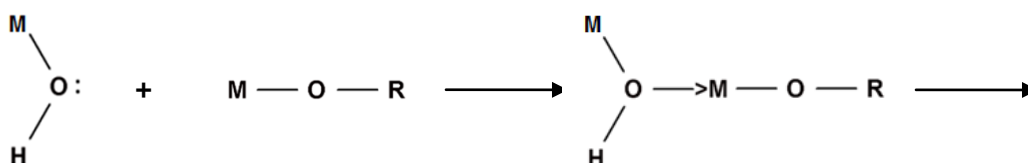


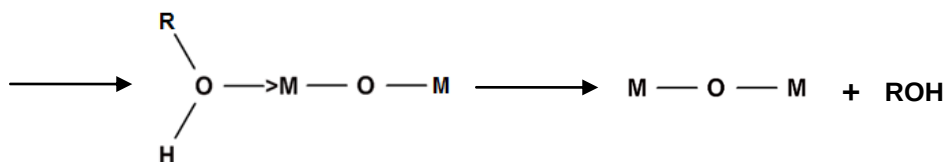
Onde $M-(OH_2)$ representa a espécie aquo, $M-OH$ a espécie hidroxio e $M=O$ a espécie oxo. A formação de espécies hidroxio é resultado de uma hidrólise parcial, enquanto a hidrólise completa resulta em espécies oxo.

3.5.2 - Processo de Condensação

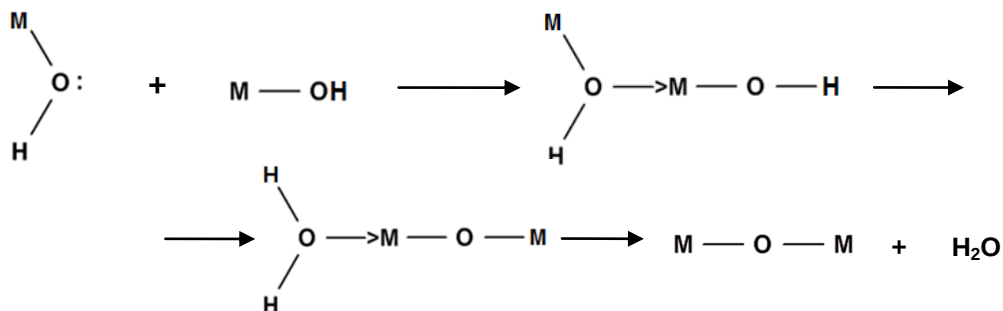
A partir da introdução de grupos hidróxi na esfera de coordenação do íon metálico, o processo de condensação inicia-se. Neste processo acontece a condensação das espécies formadas no processo de hidrólise e a liberação de uma molécula de água, álcool ou do solvente onde a síntese é realizada. Tradicionalmente, achava-se que o processo de condensação era bem lento em relação ao processo de hidrólise, porém estudos cinéticos da hidrólise de alcóxidos de zircônio e titânio provaram que a taxa de reação destes processos é quase a mesma. (TUROVA, TUREVSKAYA, *et al.*, 2002) O processo de condensação é classificado de acordo com a molécula de saída: (TUROVA, TUREVSKAYA, *et al.*, 2002)

- Alcoxolação: molécula de saída é um álcool (onde R representa uma cadeia orgânica)

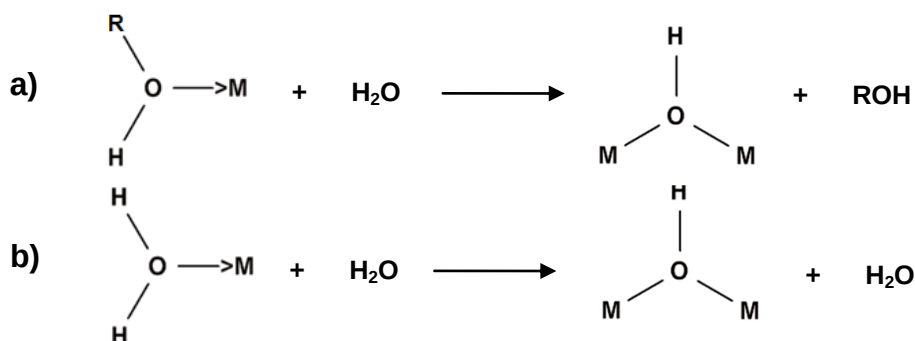




- Oxolação: molécula de saída é a água



- Olação: molécula de saída é uma molécula do solvente em que ocorre a reação (água ou álcool)



3.5.3 - Influência dos Parâmetros Experimentais

Na técnica de Hidrólise forçada, as reações de hidrólise e de condensação são afetadas pelos parâmetros experimentais usados durante o processo: a taxa de hidrólise, a temperatura de reação, o pH, e o tipo de contra-íons presentes no meio reacional.

- Taxa de hidrólise** - este parâmetro indica a quantidade de substância promotora de hidrólise empregada na reação; este tipo de substância contém átomos de oxigênio passíveis de reação e, conseqüentemente, promovem a hidrólise, por exemplo, água, éteres, alcoóis, cetonas e aldeídos. (NIEDERBERGER e PINNA,

2009) A taxa de hidrólise pode ser representada por h , e é calculada pela divisão do número de mols de água pelo número de mols de íons metálicos:

$$h = \frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{metais}}} \quad (3.11)$$

Poul e colaboradores (2003) estudaram a influência de h sobre a formação de óxidos de zinco e de cobalto com a técnica de Hidrólise Forçada, e concluíram que reações com altos valores de h e baixas temperaturas causavam a formação de hidróxi-acetatos metálicos, enquanto reações com baixos valores de h e altas temperaturas resultavam em óxidos metálicos. Outro estudo evidenciou que o óxido de zinco pode ser formado independente de h , porém a morfologia e até mesmo tamanho das partículas obtidas varia de acordo com o valor de h utilizado. Por exemplo, para $h = 2$ observou-se a formação de partículas de ZnO monodispersas com diâmetro de $0,34 \mu\text{m}$; já para $h = 10$, as partículas obtidas apresentam diâmetros entre $0,8$ a $3 \mu\text{m}$. (POUL, AMMAR, *et al.*, 2001)

- ii. **pH** - devido ao fato da hidrólise de íons metálicos envolver a presença de cargas eletrônicas (como apresentado na seção 3.5.1), o pH do meio, que é uma característica resultante de espécies eletronicamente carregadas, torna-se um parâmetro experimental considerável. Uma relação qualitativa entre a carga do íon metálico e o pH do meio exibe três regiões, cada uma referente à espécie metálica formada pela etapa de hidrólise, e é apresentada na Figura 3-12. Esta relação é realmente útil para descobrir-se a necessidade de algum ajuste do pH para a obtenção de uma das espécies discriminadas; tal processo é um tipo de catálise muito conhecida em reações de hidrólise, classificada de acordo com o pH necessário, ou seja, catálise ácida ou catálise básica. (TUROVA, TUREVSKAYA, *et al.*, 2002)

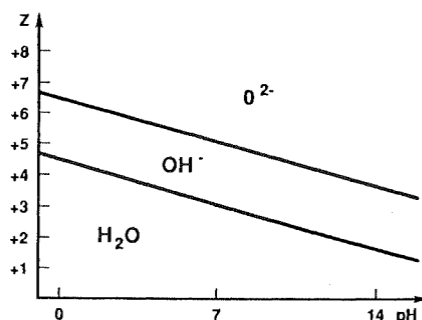


Figura 3-12 - Relação entre a carga eletrônica do íon metálico (Z) e pH do meio. (BRINKER e SCHERER, 1990)

- iii. **Tipo de Contra-íons presentes no meio reacional** - além do solvente, da substância promotora de hidrólise, dos íons metálicos e dos ligantes aquo-, oxo- e hidroxio-, alguns contra-íons advindos da dissolução de sais de íons metálicos também estão presentes no meio reacional. Estes contra-íons são ânions, por isso competem com os ligantes aquo- a complexação com o íon metálico; em geral, estes contra-íons complexam-se de forma estável com o íon metálico somente se sua eletronegatividade for menor que a da água. Em seus estudos, Matjévic (2000) sempre ressaltou o efeito de vários contra-íons sobre os produtos formados pela técnica de hidrólise forçada, por exemplo, óxidos de cobalto só são formados em presença do contra-íon acetato. Outra conclusão deste estudo é o papel da concentração do contra-íon, que interfere na morfologia do produto obtido, por exemplo, na formação de partículas de Hidróxido de Índio com diferentes concentrações de íons sulfato, que podem ser vistas na Figura 3-13. (MATJEVIC e SPIESZKO, 2000) Outro estudo aponta o contra-íon acetato, advindo do acetato de sódio, como um estabilizante na obtenção de nanopartículas metálicas em etileno glicol (YANG, DEIVARAJ, *et al.*, 2004); por esta razão este sal tem sido usado na síntese de vários óxidos metálicos, em quantidades representadas pela taxa de acetato, t_a , ou seja, a razão entre o número de mols de íons acetato e o número de mols de íons metálicos. (DUONG, TURTELLI, *et al.*, 2006)

$$t_a = \frac{n_{\text{acetato}}}{n_{\text{metais}}} \quad (3.12)$$

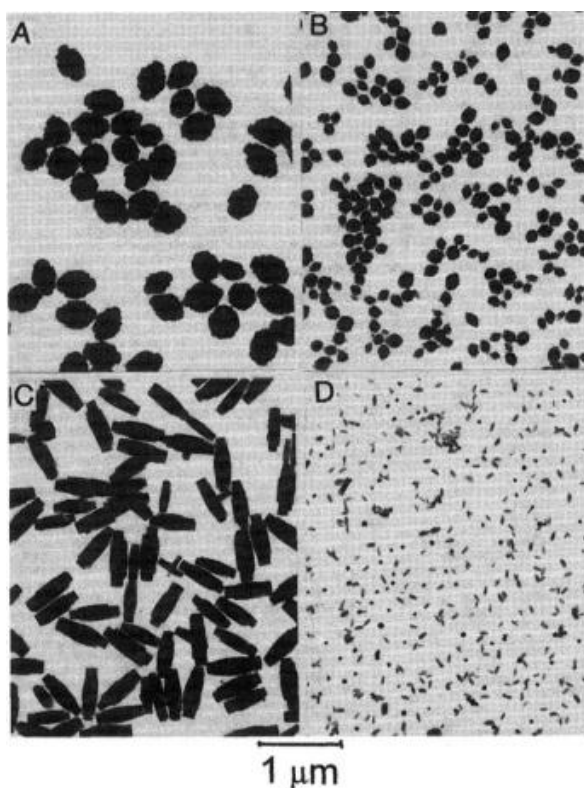


Figura 3-13 - Micrografia de partículas de hidróxido de índio obtidas por maturação por 2 horas a 85°C em soluções contendo $7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ e diferentes concentrações de Na_2SO_4 : (A) $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 2,6; (B) $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3,0; (C) $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 2,7 e (D) $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3,0. (MATJEVIC e SPIESZKO, 2000)

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Síntese do Material

Nesta seção do trabalho serão descritos todos os parâmetros utilizados na síntese de ferritas mistas de cobalto e magnésio, $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ onde x representa um fator de dopagem e possui valores entre 0 e 0,6, pela técnica de síntese de Hidrólise Forçada.

4.1.1 - Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese de $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram obtidos comercialmente, e armazenados em um dessecador com sílica-gel, a fim de evitar umidificação excessiva dos reagentes, a temperatura ambiente. O reagente, a marca e o grau de pureza (teor) são indicados a seguir: Acetato de Cobalto, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Acros Organics*, 97%; Nitrato de Ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Acros Organics*, 99+%; Nitrato de Magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Vetec*, 98%; Acetato de Sódio, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$, *Acros Organics*; 1,2-Propanodiol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, 99%.

4.1.2 - Quantidades utilizadas

As quantidades de reagentes a serem usadas na reação de hidrólise forçada são parâmetros essenciais para que ocorra a reação por hidrólise forçada. Nesta seção os cálculos das quantidades de sais metálicos, água e acetato de sódio, usadas durante a síntese serão apresentados. Cada uma destas quantidades possui um papel muito importante durante a síntese, portanto o descuido de uma delas pode causar consequências indesejadas, como por exemplo, a polidispersão do tamanho de partículas. (DUONG, 2006)

A concentração de íons metálicos na solução precursora é essencial para a produção de partículas menores e monodispersas, visto que os processos de nucleação e crescimento das partículas durante a síntese são

prontamente afetados por este parâmetro. (NIEDERBERGER, 2009) Para sintetizar nanopartículas monodispersas foi utilizada uma concentração total de íons metálicos de $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Visto que o composto a ser sintetizado é composto por íons metálicos trivalentes (Fe^{3+}) e íons metálicos divalentes (Mg^{2+} e Co^{2+}) numa proporção de 2:1 ($\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$), a concentração de íons metálicos trivalentes em solução deve ser de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e a de íons divalentes de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os valores de x para as amostras sintetizadas neste trabalho serão 0, 0,2, 0,4, 0,5 e 0,6. Todos os parâmetros utilizados neste trabalho foram obtidos do trabalho de Duong e colaboradores (2006).

Para o cálculo das massas dos sais metálicos usadas na reação, será necessário conhecer a concentração dos íons metálicos, já exposta acima, e assumir que o volume de solvente é 125 mL. A seguir os cálculos das massas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e de $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ utilizadas na síntese da amostra $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,4$; para o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3}}{MM \times V}$$

$$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = [\text{Fe}^{3+}] \times V \times MM$$

$$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 0,2 \text{ mol/L} \times 0,125 \text{ L} \times 404,0 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = 10,1000 \text{ g}$$

Para o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ o cálculo é realizado de forma semelhante ao anterior, porém o valor de x precisa ser aplicado:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}}{MM \times V}$$

$$m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = [\text{Mg}^{2+}] \times V \times MM \times x$$

$$m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0,1 \text{ mol/L} \times 0,125 \text{ L} \times 256,41 \text{ g/mol} \times 0,4$$

$$m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 1,2810 \text{ g}$$

E finalmente, para o $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, o cálculo utiliza o valor de $(1-x)$ ao invés do valor de x :

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{m_{\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2}}{MM \times V}$$

$$m_{\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2} = [\text{Co}^{2+}] \times V \times MM \times (1 - x)$$

$$m_{\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2} = 0,1 \text{ mol/L} \times 0,125 \text{ L} \times 249,08 \text{ g/mol} \times (1 - 0,4)$$

$$m_{\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2} = 1,8681 \text{ g}$$

Atentando o leitor que em todos os cálculos, o termo entre colchetes significa concentração molar em solução de uma espécie específica, V o volume de solução e MM a massa molar do reagente. Na Tabela 4-1 as massas de sais metálicos calculadas para todas as amostras sintetizadas também são apresentadas.

Tabela 4-1 – Massas de reagentes usados para a síntese das amostras.

Estequiometria	$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{g}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{g}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{g}$
$x = 0$	3,1135	0,0000	10,1000
$x = 0,2$	2,4908	0,6410	10,1000
$x = 0,4$	1,8681	1,2821	10,1000
$x = 0,5$	1,5568	1,6026	10,1000
$x = 0,6$	1,2454	1,9231	10,1000

A quantidade de água usada na reação pode ser encontrada através da razão de hidrólise, h . Para este trabalho utilizou-se $h = 9$, portanto, através da seguinte sequência de cálculos:

- i. Cálculo do número total de mols de íons metálicos:

$$[M] = \frac{n_{\text{metais}}}{V}$$

$$n_{\text{metais}} = [M] \times V$$

$$n_{\text{metais}} = ([M^{3+}] + [M^{2+}]) \times V$$

$$n_{\text{metais}} = (0,2 \text{ mol/L} + 0,1 \text{ mol/L}) \times 0,125 \text{ L}$$

$$n_{\text{metais}} = 0,0375 \text{ mol}$$

- ii. Cálculo do número de mols de água, equação (3.11):

$$\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{metais}}} = 9$$

$$n_{\text{água}} = 9 \times n_{\text{metais}}$$

$$n_{\text{água}} = 9 \times 0,0375$$

$$n_{\text{água}} = 0,3375 \text{ mol}$$

iii. Cálculo da massa de água:

$$m_{\text{água}} = n_{\text{água}} \times MM$$

$$m_{\text{água}} = 0,3375 \times 18$$

$$m_{\text{água}} = 6,075 \text{ g}$$

iv. Cálculo do volume de água:

$$V_{\text{água}} = \frac{m_{\text{água}}}{d_{\text{água}}} \rightarrow V_{\text{água}} = \frac{6,075}{1,00} \rightarrow V_{\text{água}} = 6,075 \text{ mL}$$

Pelos cálculos o volume de água a ser usado na síntese foi de 6,075 mL. Para medir o volume de água foi utilizada uma pipeta graduada, e como a precisão desta vidraria era de 0,1 mL, o volume de água utilizado neste experimento foi de 6,0 mL.

Mesmo que presentes no sal metálico precursor, ânions de acetato foram adicionados à reação através da adição do acetato de sódio pelas razões já discutidas anteriormente. A razão entre o número de mols de íon acetato e o número de mols de metais usada foi 3, portanto, para encontrar a massa de acetato de sódio a ser usada nas sínteses serão calculados:

i. Número de mols de acetato de sódio, equação (3.12):

$$\frac{n_{\text{acetato}}}{n_{\text{metais}}} = 3$$

$$n_{\text{acetato}} = 3 \times n_{\text{metais}}$$

$$n_{\text{acetato}} = 3 \times 0,0375$$

$$n_{\text{acetato}} = 0,1125 \text{ mol}$$

ii. Massa de acetato de sódio:

$$m_{\text{acetato}} = n_{\text{acetato}} \times MM$$

$$m_{\text{acetato}} = 0,1125 \times 82,03$$

$$m_{\text{acetato}} = 9,2284 \text{ g}$$

Enfim, a massa de acetato de sódio adicionada à mistura precursora em todas as sínteses realizadas foi de 18,4567 g.

4.1.3 - Metodologia

A técnica de Hidrólise Forçada consiste em realizar a maturação de uma solução que contém íons metálicos e uma substância que promova hidrólise, a temperaturas médias (até 200°C). Para alcançar este objetivo foi utilizado um sistema de refluxo composto por manta aquecedora com agitação magnética, balão de fundo redondo com três bocas, condensador de bolas, termômetro e rolhas que é mostrado na Figura 4-1. Contudo, esta não é a única etapa envolvida no processo, visto que o objetivo deste trabalho é obter pó como produto final. Portanto, além da etapa de hidrólise, aonde observa-se a formação de uma mistura coloidal escura, se faz necessária uma etapa de transformação de fase, de lavagem do material e de secagem. Consequentemente, o processo de obtenção de amostra engloba quatro etapas, estas são mostradas na Figura 4-2.



Figura 4-1 - Sistema de refluxo utilizado para a realização da síntese de hidrólise forçada.

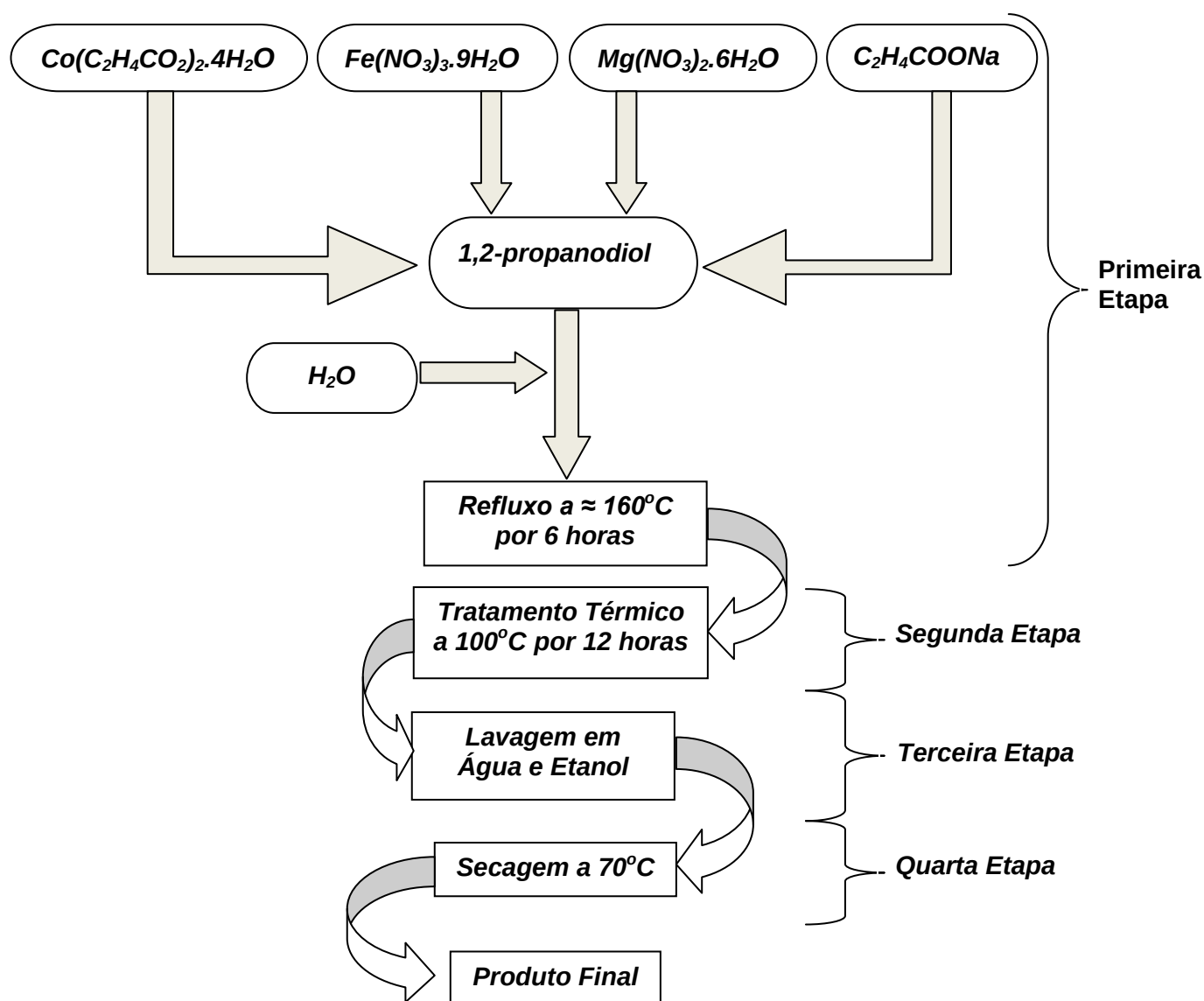


Figura 4-2 – Fluxograma representando as etapas seguidas durante o procedimento experimental para a síntese do material desejado.

Na primeira etapa do processo experimental as quantidades de sais metálicos a serem usadas foram pesadas, o volume de solvente necessário foi medido numa proveta e logo após isso os seguintes passos foram executados: (i) a quantidade medida de solvente foi transferida a um balão de fundo redondo com três bocas, já contendo um agitador magnético, que foi deixado em agitação magnética; (ii) os sais metálicos, no estado sólido, foram adicionados ao recipiente, um por vez, sendo que a cada adição a mistura precursora era deixada em agitação por alguns minutos, até homogeneização, e somente após isso o próximo sal era adicionado a mistura; (iii) com a mistura precursora pronta, a água destilada necessária para promover a hidrólise foi

adicionada; (iv) o sistema de refluxo foi montado; (v) o sistema foi submetido a aquecimento e monitorado até que a temperatura máxima de refluxo fosse alcançada (nesta série de amostras, a temperatura máxima oscilou entre 155-165°C); (vi) o sistema foi deixado em refluxo por um período de 6 horas; (vii) o produto final desta etapa, que era um coloide de cor escura, foi coletado em um béquer.

Devido à alta chance de haver mistura entre partículas de óxidos metálicos e partículas de hidroxí-óxidos metálicos no produto obtido da etapa anterior, faz-se necessária uma etapa de transformação de fase na segunda etapa do processo, a fim de eliminar a fase indesejada de hidroxí-óxido metálico no produto final. (MATIJEVIC, 2000) Nesta metodologia utilizamos um tratamento térmico a 100°C por um período de 12 horas em uma estufa de secagem. Portanto, logo após a obtenção do produto coloidal escuro da etapa anterior, o mesmo foi deixado dentro de uma estufa de secagem pré-programada. O produto obtido desta etapa não mostrou nenhuma alteração visual em comparação ao coloide de partida.

A purificação do material é uma etapa muito importante para a obtenção do produto desejado, pois visto que a síntese é realizada em um meio orgânico, é necessária a remoção do excesso de impurezas orgânicas através de um processo de lavagem com água destilada e álcool que é realizado na terceira etapa do processo. Para isso foi usada, além de água e etanol, uma centrífuga com rotação de 3000 RPM. Após várias lavagens, o corpo de fundo obtido da centrifugação foi recolhido.

Para obter um material em forma de pó, na quarta etapa do processo o corpo de fundo obtido da etapa de lavagem foi secado numa estufa de secagem a 70°C, por um período de aproximadamente 3 horas. Após a secagem, o material obtido foi macerado em um Almofariz de Ágata.

4.2 - Análise Estrutural

4.2.1 - Difração de Raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X é uma ferramenta de investigação da estrutura fina da matéria. Esta técnica teve seu início com a descoberta da difração de raios-X por um cristal, feita por Von Laue em 1912. No mesmo ano o físico W. L. Bragg analisou com sucesso o experimento de Von Laue, e foi capaz de expressar as condições necessárias à difração de uma forma mais simples, matematicamente falando, que seu antecessor; após isso Bragg resolveu através da difração de raios-X as estruturas de NaCl, KCl, KBr e KI.

Inicialmente, a técnica de difração de raios-X era aplicada somente para a determinação da estrutura de um cristal. Atualmente, esta técnica é aplicada em diversos problemas, por exemplo, análises químicas, medidas de *stress* em estruturas, estudos de equilíbrio de fases, medida do tamanho de partícula, e a determinação da orientação de um cristal ou das várias orientações de um agregado policristalino. (CULLITY, 1956)

A apresentação dos assuntos a serem tratados nesta seção será feita em três subseções:

- i. Lei de Bragg - Considerando-se os três planos cristalográficos que podem ser descritos pelos índices de Miller (*hkl*), Figura 4-3, feixes de raios-X incidem sobre a amostra pela esquerda e refratam de cada plano cristalino. Assumindo que os feixes incidentes estão todos em fase e que a interação entre os feixes incidentes e os planos cristalográficos pode ser considerada uma refração, o ângulo de incidência θ deve ser igual ao ângulo de refração. Ao observar a trajetória dos raios 1, 2 e 3, conclui-se que os raios 2 e 3 percorrem distâncias maiores que o raio 1, onde a diferença entre as distâncias dos raios 2 e 3 em relação ao raio 1 são, respectivamente, *ABC* e *DEF*. Mesmo que as distâncias percorridas por cada raio sejam diferentes, cada um deles interferem-se construtivamente produzindo uma difração; esta interferência construtiva entre os raios leva à conclusão de que as distâncias *ABC* e *DEF*

equivalem a múltiplos inteiros de λ , logo, neste exemplo as distâncias ABC e DEF correspondem a 1λ e 2λ , respectivamente. A equação de Bragg é facilmente encontrada através da análise do triângulo OAB , na qual a distância AB é obtida em relação ao seno do ângulo θ .

$$AB = d_{hkl} \times \sin\theta \quad (4.1)$$

Quando a difração ocorre, $ABC = \lambda$, portanto:

$$\lambda = 2d_{hkl} \times \sin\theta \quad (4.2)$$

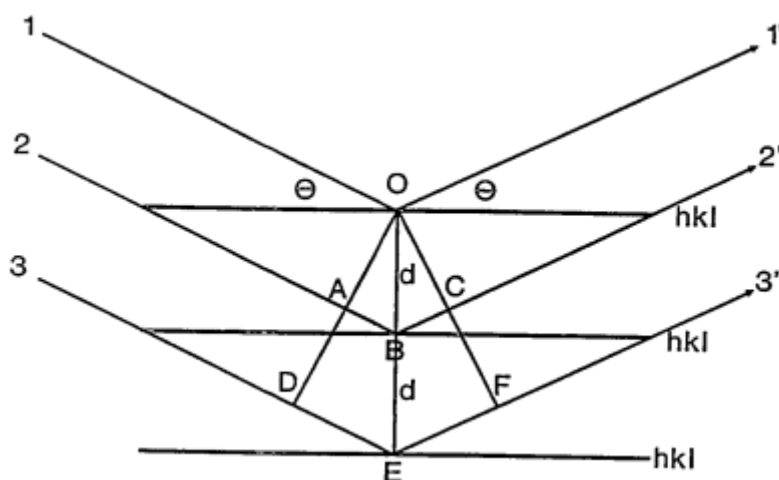


Figura 4-3 - Interação dos feixes incidentes com os planos cristalográficos de uma estrutura cristalina. (JENKINS e SNYDER, 1996)

- ii. Tamanho de Cristalito - Antes de considerar o efeito do tamanho de cristalito sobre o difratograma obtido e o cálculo do diâmetro médio do mesmo, é útil considerar o efeito de extinção de Bragg. Este efeito é causado por interferências entre ondas, porém, ao invés de construtivas, estas serão destrutivas; sua consequência imediata é o alargamento de pico observado em difratogramas de certas partículas; tal alargamento é mostrado na Figura 4-4. O alargamento da linha é dado por B , ou melhor, pela largura de meia-altura do pico. Para o cálculo do diâmetro médio de cristalito presente na amostra em análise usa-se a equação de Scherrer que é dada por: (JENKINS e SNYDER, 1996)

$$\tau = \frac{K \times \lambda}{\beta_{\tau} \times \cos \theta} \quad (4.3)$$

Onde: τ é o diâmetro de cristalito; K é um fator de forma, que usualmente é considerado como 0,9; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; $\cos \theta$ é o cosseno do ângulo de Bragg; β_τ é o alargamento de pico causado pelos cristalitos da amostra, que é calculado a partir da largura a meia-altura do pico da amostra, B , e de uma amostra-padrão, b , da seguinte forma:

$$\beta_\tau = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (4.4)$$

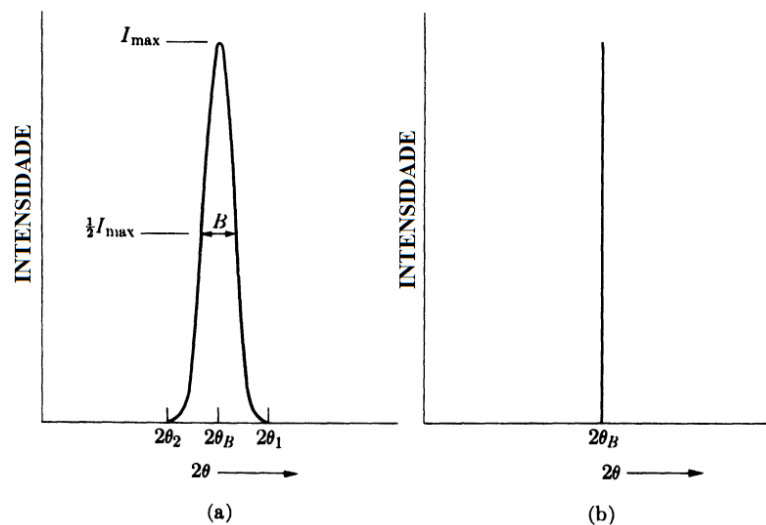


Figura 4-4 - Efeito do alargamento de pico de um Difratoograma de Raios-x causado pelo tamanho de partícula (a) comparado a um sinal sem este tipo de efeito (b). (CULLITY, 1956)

- iii. Equipamento utilizado - O equipamento utilizado para obtenção dos resultados apresentados neste trabalho é da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, situado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. As análises foram realizadas com um porta-amostra de vidro pelo método *Fixed Time*, com passos de $0,02^\circ$ e tempo fixo de 3 segundos.

4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A micrografia de Microscopia Eletrônica de Transmissão usada neste trabalho foi obtida da amostra com $x = 0,5$ no Laboratório de Microscopia

Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). O equipamento utilizado foi um Phillips modelo CM 200.

4.3 - Análise Térmica

A ação do calor sobre uma amostra qualquer pode provocar reações sobre a mesma. Estas reações podem ser de natureza física, por exemplo, a ebulição da água, ou de natureza química, por exemplo, a oxidação de um metal. A monitoração de tais reações pode ser realizada por duas estratégias: o acompanhamento da variação de massa da amostra durante uma rampa de aquecimento, ou da variação de energia durante um programa de aquecimento. A primeira estratégia é utilizada pela técnica de Termogravimetria, e a segunda é utilizada pela técnica de Análise Térmica Diferencial.

A seguir, estas duas técnicas serão melhores apresentadas:

4.3.1 - Termogravimetria (TG)

Como citado, a Termogravimetria envolve a aferição da variação de massa de uma amostra sob uma rampa de aquecimento. Sendo assim, conclui-se que um equipamento para esta técnica deve ser composto de um forno e uma balança, para medir a variação de massa. Este equipamento é conhecido como termobalança, e seus componentes são apresentados na Figura 4-5:

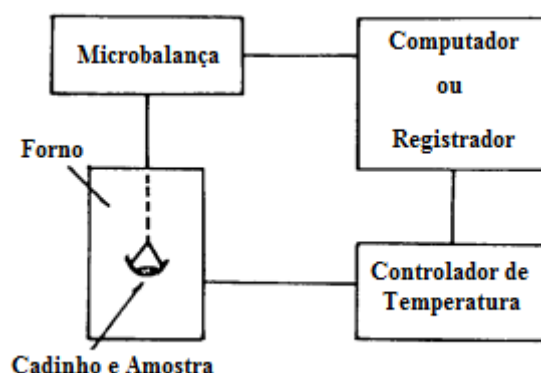


Figura 4-5 - Esquema básico das partes constituintes de uma termobalança. Adaptado de (HATAKEYAMA e LIU, 1998)

Por esta técnica demonstrar grande dependência dos parâmetros experimentais, a seguir, serão apresentadas as possíveis influências da taxa

de aquecimento e da atmosfera de forno empregadas durante a análise e, finalmente, o equipamento utilizado neste trabalho:

- 1) Taxa de Aquecimento - Este parâmetro é muito importante, visto que, taxas de aquecimento muito altas, podem esconder reações intermediárias, que poderiam ser notadas em uma taxa de aquecimento mais baixa, além de desviar a temperatura de ocorrência do evento para temperaturas mais altas. Por isso, é mais recomendável usar taxas de aquecimento menores.
- 2) Atmosfera de Forno - Este parâmetro é caracterizado pela passagem contínua de um gás dentro do forno onde acontece o processo de aquecimento. Além de retirar do meio de análise gases evoluídos pela amostra, a atmosfera de forno pode retardar ou promover algumas reações que a amostra sofre a altas temperaturas, por exemplo a oxidação. Os gases usados para isso são Ar, Cl₂, CO₂, H₂, HCN, H₂O, N₂, O₂ e SO₂.
- 3) Equipamento Usado - O equipamento usado neste trabalho para realizar estas análises é da marca Shimadzu, modelo DTG-60-H. Dois tipos de análises foram realizados, variando-se somente a atmosfera de forno, no primeiro o gás usado foi N₂ e no outro Ar Sintético; a taxa de aquecimento em ambos os testes foi de 10°C/min; as temperaturas máximas foram de 700°C e 1000°C.

4.3.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA)

Além de eventos envolvendo variação de massa durante o aquecimento de um espécime, eventos envolvendo variação de energia também podem ser percebidos por uma termobalança. Logo, técnicas que se valem de eventos de variação de energia podem ser usados em eventos que não podem ser percebidos pela termogravimetria, por exemplo, eventos de cristalização, transição vítrea, transição de comportamento magnético. A Análise Térmica Diferencial é uma destas técnicas, e é caracterizada pela medição da diferença de calor entre a amostra e o meio onde a análise é feita (forno).

O princípio de funcionamento de um equipamento de DTA consiste em comparar no mesmo meio de análise o comportamento do espécime submetido a aquecimento ao comportamento de um espécime de referência submetido às mesmas condições. Portanto, dois cadinhos serão submetidos ao mesmo programa de aquecimento, no mesmo forno, e através de termopares, mede-se alguma variação de calor entre os dois cadinhos. Um esquema simplificado de um aparato de DTA é mostrado na Figura 4-6.

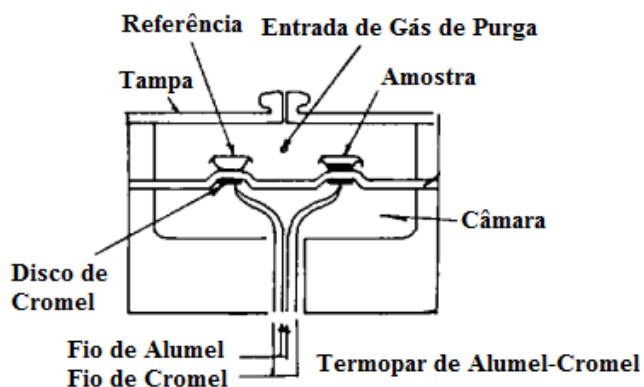


Figura 4-6 - Apresentação simplificada dos Componentes de um aparato de DTA. Adaptado de (HATAKEYAMA e LIU, 1998).

O cadinho de referência utilizado durante a análise pode ser preenchido com substâncias de comportamento térmico bem conhecido, ou então pode ser usado vazio. Neste trabalho usou-se o cadinho de referência vazio.

Atualmente, vários modelos de termobalança disponíveis no mercado possibilitam a realização de análises de TG e DTA simultaneamente; o equipamento usado neste trabalho também apresenta tal característica, logo o mesmo foi usado para realizar as análises de DTA simultaneamente às de TG.

4.4 - Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Desde a descoberta da radiação no infravermelho, em meados de 1800 por Sir. Willian Herschel, a interação desta radiação com a matéria foi extensivamente investigada por vários estudiosos ao longo dos séculos XIX e XX até o desenvolvimento da técnica hoje conhecida como Espectroscopia de Infravermelho. (SHEPPARD, 2002) Esta técnica é uma das mais usadas em laboratórios atuais devido a: aumento de eficiência de análise, através do

advento da técnica de Transformada de Fourier; baixo custo de análise; a grande variedade de amostras passíveis de análise, ou seja, a técnica pode lidar com amostras líquidas, gasosas e sólidas. (STUART, 2004)

A região do Espectro Eletromagnético chamada de Infravermelho abrange o intervalo de 13000 a 100 cm^{-1} , porém este intervalo é dividido em três regiões: (STUART, 2004)

- 1) Infravermelho Médio- Abrange sinais de moléculas orgânicas compostas por C, H, N e O, o que faz desta região a mais usada. Abrange o intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .
- 2) Infravermelho Próximo - Nesta região é evidenciado apenas sobreposição ou combinações de bandas vibracionais que ocorrem de 3000 a 1700 cm^{-1} , o que torna esta região mais importante apenas em análises quantitativas. Abrange o intervalo de 13000 a 4000 cm^{-1} .
- 3) Infravermelho Distante - Região muito útil para a análise de ligações envolvendo átomos mais pesados, por exemplo, metais. Abrange o intervalo de 400 a 100 cm^{-1} .

Neste trabalho, as análises foram realizadas na região do Infravermelho Médio, por isso, daqui em diante, qualquer referência à radiação Infravermelha corresponderá a esta região.

A Espectroscopia de Infravermelho, assim como todas as técnicas espectroscópicas, dependem da interação entre a amostra analisada e a radiação incidente. Na região do Infravermelho, a interação em questão afeta os movimentos vibracionais das ligações moleculares. A água, por exemplo, pode apresentar três tipos de movimento vibracional de ligação, e cada movimento resulta num formato de banda ou número de onda característicos. Na Figura 4-7 os movimentos vibracionais da água e seus respectivos ν são mostrados.

Cada ligação é composta por dois átomos, que possuem massas M_x e M_y , e apresenta certa constante de força, f , e pode ter sua frequência vibracional ν calculada de acordo com a Lei de Hooke (SILVERSTEIN, 1979):

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

Onde c é a velocidade da luz e f tem o valor de 5×10^5 dinas/cm para ligações simples e, aproximadamente, o dobro e o triplo deste valor para ligações duplas e triplas respectivamente. Como pode ser observado da equação anterior, a frequência vibracional não depende de um fator variável, por isso é possível fazer mapas contendo frequências características de grupos de moléculas, o que auxilia a interpretação de um resultado. (SILVERSTEIN, 1979)

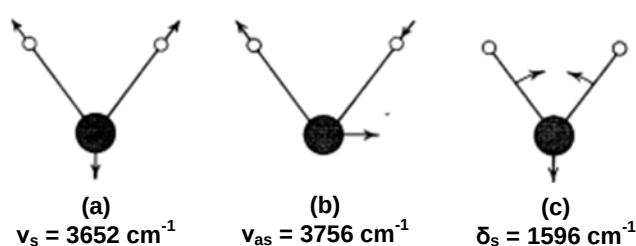


Figura 4-7 - Movimentos vibracionais da água e seus respectivos ν para (a) estiramento simétrico, ν_s , (b) estiramento assimétrico, ν_{as} , e (c) deformação angular, δ_s . (SILVERSTEIN, 1979)

O funcionamento de um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) pode ser descrito basicamente por: a radiação de infravermelho emerge de uma fonte, passa pelo interferômetro, pela amostra e chega ao detector; o sinal emitido pelo detector é tratado, amplificado, convertido em sinal digital, e transferido pelo computador; finalmente, o computador aplica a transformada de Fourier ao sinal recebido e origina o espectro de infravermelho. (STUART, 2004)

O equipamento utilizado neste trabalho é da marca Bomen, modelo MB-102 e está localizado na Central Analítica do Instituto de Química da UFG. As análises foram realizadas pelo método da pastilha, utilizando KBr como espécie solvente.

4.5 - Análises Magnéticas

A caracterização magnética realizada nas amostras sintetizadas neste trabalho foi realizada de maneira a evidenciar o comportamento das mesmas em temperatura ambiente, altas temperaturas e baixas temperaturas. Por isso duas técnicas foram exploradas neste trabalho: a Magnetometria de Amostra Vibrante, que foi aplicada a temperatura ambiente, a 323K e a 373 K; e o Sistema de Medida de Propriedades Físicas, que foi aplicado abaixo da temperatura ambiente.

4.5.1 - Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

Desenvolvida por S. Foner em 1955, a técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante, VSM, tem sido empregada atualmente na grande maioria dos laboratórios de magnetismo. Os grandes motivos responsáveis pelo sucesso desta técnica são o bom desempenho, a simplicidade de funcionamento, e o baixo custo por análise. (SAMPAIO, GARCIA, *et al.*, 2000)

Esta técnica se baseia no princípio da variação de fluxo de carga de uma amostra submetida a um campo magnético H , para promover este fluxo de carga, a amostra encontra-se em vibração, com frequências e amplitudes constantes, durante a análise. Portanto, a amostra é fixada a uma extremidade de um bastão, feito de material não magnético; a outra extremidade deste bastão é fixada a uma fonte de vibração, que pode ser um alto-falante ou um algum outro tipo de vibrador mecânico; com a amostra em vibração, aplica-se o campo magnético através de ímãs e o fluxo de carga experimentado pela amostra é medido por bobinas captadoras. (CULLITY e GRAHAM, 2009) O arranjo básico de um equipamento de VSM é mostrado na Figura 4-8.

Atualmente, equipamentos de VSM são capazes de trabalhar em temperaturas acima ou abaixo da temperatura ambiente, característica que expande mais ainda o seu uso no monitoramento das propriedades magnéticas de um material com respeito à temperatura. Isto pode ser feito através do aquecimento ou resfriamento da amostra pela passagem de um gás aquecido ou resfriado; para resfriamento, é comum usar nitrogênio líquido, e para aquecimento o argônio.

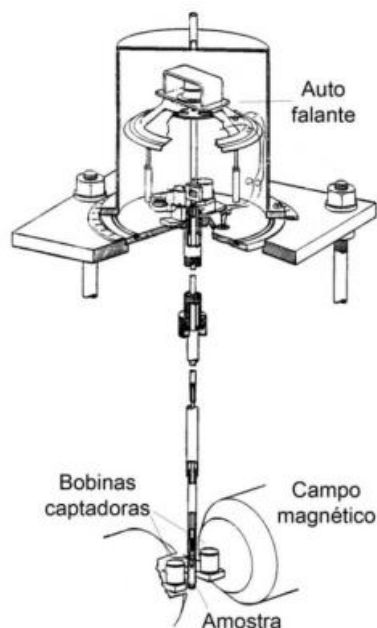


Figura 4-8 - Arranjo básico de um VSM. Adaptado de (FONER, 1996).

O equipamento utilizado neste trabalho é da marca *ADE Magnetics*, modelo EV-9, e está situado no Instituto de Física da UFG. Este equipamento produz campos magnéticos de até 20 kOe, e possui sistema de variação da temperatura da amostra durante a análise.

4.5.2 - Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS)

O Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS) é um equipamento desenvolvido pela empresa *Quantum Designs*, com o objetivo de ser o mais versátil equipamento de medidas de propriedades magnéticas, térmicas e elétricas. Este equipamento pode operar na faixa de temperatura de 1,6 a 400 K e em campos de até 160 kOe. (QUANTUM DESIGN, 2011)

Como pode ser visto na seção 1.2, o comportamento magnético de uma amostra pode mudar em consequência de uma variação de temperatura sofrida pela mesma; uma transição entre o superparamagnetismo e o ferrimagnetismo é observada quando a amostra passa pela temperatura de bloqueio, T_B . A determinação experimental de T_B é realizada através das análises de *Field Cooling* (FC) e *Zero Field Cooling* (ZFC): o ZFC consiste em resfriar uma amostra até $T = 10$ K sem aplicar campo magnético (condição ZFC), em seguida um campo $H = 100$ Oe é aplicado sobre a amostra e a magnetização

da amostra é medida do intervalo $T = 10$ K a $T = 300$ K; o FC consiste em resfriar uma amostra até $T = 10$ K aplicando um campo $H = 100$ Oe (condição FC), seguida da medida de magnetização da amostra do intervalo de temperatura de 10 - 300 K.

Todas as análises de FC e ZFC das amostras sintetizadas neste trabalho foram realizadas em um PPMS pertencente ao Laboratório Nacional de Altos Campos Magnéticos do Laboratório Nacional de Los Alamos situado no estado do Novo México nos Estados Unidos.

Resultados e Discussão

5.1- Caracterização Estrutural

5.1.1- Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras são mostrados na Figura 5-1. Estes foram comparados com a carta PDF #221086, característica da ferrita de cobalto com estrutura de espinélio, da qual também foram obtidos os índices de Miller presentes no difratograma. (JCPDS-ICDD, 1998) Os difratogramas obtidos apresentam apenas os picos mais intensos da carta de referência; visto que a existência de fases secundárias no difratograma não foi observada, o pó analisado pode ser considerado um composto de estruturas nanométricas com baixa cristalinidade. (AMMAR, HELFEN, *et al.*, 2001)

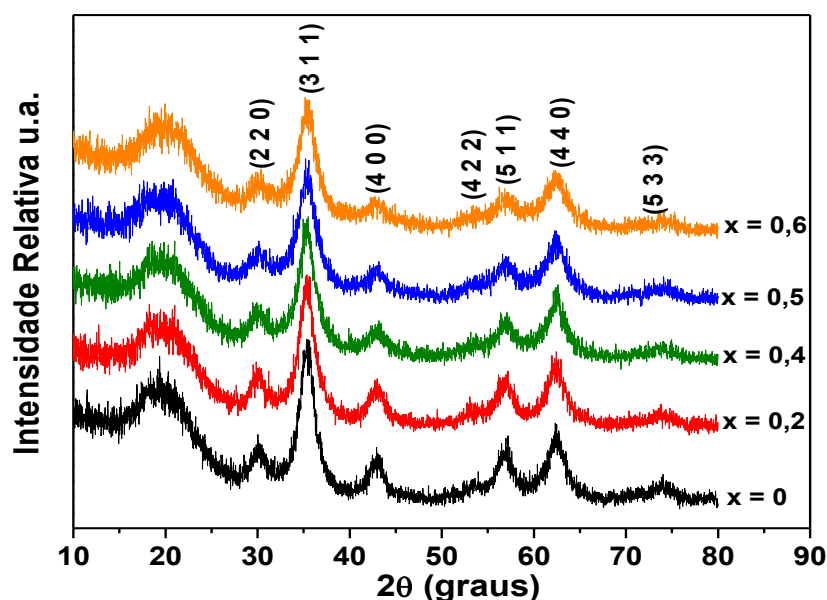


Figura 5-1 – Difratograma de Raios-X das amostras $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Em frente de cada difratograma a estequiometria da amostra analisada é indicada, e os índices de Miller de cada pico são indicados.

A partir dos difratogramas das amostras os parâmetros estruturais, o diâmetro médio de cristalito, e a densidade foram calculados. Para estes cálculos os programas *PowderX* e *UnitCell* foram usados para o refinamento e o cálculo de dados, respectivamente. (DONG, 2009 e HOLLAND, 2006) O diâmetro médio de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer, equação (4.3). Os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 5-1.

Tabela 5-1 – Valores de parâmetros estruturais para a série de amostras obtidas.

$\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	Volume de Célula Unitária ($\text{\AA}^3$)	Parâmetro de rede ($\text{\AA}$)	Densidade (g/cm^3)	Diâmetro médio de Cristalito (nm)
$x = 0$	592 ± 1	$8,399 \pm 0,007$	5,26	$4,6 \pm 0,5$
$x = 0,2$	601 ± 1	$8,439 \pm 0,005$	5,03	$4,8 \pm 0,5$
$x = 0,4$	596 ± 2	$8,419 \pm 0,012$	4,91	$4,6 \pm 0,5$
$x = 0,5$	592 ± 1	$8,398 \pm 0,009$	4,87	$4,3 \pm 0,4$
$x = 0,6$	603 ± 2	$8,450 \pm 0,012$	4,70	$4,4 \pm 0,4$

Os valores de diâmetro médio de cristalito calculados através da Equação de Scherrer são bem próximos. Estes resultados evidenciam a reprodutibilidade da metodologia de síntese empregada para a obtenção de produtos estruturalmente semelhantes. Os valores de densidade de pó foram calculados a partir das seguintes considerações: (i) a célula unitária de todas as amostras é perfeitamente cúbica; (ii) cada célula unitária é composta por oito moléculas. A partir disso as densidades foram calculadas, e os resultados obtidos foram considerados satisfatórios; o cálculo para a amostra $x = 0$ é mostrado a seguir:

- i. Massa de CoFe_2O_4 presente em uma célula unitária:

$$m = \frac{MM \times 8}{N_{\text{Avogadro}}}$$

$$m = \frac{234,623 \text{ g/mol} \times 8}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}}$$

$$m = 3,11791 \times 10^{-21} \text{ g}$$

ii. Cálculo da densidade:

$$d = \frac{m}{V}$$

$$d = \frac{3,11791 \times 10^{-21} \text{ g}}{5,92 \times 10^{-22} \text{ cm}^3}$$

$$d = 5,26 \text{ g/cm}^3$$

O valor calculado mostrou-se próximo ao encontrado na literatura para a amostra no estado *bulk* ($d = 5,29 \text{ g/cm}^3$), logo este cálculo é considerado satisfatório.

A fim de investigar variações na estrutura das amostras após serem submetidas a tratamento térmico, parcelas da amostra $x = 0$ tratadas termicamente foram caracterizadas. As temperaturas de tratamento utilizadas foram 150°C , 300°C e 450°C pelo período de uma ou duas horas; os resultados obtidos são mostrados na Figura 5-2.

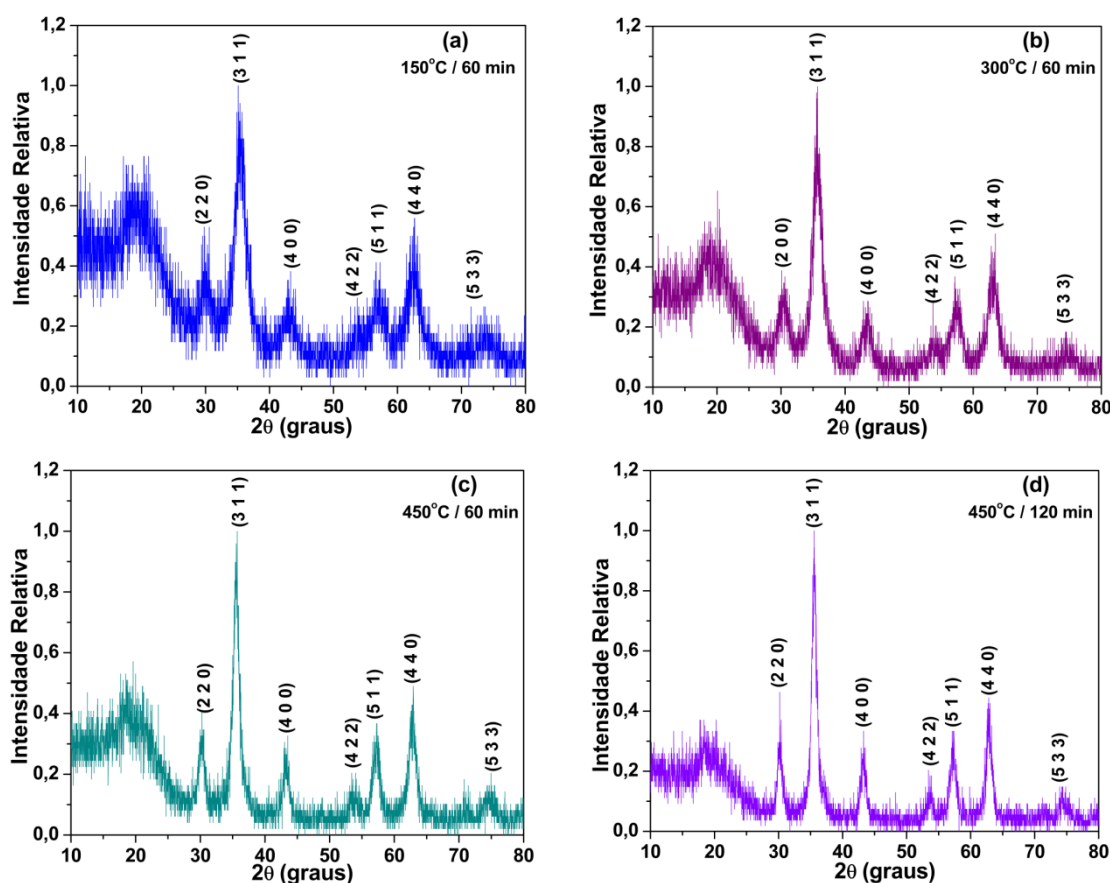


Figura 5-2 – Difrátogramas de Raios-X de parcelas da amostra $x = 0$ tratadas a: (a) 150°C por 1 hora; (b) 300°C por 1 hora; (c) 450°C por 1 hora; (d) 450°C por 2 horas.

Pela comparação destes difratogramas verificou-se o aumento de cristalinidade das amostras à medida que o tratamento térmico se torna mais intenso. Além disso, a variação no diâmetro de cristalito após os tratamentos térmicos realizados foi notada; a tendência de tal variação é mostrada na Figura 5-3. Observa-se ao longo desta tendência que há uma pequena variação do diâmetro de cristalito até a temperatura de 300°C, e depois deste ponto há uma notável variação de diâmetro de cristalito, que é experimentada pelo material a 450°C. Neste patamar, o valor de diâmetro de cristalito quase duplica em comparação aos dois primeiros tratamentos térmicos. Portanto, pode concluir-se que o controle de tamanho de partículas nestas amostras é possível de ser feito após a etapa de síntese, através de tratamentos térmicos.

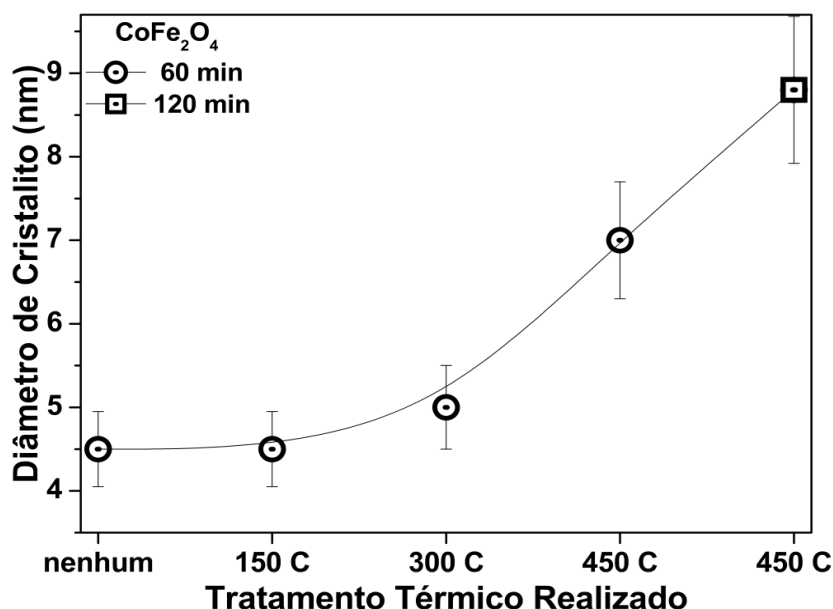


Figura 5-3 – Gráfico representando a tendência de crescimento das nanopartículas de CoFe_2O_4 após serem submetidas a tratamento térmico.

5.1.2- Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão foi feita na amostra com estequiometria $x = 0,5$. A micrografia obtida é mostrada na Figura 5-4. Quanto à forma das partículas, observa-se desta micrografia que estas partículas apresentam forma quase esférica. Ainda é possível notar a presença de pequenos agregados formados por atrações magnéticas

interparticulares, que podem ser notados nas regiões mais escuras da micrografia. A contagem de diâmetros das partículas presentes na micrografia foi feita através do programa de processamento de imagens *Image J*. (RASBAND, 2009) Após isto, um histograma representando a tendência de diâmetros observada na micrografia foi construído; este histograma é mostrado na Figura 5-5. Através deste histograma, foi notado que as partículas analisadas apresentam baixa dispersão de tamanhos, e que a maioria se encontra na faixa de tamanho entre 3-5 nm. O diâmetro médio de 5 ± 1 nm é ligeiramente maior do que o diâmetro calculado através da equação de Scherrer ($4,3 \pm 0,4$ nm), o que proporciona mais confiabilidade nos valores de diâmetros de partícula calculados para as outras amostras.

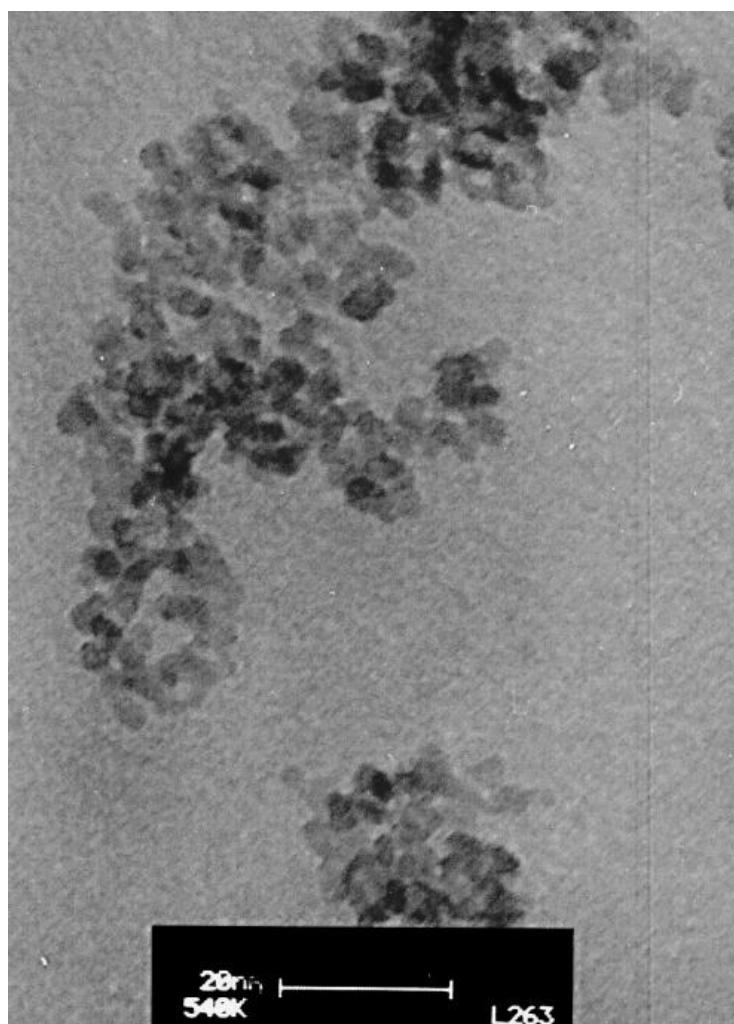


Figura 5-4 – Micrografia da amostra com estequiometria $x = 0,5$ obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

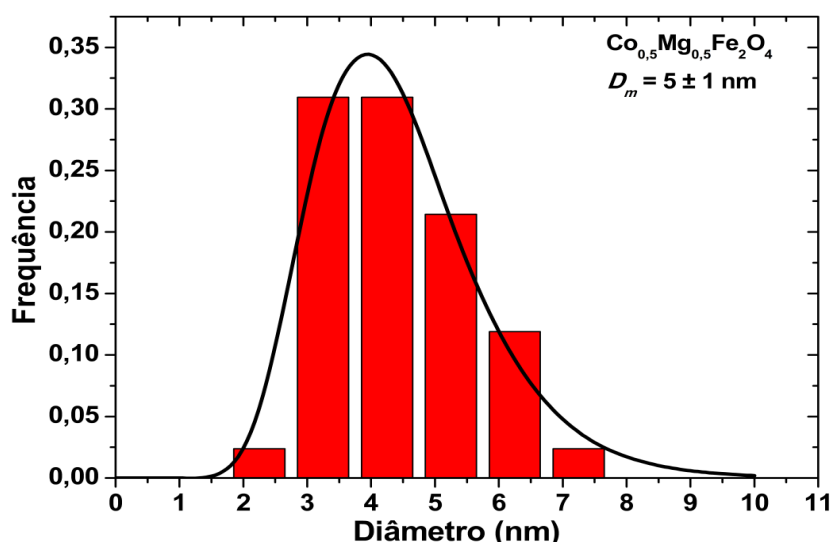


Figura 5-5 – Histograma resultante da contagem de diâmetro das partículas presentes na micrografia.

5.2- Espectroscopia de Infravermelho

A verificação da energia de vibração das ligações presentes nos produtos obtidos pode evidenciar a presença de resíduos orgânicos, e confirmar a estrutura de espinélio, observada na Análise Estrutural. Nesta seção a presença de espécies orgânicas no produto obtido será investigada primeiramente; os espectros obtidos para todas as amostras são mostrados na Figura 5-6, e as atribuições das bandas observadas está na Tabela 5-2.

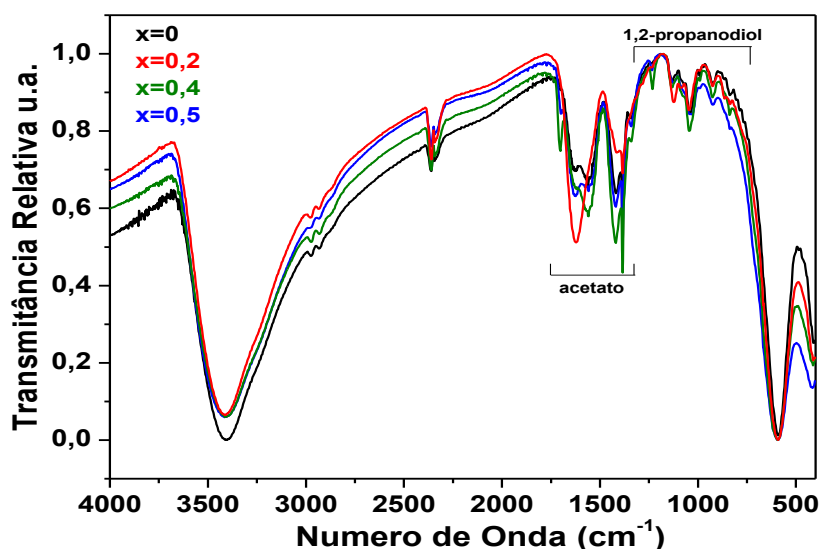


Figura 5-6 – Espectro de infravermelho das amostras $x = 0, 0,2, 0,4$ e $0,5$. Na Figura são indicadas as bandas causadas por compostos orgânicos residuais da etapa de síntese.

Através da análise das bandas presentes nos espectros a presença de espécies orgânicas no material foi confirmada. De acordo com as atribuições das bandas expostas na Tabela 5-2, notou-se que todas estas bandas são oriundas dos reagentes empregados durante a reação, exceto a banda de dióxido de carbono, que é uma banda referente ao CO_2 do ambiente onde a análise foi realizada.

Tabela 5-2 - Lista dos estiramentos responsáveis pelas bandas observadas na Figura 5.6.

Número de Onda (cm^{-1})	Estiramento
400- 430	M-O em ambiente octaédrico
590-600	M-O em ambiente tetraédrico
825-1250	C-H, C-C, C-O
1380	O=C-O (simétrico)
1550	O=C-O (assimétrico)
2330	O=C=O (assimétrico)
3400	O-H

A fim de investigar a eliminação dos resíduos orgânicos destas amostras, dois tipos de tratamento a partir da amostra $x = 0$ analisada anteriormente foram realizados: o primeiro tratamento foi de relavagem; o segundo consistiu em tratamento térmico a 450°C por 2 horas. Após estes tratamentos as amostras obtidas foram analisadas novamente; os resultados são mostrados na Figura 5-7. Comparando-se os espectros obtidos, nota-se que ambos os tratamentos são capazes de remover as impurezas orgânicas, contanto, o tratamento térmico aparenta ser mais eficiente para esta tarefa do que a relavagem das amostras.

A estrutura de espinélio é observada em regiões abaixo de 1000 cm^{-1} , mais especificamente, pela presença de duas bandas resultantes de vibrações de ligações entre o íon metálico e oxigênio: uma onde o íon metálico está em um sítio tetraédrico, e outra onde o íon metálico está em um sítio octaédrico, as quais serão chamadas daqui em diante de ν_{tet} e de ν_{oct} , respectivamente. Para

a Ferrita de Cobalto $\nu_{tet} = 575 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{oct} = 374 \text{ cm}^{-1}$, e para a Ferrita de Magnésio $\nu_{tet} = 565 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{oct} = 406 \text{ cm}^{-1}$. (WALDRON, 1955)

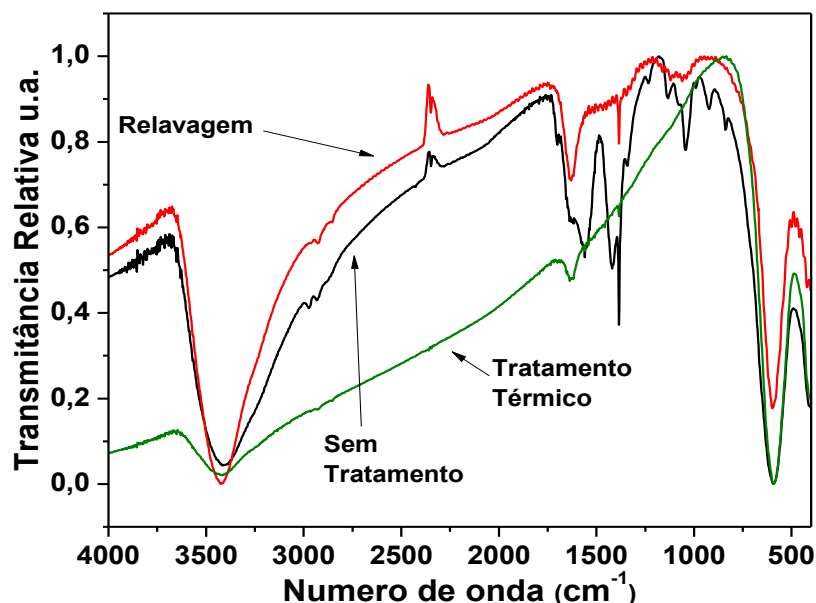


Figura 5-7 – Espectros de Infravermelho obtidos de parcelas das amostras $x = 0$ sem tratamento, relavadas e tratadas termicamente.

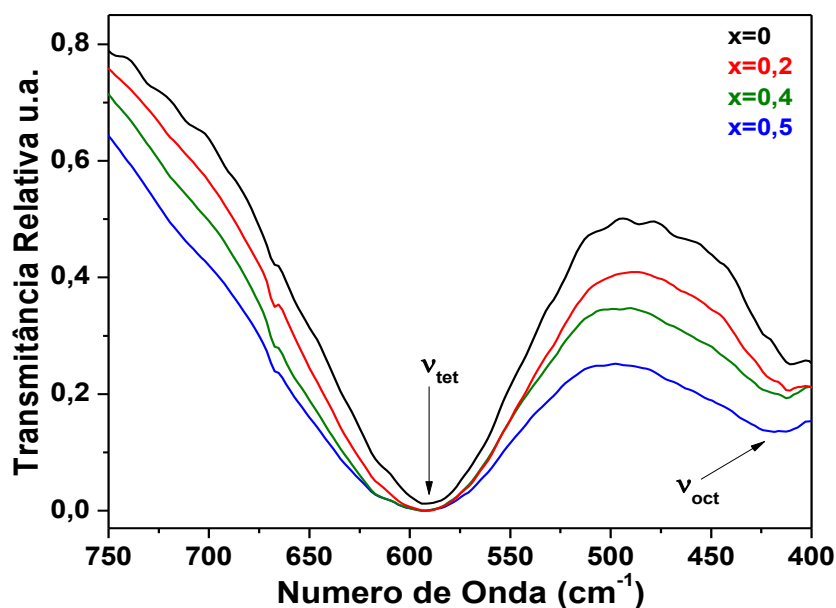


Figura 5-8 – Espectros de infravermelho das amostras $x = 0, 0,2, 0,4$ e $0,5$ na faixa de 400 a 750 cm^{-1} .

Na Figura 5-8 é mostrada uma ampliação da faixa espectral de $400\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ dos espectros apresentados na Figura 5-6. Nesta Figura observa-se em todos os espectros a presença de uma banda em $592,1 \text{ cm}^{-1}$,

correspondente a ν_{tet} e o perfil de uma banda em torno de 410 cm^{-1} , correspondente à ν_{oct} . Ainda, utilizando-se da equação 4.5, os valores de ν_{tet} e ν_{oct} para as ferritas de cobalto e de magnésio foram calculados (devido a extensão do cálculo, o mesmo será apresentado no Anexo 1). A seguir todos os valores de ν_{tet} e ν_{oct} a serem usados neste trabalho são apresentados na Tabela 5-3.

Tabela 5-3 - Valores de ν_{tet} e ν_{oct} para as ferritas $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0, 0,2, 0,4, 0,5$ e $1,0$.

	$\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$				
	$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,5$	$x = 1,0$
ν_{tet} (Waldron)	574 cm^{-1}	-	-	-	565 cm^{-1}
ν_{oct} (Waldron)	374 cm^{-1}	-	-	-	406 cm^{-1}
ν_{tet} (Calculado)	$610,9\text{ cm}^{-1}$	-	-	-	$592,9\text{ cm}^{-1}$
ν_{oct} (Calculado)	$413,4\text{ cm}^{-1}$	-	-	-	$424,3\text{ cm}^{-1}$
ν_{tet} (Experimental)	$592,1\text{ cm}^{-1}$	$592,1\text{ cm}^{-1}$	$592,1\text{ cm}^{-1}$	$592,1\text{ cm}^{-1}$	-
ν_{oct} (Experimental)	$410,8\text{ cm}^{-1}$	$410,8\text{ cm}^{-1}$	$412,7\text{ cm}^{-1}$	$416,6\text{ cm}^{-1}$	-

Ao comparar as massas atômicas dos átomos de Mg ($Z = 24,30$ uma) e de Co ($Z = 58,93$ uma) percebe-se uma grande diferença entre as mesmas. Lembrando que a energia vibracional de ligação depende da massa dos átomos participantes da mesma (Seção 2.4), é de se esperar que a substituição de um átomo de Co por um de Mg causará mudança de energia de vibração da ligação e conseqüentemente deslocamento da banda causada por esta ligação. (SILVERSTEIN, 1979)

A comparação entre os valores Experimentais, os valores de Waldron e os valores Calculados de ν_{tet} e ν_{oct} mostra diferenças notáveis. A diferença entre os valores de Waldron e os Experimentais pode ser prontamente associada à diferença entre as estruturas das amostras, visto que Waldron trabalhou com ferritas monocristalinas e as amostras analisadas neste trabalho eram nanopartículas de ferritas, e ao fato de que as amostras de Waldron foram submetidas a uma secagem prévia enquanto que as amostras

analisadas neste trabalho não passaram por nenhum tratamento prévio a análise. Os valores Calculados se mostraram maiores, o que pode ser explicado pelas aproximações usadas durante o cálculo. Os valores de v_{tet} obtidos experimentalmente não variaram ao longo da série de amostras, e os valores de v_{oct} aumentam ao longo da série de amostras; uma explicação para este fato pode ser baseada no aumento da fração de magnésio na ferrita no sítio B da estrutura de espinélio, pois ao se comparar as frequências v_{oct} da ferrita de cobalto com o da ferrita de magnésio, percebe-se que a última apresenta maiores valores de v_{oct} que a primeira.

Mesmo com todas as especulações sobre a possível ocupação dos íons metálicos ao longo da estrutura de espinélio, este trabalho não procura concluir sobre as características desta distribuição nas amostras sintetizadas. Todavia estudos de espectroscopia Mossbauer são importantes para confirmar estas hipóteses. Este estudo está sendo realizado em colaboração com o Professor Dr. Sebastião W. Silva do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

5.3 – Caracterização Térmica

Como citado na Seção 3.3.1 deste trabalho, as análises térmicas das amostras deste trabalho foram realizadas em duas atmosferas diferentes. Os resultados obtidos de cada tipo de análise são apresentados e discutidos em seções diferentes.

5.3.1 - Atmosfera de N₂

Análises térmicas realizadas em atmosferas inertes, como a de gás nitrogênio, não apresentam eventos sofridos pela amostra por influência da atmosfera. Logo, este artifício é utilizado a fim de observar o efeito isolado da variação de temperatura sobre a amostra. O termograma das amostras analisadas é mostrado na Figura 5-9.

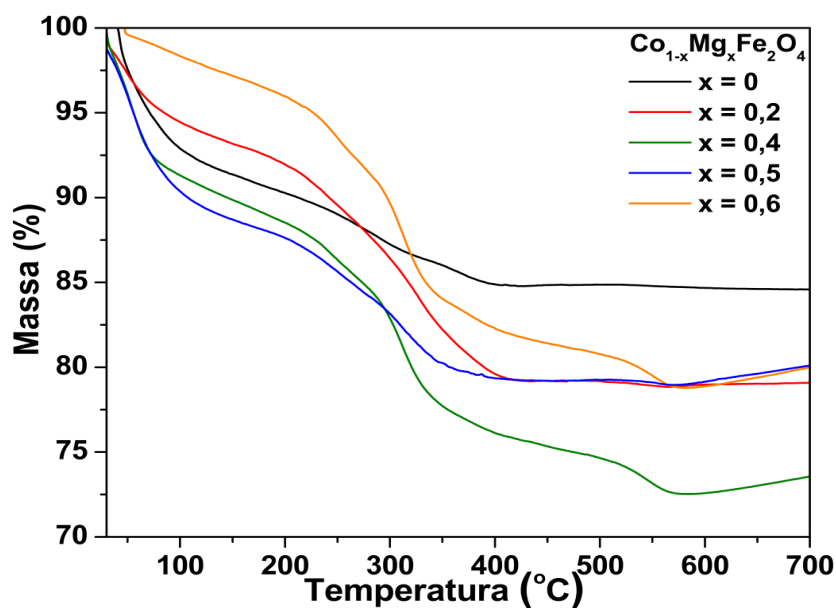


Figura 5-9 - Termograma das amostras com $0 \leq x \leq 0,6$ obtido em atmosfera de gás nitrogênio.

Os valores de perda de massa destas amostras são 14,884%, 20,581%, 26,238%, 19,793% e 19,660% para as amostras com $x = 0, 0,2, 0,4, 0,5$ e $0,6$, respectivamente. A variação de massa ao longo da rampa de aquecimento pode ser considerada em três regiões. A primeira região, que vai de 30°C a 110°C , corresponde à perda de água pela amostra; comparando-se todas as amostras, a maior perda é associada à amostra $x = 0,5$ (8,917%), seguida por $x = 0,4$ (8,088%), $x = 0$ (6,966%), $x = 0,2$ (4,920%) e finalmente por $x = 0,6$ (2,463%). A segunda região, que vai de 110°C a 410°C , corresponde à decomposição de prováveis espécies orgânicas remanescentes da etapa de síntese; nesta região, amostras com $x = 0, 0,2$ e $0,5$ apresentam maiores temperaturas finais de evento do que as amostras com $x = 0,4$ e $0,6$. Uma terceira região, que vai de 410°C a 700°C , apresenta um fato interessante: a ocorrência de mais um evento de perda de massa e um sutil evento de ganho de massa; as amostras com $x = 0,4$ e $0,6$ apresentam os dois eventos, e a amostra $x = 0,5$ apresenta apenas a sutil perda de massa. Este evento pode ser devido à decomposição de compostos que ainda permaneceram na amostra; ainda, estes eventos podem ser correlacionados com a quantidade de Mg presente na amostra, visto que os eventos em questão não são apresentados pelas amostras com menor teor de Mg.

A Análise Térmica Diferencial destas amostras nesta condição atmosférica também foi realizada simultaneamente ao TG. As curvas obtidas são mostradas na Figura 5-10.

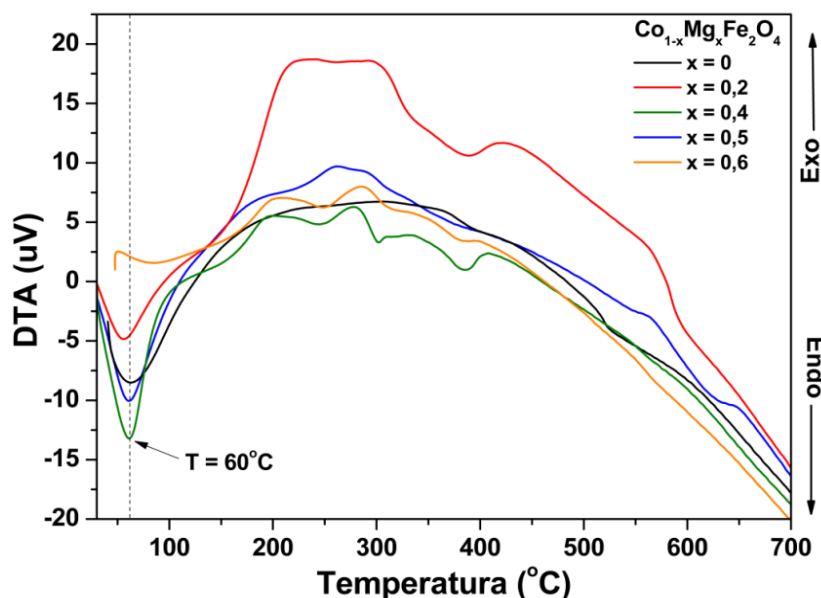


Figura 5-10 - Resultados de DTA em atmosfera de N_2 para as amostras $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ com $0 \leq x \leq 0,6$.

De maneira qualitativa, todas as amostras demonstram comportamento semelhante durante o programa de aquecimento utilizado. O primeiro evento apresentado é um pico endotérmico, e o segundo uma banda exotérmica. O pico endotérmico pode ser prontamente associado à perda de água experimentada pelas amostras na primeira região da Figura 5-9, e não é perceptível na amostra $x = 0,6$ por causa da pequena perda de água que a mesma experimentou na região em questão. A banda exotérmica apresentada por todas as amostras pode ser associada à decomposição da matéria orgânica acompanhado por um evento de oxidação das amostras; este último evento é retardado pela atmosfera inerte utilizada; na próxima seção esta transição será comparada à apresentada pela análise realizada em uma amostra em atmosfera de ar sintético.

5.3.2 - Atmosfera de Ar Sintético

Por envolver alguns estudos extras acerca do efeito de tratamentos térmicos feitos na amostra antes das análises térmicas, apenas a amostra com

$x = 0$ será explorada nesta seção. O termograma da amostra $x = 0$ é mostrado na Figura 5-11.

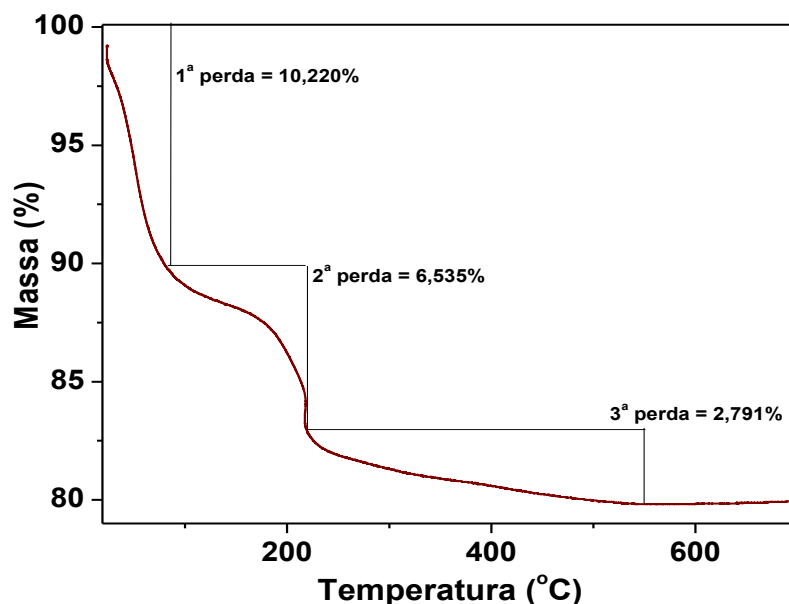


Figura 5-11 - Termograma da amostra com estequiometria $x = 0$. As perdas são indicadas ao longo da curva.

A amostra com estequiometria $x = 0$ mostra três eventos de perda de massa em 100°C, 210°C e 550°C. A perda de massa em cada evento também é mostrada na Figura 5-11; a perda de massa total é de 19,546%. As temperaturas as quais foram observadas o fim de um evento de perda de massa foram usadas como referências para um estudo do efeito de um tratamento térmico feito previamente à amostra sobre a análise térmica. Portanto, alíquotas da amostra $x = 0$ foram tratadas termicamente a 100°C, 210°C e 550°C em um forno mufla nas mesmas condições usadas na termobalança; em seguida as amostras foram submetidas à análise térmica, e os termogramas obtidos são mostrados na Figura 5-12.

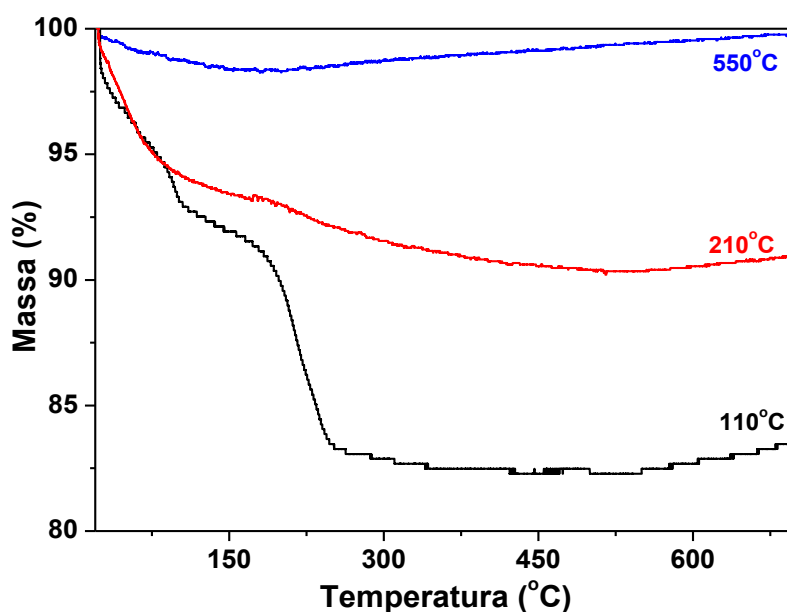


Figura 5-12 - Termogramas de alíquotas da amostra com estequiometria $x = 0$ tratadas termicamente a 110°C (curva preta), a 210°C (curva vermelha) e a 550°C (curva azul).

A partir dos termogramas apresentados na Figura acima, observa-se que a quantidade de eventos de perda de massa decresce de acordo com a temperatura do tratamento térmico prévio: a alíquota tratada a 100°C apresenta três eventos de perda de massa em 100°C, 250°C e 450°C; a alíquota tratada a 210°C apresenta eventos de perda de massa sobrepostos, com temperatura final de 500°C, e um evento de ganho de massa a partir de 550°C; a alíquota tratada a 550°C apresenta um evento de perda de massa a 150°C e um evento de ganho de massa a partir de 200°C. As porcentagens de perda de massa das amostras durante a análise termogravimétrica foram, 15,202%, 9,055% e 1,549% para as alíquotas tratadas a 100°C, 210°C e 550°C, respectivamente.

A partir destes resultados, conclui-se que o tratamento térmico realizado previamente foi capaz de suprimir eventos de perda de massa durante a análise de TG. Mesmo assim observa-se que todas as amostras apresentaram um evento de perda de massa na temperatura de 100°C. Este fato demonstra que todas as amostras apresentam umidade residual mesmo após os tratamentos térmicos, originada pela absorção de umidade do ambiente.

A análise térmica diferencial das alíquotas da amostra $x = 0$, previamente tratadas termicamente, também foi realizada. Os resultados desta análise são mostrados na Figura 5-13: na alíquota sem tratamento térmico anterior observou-se dois eventos bem definidos (endotérmico a $55,03^{\circ}\text{C}$ e exotérmico a $217,8^{\circ}\text{C}$); na alíquota tratada a 100°C observou-se dois eventos sobrepostos (exotérmicos a 212°C e $234,53^{\circ}\text{C}$); na alíquota tratada a 210°C observou-se um fraco evento (exotérmico a $214,2^{\circ}\text{C}$); na alíquota tratada a 550°C não observou-se nenhum evento “relevante”.

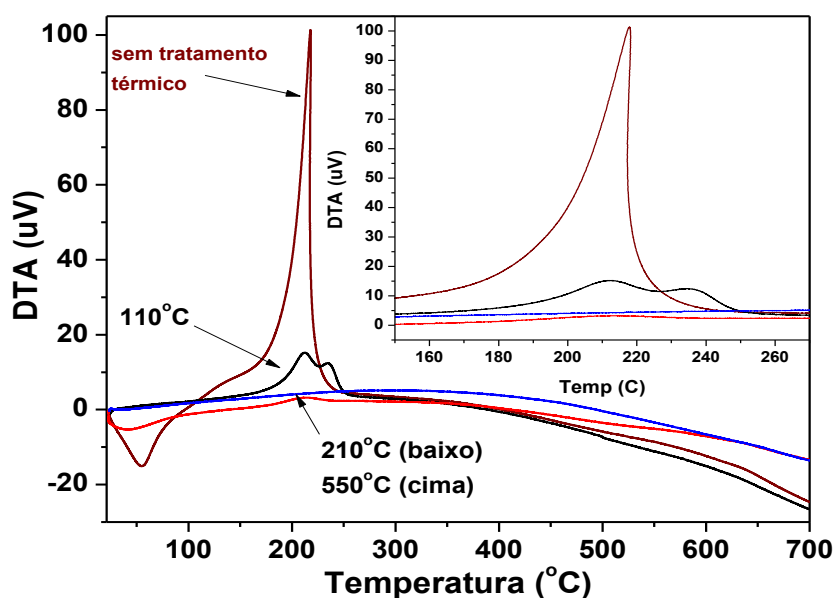


Figura 5-13 - Resultados de Análise Térmica Diferencial para a amostra com estequiometria $x = 0$ sem tratamento térmico (curva vinha), tratada termicamente a 110°C (curva preta), 210°C (curva vermelha) e 550°C (curva azul).

O evento exotérmico apresentado pela amostra $x = 0$ em atmosfera de ar sintético é bem definido, ao contrário do mesmo evento apresentado por esta amostra em atmosfera de N_2 , na qual o evento se estende por uma larga faixa de temperatura. Esta diferença de comportamento entre este evento exotérmico nos dois ambientes investigados leva a acreditar que a decomposição das matérias orgânicas presentes nas amostras é acompanhada por uma reação de oxidação; por essa razão foi observado que na atmosfera de N_2 o evento em questão não aconteceu numa etapa bem

definida, pois visto que esta atmosfera é pouco oxidante uma reação de oxidação nestas condições não se completa rapidamente.

Sabendo que o ponto de fusão de ferrita de cobalto é 1570°C, a ocorrência de eventos de perda de massa em temperaturas abaixo desta indica a presença de outras espécies na amostra. (GOLDMAN, 2006) Como alguns dos reagentes empregados na reação por hidrólise forçada são espécies orgânicas, e parte de suas estruturas moleculares foram detectadas e identificadas por Espectroscopia de Infravermelho, conclui-se que os eventos de perda de massa observados nas análises termogravimétricas são causados pela decomposição térmica de resíduos orgânicos presentes na amostra mesmo após a lavagem em água e etanol.

5.4 – Caracterização Magnética

A substituição de um íon magnético por um íon não magnético na estrutura cristalina de uma ferrita pode causar decréscimo ou acréscimo da magnetização de saturação do material, como já discutido na seção 3.2.2. É certo que, como consequência da substituição de íons magnéticos por íons não magnéticos, o momento magnético atômico ao longo da rede diminua (o que por si só já insinuaria o decréscimo da magnetização de saturação do material), porém a distribuição dos íons ao longo dos sítios A e B podem mudar, e isso determinará o acréscimo ou o decréscimo da magnetização de saturação de uma ferrita. Se a inserção do íon não magnético causar alguma inversão na distribuição catiônica da estrutura da ferrita, a mesma apresentará acréscimo na magnetização de saturação (M_s).

A fim de investigar o efeito da adição de íons Mg^{2+} à estrutura da ferrita de cobalto sintetizada por hidrólise forçada, foram realizadas análises num Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) e num Sistema de Medida de Propriedades Físicas (PPMS). Os resultados obtidos de cada técnica serão apresentados separadamente nas seções seguintes.

5.4.1 - Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A fim de observar características magnéticas mais gerais das amostras obtidas, análises num VSM a temperatura ambiente e em altas temperaturas foram realizadas. As curvas de magnetização obtidas são apresentadas na Figura 5-14. Desta Figura observa-se, de uma maneira geral, que a magnetização da amostra decresce à medida que o teor de Mg aumenta. Além disso, observa-se que o campo coercivo da amostra não é tão protuberante quanto em histereses de outras ferritas. Estas duas observações serão discutidas mais detalhadamente a seguir.

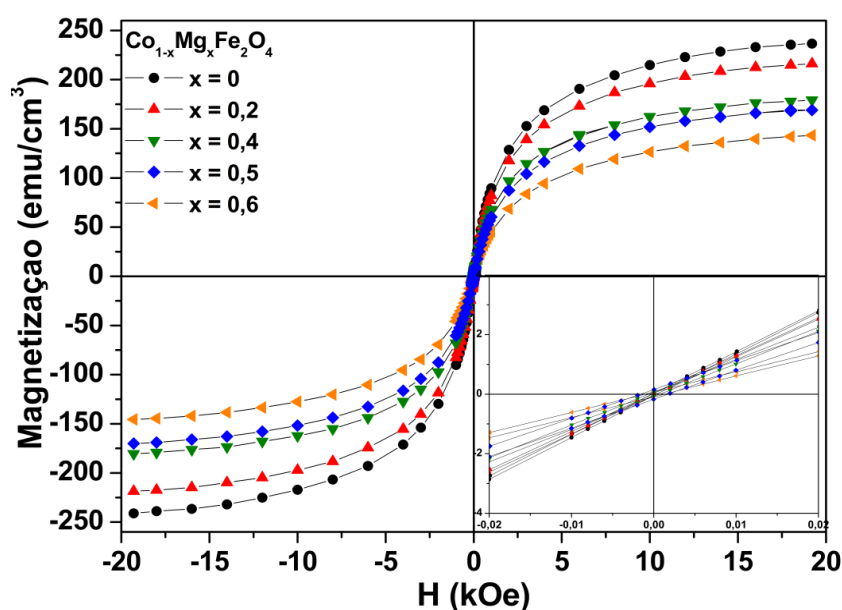


Figura 5-14 – Curvas de magnetização de todas as amostras à temperatura ambiente.

A fim de verificar melhor o efeito da substituição de Co por Mg nas amostras sintetizadas, o cálculo de M_s foi realizado a partir de uma extrapolação de M com $1/H$; quando $1/H$ tende a zero, o campo aplicado tenderá ao infinito e, conseqüentemente, a magnetização do material será máxima. Com os valores obtidos para cada amostra, foi construído um gráfico que mostra a tendência dos valores de M_s com o teor de Mg que é apresentado na Figura 5-15.

Através do comportamento apresentado pela tendência dos valores de M_s ao longo da série de amostras é possível verificar o efeito da substituição de íons Co^{2+} por íons Mg^{2+} sobre a distribuição catiônica ao longo da estrutura

de espinélio. Se a tendência for decrescente, os íons Mg^{2+} estarão substituindo os íons Co^{2+} sem causar nenhuma mudança na distribuição catiônica, e assim diminuindo o momento magnético resultante da ferrita; se a tendência for crescente, a substituição por íons Mg^{2+} causa mudanças na distribuição catiônica da ferrita, alterando a quantidade de momentos magnéticos nos sítios, podendo causar o aumento do momento magnético resultante da ferrita. Como a tendência observada na Figura 5-15 é decrescente, conclui-se que a substituição de íons Co^{2+} por íons Mg^{2+} na ferrita de cobalto não causou mudanças na distribuição catiônica, causando decréscimo nos valores de M_S . Isto se deve ao fato de que os íons Mg^{2+} , que não apresentam momento magnético, substituírem os íons Co^{2+} , em posições iguais na estrutura cristalina da ferrita; assim, o momento magnético resultante da estrutura cristalina da ferrita será diminuído, e, conseqüentemente, M_S diminuirá. O diâmetro de partícula apresentado por cada amostra também seria um aspecto interessante a se discutir neste resultado, porém o diâmetro de cada amostra pode ser considerado invariável em comparação às outras amostras.

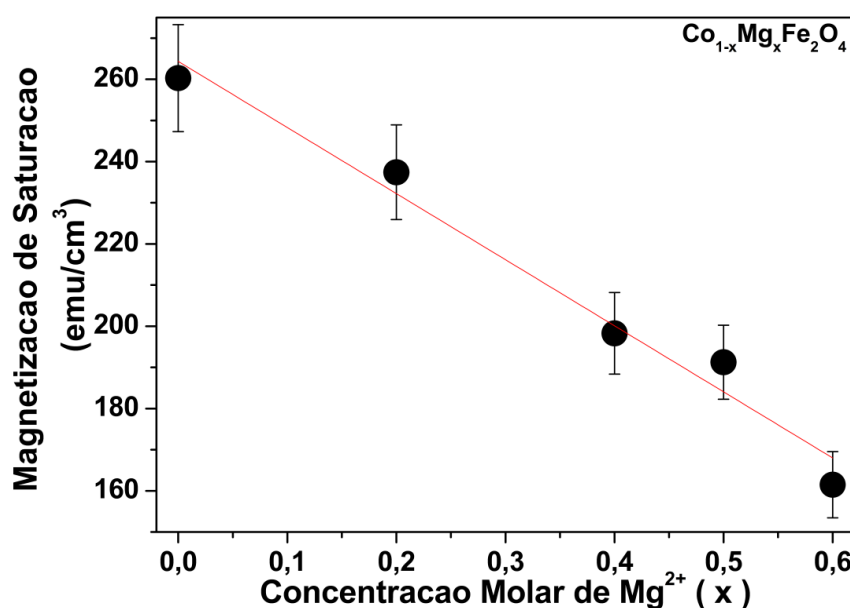


Figura 5-15 - Magnetização de Saturação das amostras obtida por extrapolação de M versus $1/H \rightarrow 0$.

O valor de M_S para a ferrita de cobalto *bulk* é de $423,2 \text{ emu}/\text{cm}^3$ enquanto que para a ferrita sintetizada neste trabalho $M_S = 260 \text{ emu}/\text{cm}^3$; este efeito pode ser associado às diferentes distribuições dos cátions ao longo da

estrutura de espinélio, à ausência de multidomínios magnéticos na amostra sintetizada neste trabalho, e pelos possíveis efeitos de superfície de spin presentes em nanopartículas, como proposto por Kodama *et al.* (1996).

A observação feita anteriormente acerca da coercividade das amostras agora será tratada usando a amostra com $x = 0$ como modelo. Primeiramente, a curva de magnetização desta amostra é mostrada de forma ampliada na Figura 5-16. Nesta ampliação observa-se que esta amostra não apresenta campo coercivo, nem mesmo magnetização remanescente. Esta característica é um dos indícios de que a amostra apresenta comportamento superparamagnético.

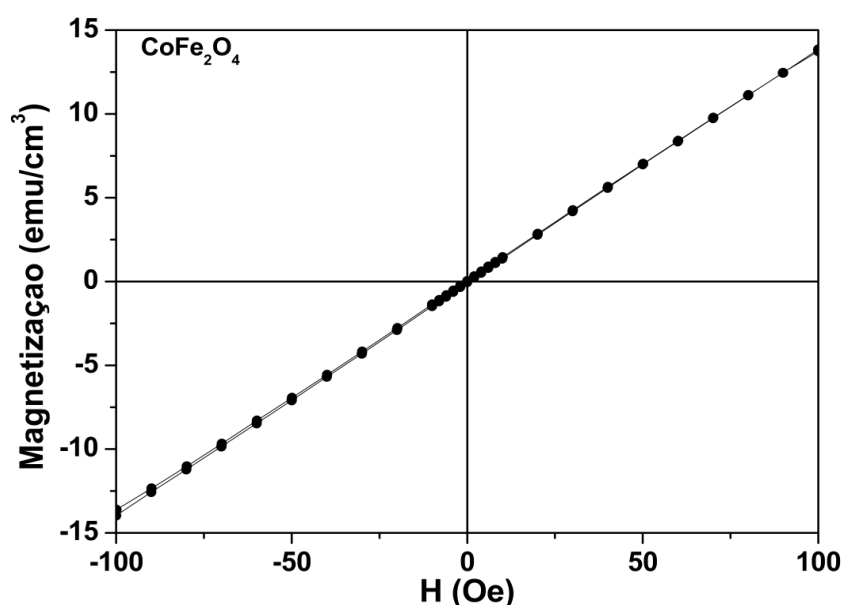


Figura 5-16 - Curva de magnetização da amostra $x = 0$ a temperatura ambiente na região de -100 Oe a 100 Oe.

Outro indício de que uma amostra é superparamagnética é a sobreposição das curvas de M/M_s por H/T . (CULLITY e GRAHAM, 2009) Isto será realizado neste trabalho através da análise magnética da mesma amostra nas temperaturas de 323 K e 373 K; os resultados são mostrados na Figura 5-17. O gráfico (a) desta Figura mostra a sobreposição destas curvas, que é considerada satisfatória, portanto, estas amostras podem ser consideradas superparamagnéticas a temperatura ambiente. Como exposto na seção 3.1.1, materiais superparamagnéticos apresentam uma temperatura específica, conhecida como Temperatura de Bloqueio, T_B ; como os materiais em estudo

apresentam este tipo de comportamento, T_B foi determinada para cada uma das amostras na próxima seção.

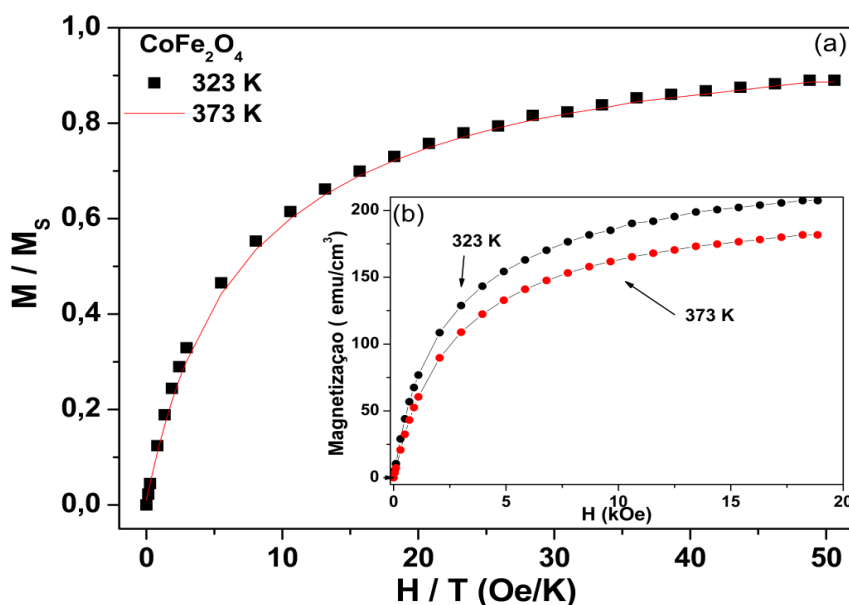


Figura 5-17 - Gráfico contendo a sobreposição das curvas de magnetização obtidas em temperaturas distintas (a) e as curvas de magnetização em cada temperatura (b) da amostra com $x = 0$.

5.4.2 - Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS)

A determinação da Temperatura de Bloqueio, T_B , foi realizada através de curvas de *Zero Field Cooling* (ZFC) e de *Field Cooling* (FC) realizadas num PPMS. As curvas obtidas desta análise são apresentadas na Figura 5-18, e na Figura 5-19 é apresentada a tendência dos valores de T_B com o aumento do teor de Mg.

Num espécime, cada partícula apresenta um momento magnético $\mu = M_s \times V$, se um campo magnético é aplicado sobre a mesma, o seu momento magnético será alinhado, porém a energia térmica tenderá a desalinhar este momento. (CULLITY e GRAHAM, 2009) Neste contexto, μ pode ser considerado diretamente proporcional a M_s , enquanto que T_B pode ser associado à energia térmica. Portanto, a tendência exibida pelos valores de T_B neste experimento é decrescente devido à diminuição dos valores de M_s frente à substituição íons de Co^{2+} pelos íons de Mg^{2+} (Seção 5.4.1), o que, por sua vez, diminui o valor de μ e o torna mais vulnerável à ação de temperaturas mais baixas.

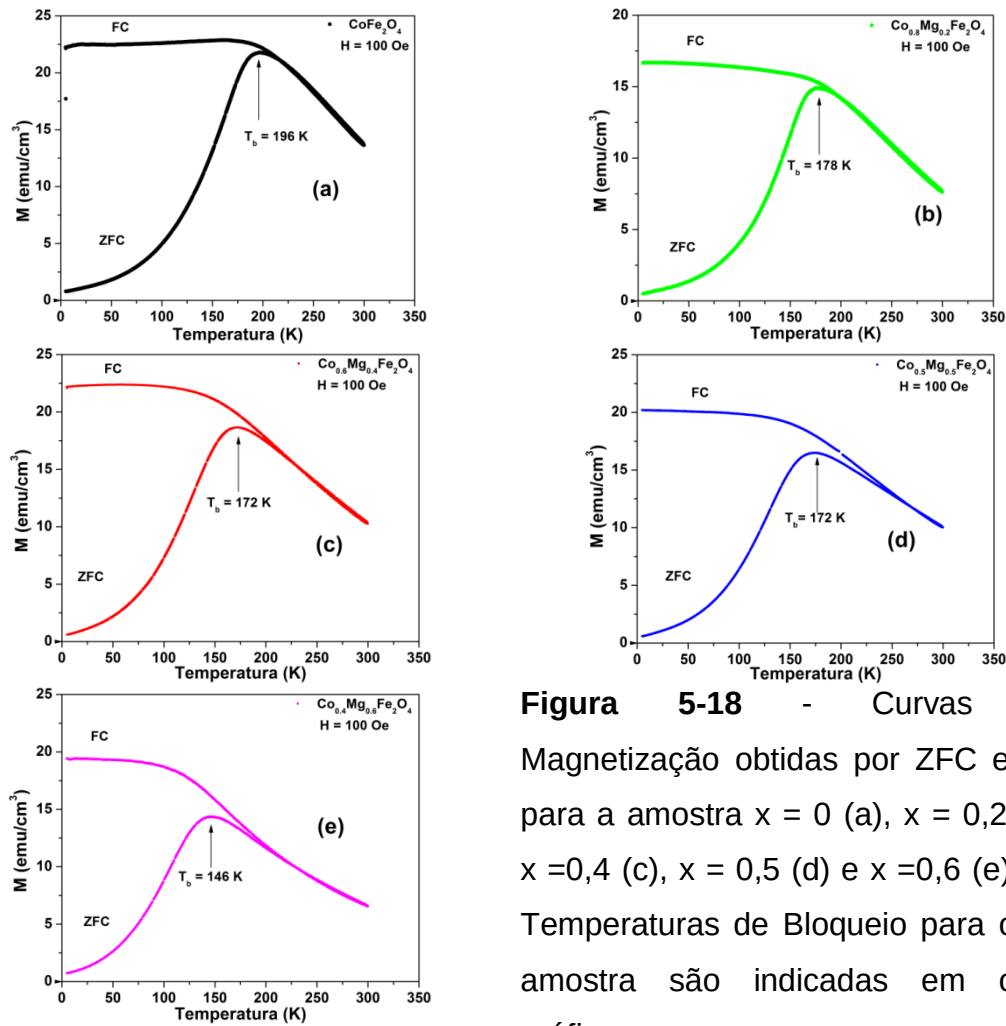


Figura 5-18 - Curvas de Magnetização obtidas por ZFC e FC para a amostra $x = 0$ (a), $x = 0,2$ (b), $x = 0,4$ (c), $x = 0,5$ (d) e $x = 0,6$ (e). As Temperaturas de Bloqueio para cada amostra são indicadas em cada gráfico.

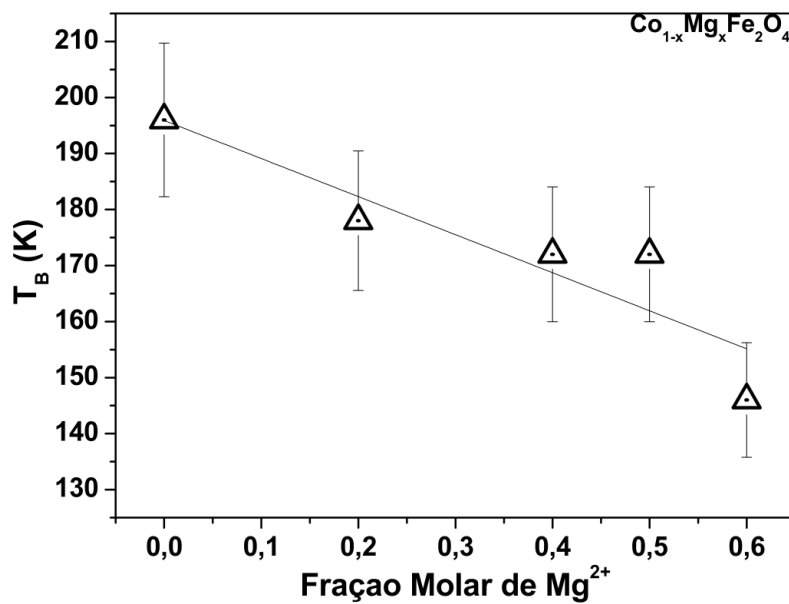


Figura 5-19 - Tendência de T_B versus Fração Molar de Magnésio na amostra. As barras de erro são devido ao erro experimental da medida, e a linha serve como guia da tendência linear calculada dos valores de T_B .

Com os valores de T_B em mãos, é possível calcular os valores de K_{ef} para as amostras através da equação (3.7). Para este cálculo será considerado que as nanopartículas possuem morfologia esférica, e que o raio da mesma é metade do valor de diâmetro médio de cristalito. Como os valores médios de diâmetro de cristalitos encontrados são muito próximos, o volume de partícula V será calculado a partir de um raio de 2,25 nm ($d_{médio} = 4,5$ nm), e o valor de V obtido será usado no cálculo para todas as amostras investigadas nesta seção.

i. Cálculo do Volume da Partícula (V):

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$V = \frac{4}{3} \pi (2,25 \times 10^{-9})^3$$

$$V = 4,77 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$$

Como exemplo de como o cálculo de K_{ef} das amostras foi feito, o mesmo cálculo para a amostra CoFe_2O_4 , $x = 0$, é mostrado a seguir:

ii. Cálculo de K_{ef} :

$$K_{ef} = \frac{T_B 25 k_B}{V}$$

$$K_{ef} = \frac{(196) \cdot 25 \cdot (1,38 \times 10^{-16})}{(4,77 \times 10^{-20})}$$

$$K_{ef} = 1,41 \times 10^7 \text{ ergs/cm}^3$$

Os valores de K_{ef} obtidos para as outras amostras são mostrados na Tabela 5-4, e a tendência apresentada pelo confronto dos valores de K_{ef} e do teor de Mg das amostras é mostrado na Figura 5-20.

Para discutir a tendência dos valores de K_{ef} observada é útil retomar a origem de K_V , que é parte constituinte de K_{ef} , de maneira mais direcionada à CoFe_2O_4 . Na seção 3.1.2, a origem de K_V foi evidenciada nas interações spin-órbita L-S ao longo da estrutura cristalina. No caso de CoFe_2O_4 , os cátions Co^{2+} e Fe^{3+} contribuem positivamente à anisotropia, sendo o cátion Co^{2+} responsável por contribuição maior que o Fe^{3+} devido ao seu alto campo de spin ligante e seus três elétrons d desemparelhados (FRANCO JR. e ZAPF,

2008). Assim, a diminuição da concentração de Co^{2+} ao longo da estrutura da ferrita possivelmente causaria uma notável diminuição no valor K_V . Ao imaginar o efeito de um cátion Mg^{2+} sobre o valor de K_V de uma ferrita, poderia se prever sem surpresas que este cátion não contribuiria ao valor de K_V , pois este íon não tem nenhum elétron desemparelhado, logo não interage com H . Logo, ao substituir Co^{2+} por Mg^{2+} numa ferrita CoFe_2O_4 , é razoável propor que o valor de K_V sofreria um forte decréscimo a medida que a proporção de Mg^{2+} aumenta, pois a proporção de Co^{2+} diminui gradativamente. Esta suposição é comprovada pela tendência dos resultados observados na Figura 5-20.

Tabela 5-4 – Alguns valores relevantes das amostras $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

$\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	T_B (K)	K_{ef} (10^7 ergs/cm ³)
0	196	$1,41 \pm 0,2$
0,2	178	$1,28 \pm 0,2$
0,4	172	$1,24 \pm 0,2$
0,5	172	$1,24 \pm 0,2$
0,6	146	$1,05 \pm 0,2$

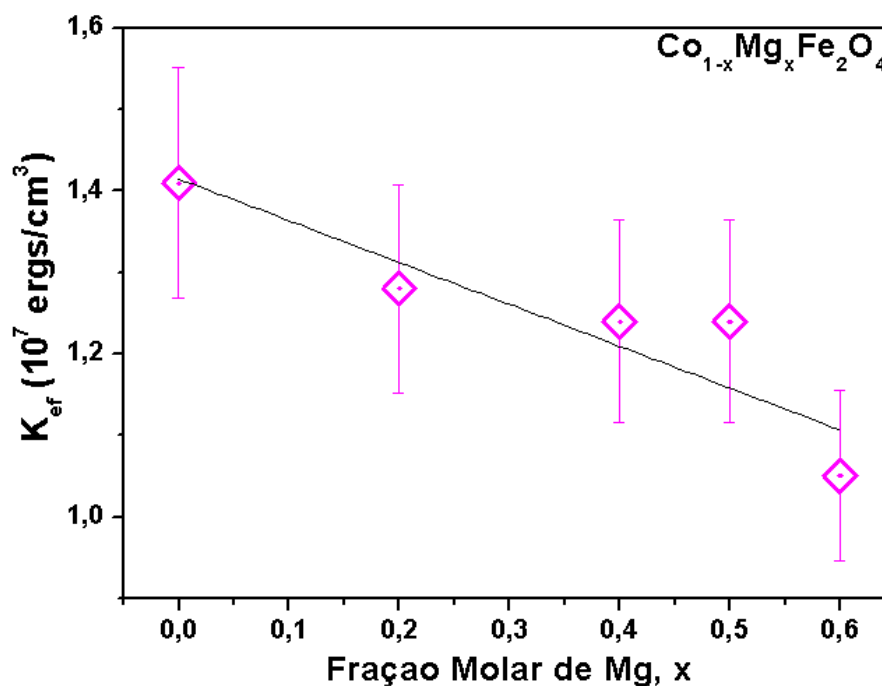


Figura 5-20 - Valores de K_{ef} para todas as amostras em função da Fração Molar de Mg^{2+} presente na amostra.

Em comparação ao valor da ferrita de cobalto *bulk*, a anisotropia calculada para a amostra $x = 0$ ($1,41 \times 10^7$ ergs/cm³) apresenta valor cerca de 6 vezes maior. Tal diferença é causada pelas fortes interações interparticulares via mecanismos de troca e dipolares. (FRANCO JR. e ZAPF, 2008) Além disso, os átomos de superfície das nanopartículas provocam certo efeito no valor de K_{ef} , usando-se a equação (3.9) o valor de K_S para a amostra $x = 0$ é $9,0 \times 10^{-3}$ ergs/cm².

Numa outra comparação, o valor de K_{ef} calculado para nanopartículas da CoFe_2O_4 com diâmetro médio de 8,5 nm e $T_B = 151$ K é de $2,26 \times 10^6$ ergs/cm³. (RONDINONE, SAMIA e ZHANG, 2009) Em comparação com o valor de K_{ef} calculado para a amostra com $x = 0$ ($1,41 \times 10^7$ ergs/cm³ e diâmetro médio de 4,6 nm), observa-se que a amostra $x = 0$ apresenta um maior valor de K_{ef} , o que pode ser devido a dois fatores: primeiramente à diferença de tamanho das partículas usadas em ambos os estudos, o que afeta diretamente as contribuições de volume e de superfície para a energia de anisotropia como mostrado na equação (3.9); e a possível contribuição da energia de interações magnéticas entre partículas, pois, no referido estudo, esta contribuição foi minimizada com o uso de uma matriz sólida não magnética entre as nanopartículas, enquanto que no estudo realizado neste trabalho tal preparação não foi realizada. Este último fator pode ainda ser o responsável pela diferença dos valores de T_B obtidos em ambos os estudos, pois, neste estudo a amostra $x = 0$ apresenta $T_B = 196$ K enquanto a da literatura apresenta $T_B = 151$ K, ou seja, um $\Delta T_B = 45$ K. É bem sabido que a energia de anisotropia é maior para nanocristalitos do que para amostras mais volumosas (*bulk*), e que este valor cresce à medida que o tamanho de partícula decresce (KUMAR, 2010), porém apenas estudos posteriores poderão certificar se a dependência do valor de K_{ef} das amostras sintetizadas neste trabalho é mais notável quanto ao tamanho de partícula ou da intensidade das interações magnéticas entre partículas.

Conclusões

Neste trabalho a síntese de ferritas mistas de cobalto e magnésio, $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, foi realizada pelo método de hidrólise forçada, com estequiometrias no intervalo $0 \leq x \leq 0,6$. As amostras também apresentaram variação de valores de diâmetro médio de cristalito bem estreita (entre 4,3 e 4,8 nm).

Os resíduos orgânicos presentes nas amostras foram identificados como espécies residuais de íons acetato e de 1,2-propanodiol, e, desconsiderando as perdas de massa por umidade, suas quantidades variaram de 7,91% a 18,15% nas amostras obtidas. Portanto, os resíduos orgânicos oriundos da etapa de síntese podem ser removidos parcialmente através de lavagem do material e completamente por tratamentos térmicos superiores a 450°C , porém tais tratamentos térmicos levam ao aumento do tamanho de partícula. Observou-se ainda que ao serem aquecidas em atmosfera de ar sintético a temperaturas próximas a 200°C as amostras apresentam aumento de cristalinidade.

Através de Difrátogramas de Raios-X as estruturas de espinélio foram confirmadas em todas as amostras. Todas as fases observadas no difratograma são características da estrutura em questão sem a presença de qualquer fase secundária. Os parâmetros de rede mostraram valores próximos ao da ferrita de cobalto, porém não mostraram variação diretamente relacionada à concentração de Mg^{2+} na amostra. Já os valores de densidade calculados, variaram de maneira inversamente proporcional à concentração de Mg^{2+} na amostra.

A caracterização magnética das amostras a temperatura ambiente revelou que ao longo da série de amostras, x crescente, os valores de M_s das amostras diminuí de 260 emu/cm^3 para 160 emu/cm^3 , o que foi causado pelo fato dos íons Mg^{2+} não magnéticos ocuparem posições semelhantes às posições ocupadas pelos íons Co^{2+} magnéticos. Ainda verificou-se que todas

as curvas de magnetização obtidas a temperatura ambiente não apresentaram coercividade, o que é característico de amostras superparamagnéticas a temperatura ambiente. Medidas de M/M_S versus H/T feitas a 323 e 373 K foram realizadas, a fim de confirmar esta característica, e os resultados obtidos confirmaram o comportamento superparamagnético a temperatura ambiente da amostra analisada.

Medidas de ZFC e FC evidenciaram os valores de T_B , e estes apresentaram uma tendência decrescente ao longo da série de amostras (x crescente), o que está diretamente relacionado à diminuição de M_S já apresentada. A partir disso os valores de K_{ef} foram calculados, e os valores obtidos apresentaram uma tendência decrescente semelhante à apresentada pelos valores de T_B . Sendo assim, foi concluído que a substituição de íons Co^{2+} pelos íons Mg^{2+} em ferritas de cobalto causa decréscimo nos valores de K_{ef} das amostras. A diferença entre os valores de K_V e K_{ef} foram associados ao efeito da área superficial, que desempenha um papel importante sobre K_{ef} , e o valor de K_S calculado para a amostra $x = 0$ foi de $9,0 \times 10^{-3} \text{ ergs/cm}^2$.

Em comparação a valores de constantes de anisotropia de ferrita de cobalto encontrados na literatura (*bulk* = $2,0 \times 10^6 \text{ ergs/cm}^3$, e nanopartículas de 8,5 nm com T_B de 151 K = $2,26 \times 10^6 \text{ ergs/cm}^3$), o valor encontrado neste trabalho ($1,41 \times 10^7 \text{ ergs/cm}^3$) se mostrou maior devido à diferença dos valores de diâmetro de partícula, à presença de fortes interações magnéticas interparticulares e à presença efeitos de superfície nas amostras sintetizadas. Enfim, espera-se que K_{ef} das amostras sintetizadas receba contribuições de efeitos de superfície e de interações magnéticas entre partículas além da contribuição de anisotropia magnetocristalina.

Bibliografia

ABC OF ELECTRONICS. Electronics tutorial for begginers. **Hysteresis Loop**, 2008. Disponível em: <<http://www.abcofelectronics.com/hysteresis.htm>>. Acesso em: 14 março 2011.

ALVES, T. E. P. **Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Magnéticas do $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($0,00 \leq x \leq 0,09$) produzido por Reação de Combustão**. Universidade Federal de Goiás. Goiânia, p. 84. 2010.

AMELINCKX, S. et al. **Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry**. Weinheim: VCH, v. 1, 1997.

AMMAR, S. et al. Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 186-192, 2001.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BAHADUR, D. Current trends in applications of magnetic ceramic materials. **Bulletin of Material Science**, v. 15, n. 5, p. 431-439, 1992.

BATE, J. G. **Ferromagnetic Materials**. Amsterdã: North-Holland, v. 2, 1980.

BENKO, F. A.; KOFFYBERGA, F. P. The effect of defects on some photoelectrochemical properties of semiconducting $MgFe_2O_4$. **Materials Research Bulletin**, v. 21, n. 10, p. 1183-1188, 1986.

BODKER, F.; MORUP, S.; LINDEROTH, S. Surface Effects in Metallic Iron Nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 72, p. 282-285, 1994.

BOTTOM, R. Thermogravimetric Analysis. In: GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Oxford: Blackwell Publishing, 2008. Cap. 3, p. 87-118.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Boston: Academic Press Inc., 1990. 907 p.

BUSCA, G. et al. IR study of alkene allylic activation on magnesium ferrite and alumina catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, p. 4687-4693, 1996.

CALLISTER JR., W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001. 524 p.

CAMILO, R. L. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE COBALTO RECOBERTAS POR 3-AMINOPROPILTETROXISSILANO PARA USO COMO MATERIAL HÍBRIDO PARA NANOTECNOLOGIA**. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. São Paulo, p. 187. 2006.

CHAVES, A. Nanociência e Nanotecnologia. **Nanociência & Nanotecnologia**, 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>>. Acesso em: 04 jan. 2011.

CHEN, H. et al. Synthesis and high rate properties of nanoparticled lithium cobalt oxides as the cathode material for lithium-ion battery. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 488-491, 2002.

CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. Oxford: Oxford University Press, 1997. 655 p.

CHOI, E. J. et al. Cation Distribution and Spin-Canted Structure in Cobalt Ferrite Particles from a Cobalt-Iron Hydroxide Carbonate Complex. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 44, n. 6, p. 1518-1520.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2009. 544 p.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.

DUONG, G. V. et al. Magnetic properties of nanocrystalline $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ prepared by forced hydrolysis method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 307, n. 2, p. 313-317, 2006.

FEYNMAN, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics. **Zyvex Instruments**, 1959. Disponível em: <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>>. Acesso em: 04 jan. 2011.

FLORES-ZAMORA, M. I. et al. Comparative Study of Al-Ni-Mo alloys obtained by mechanical alloying in different ball-mills. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 18, p. 301-304, 2008.

FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. **Journal of Applied Physics**, v. 79, p. 4740-4745, Abril 1996.

FRANCO JR., A. E. A. The influence of cobalt population on the structural properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 09M514, 2007.

FRANCO JR., A. et al. Enhanced magnetization of nanoparticles of $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) synthesized by combustion reaction. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 94, p. 131-137, 2009.

FRANCO JR., A.; ZAPF, V. Temperature dependence of magnetic anisotropy in nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 107-111, 2008.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2. ed. New York: Springer Inc., 2006. 438 p.

GUIMARÃES, A. P. Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 382-386, Setembro 2000.

GUSMANO, G. et al. THICK FILMS OF MgFe_2O_4 FOR HUMIDITY SENSORS. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 56, p. 589-599, 1996.

HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. **Handbook of Thermal Analysis**. Chichester: John Wiley & Sons, 1998. 452 p.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A. New approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-19, 1981.

JENKINS, R.; SNYDER, R. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

KALEDOVA, A.; VESELY, D. Needle-shaped anticorrosion pigments based on the ferrites of zinc, calcium and magnesium. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 54, n. 1, p. 3-15, 2007.

KNOBEL, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnetoresistência Gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 387-395, Setembro 2000.

KODAMA, R. H. et al. Surface spin disorder in NiFe_2O_4 nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 394-397, 1996.

KONISHI, K. et al. Heating ferrite powder with AC magnetic field for thermal coagulation therapy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272-276, p. 2428-2429, 2004.

KUMAR, S. Synthesis of nanocrystalline $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite and study of its magnetic behaviorat different temperatures. **Materials Science and Engineering B**, v. 166, p. 76-82, 2010.

LIU, C.; RONDIONE, A. J.; ZHANG, Z. J. Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe_2O_4 nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties. **Pure Applied Chemistry**, v. 72, p. 37-45, 2000.

LIU, Y. L. et al. Simple synthesis of MgFe_2O_4 nanoparticles as gas sensing materials. **Sensors and Actuators B**, v. 107, p. 600-604, 2005.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 18, p. 259-342, 1988.

MATJEVIC, E.; SPIESZKO, R. S. Forced Hydrolysis in Homogeneous Solutions. In: SUGIMOTO, T. **Fine Particles: Synthesis, Characterization and Mechanisms of Growth**. New York: Marcel Dekker Inc., 2000. p. 2-34.

MORAIS, P. C. et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 37-40, 2001.

NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL. **Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report**. Washington: NSTC, 1999.

NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL. **The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan**. Washington: NTSC, 2004.

NAVARRO, R. M.; PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Methane Oxidation on Metal Oxides. In: FIERRO, J. L. G. **Metal Oxides: Chemistry and Applications**. Boca Raton: CRC Press Inc., 2006.

NCEM. **National Center for Electron Microscopy**, 2011. Disponível em: <<http://ncem.lbl.gov/images/cm200.jpg>>. Acesso em: 26 jan. 2011.

NIEDERBERGER, M.; PINNA, N. **Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Applications**. 1. ed. London: Springer-Verlag Limited, 2009. 215 p.

NOVIKOV, V. **Concise Dictionary of Materials Science: Structure and Characterization of Polycrystalline Materials**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. R167-R181, 2003.

PATIL, K. C. et al. **Chemistry of Nanocrystalline Metal Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications**. Singapore: World Scientific Publishing, 2008. 345 p.

POUL, L. et al. Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics. **Solid State Sciences**, v. 3, p. 31-42, 2001.

POUL, L. et al. Synthesis of Inorganic Compounds (Metal, Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium: A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 261-265, 2003.

PRADHAN, S. K. et al. Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline magnesium ferrite prepared by ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, p. 224-230, 2005.

QUANTUM DESIGN. Physical Property Measurement System. **Quantum Design**, 2011. Disponível em: <<http://www.qdusa.com/products/ppms.html>>. Acesso em: 28 jan. 2011.

REZENDE, S. M. Nanomagnetismo. **Nanociência & Nanotecnologia**, 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano14.htm>>. Acesso em: 04 jan. 2011.

RONDINONE, A. J.; SAMIA, A. C. S.; ZHANG, Z. J. Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 24, p. 3624-3626, 2009.

SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 406-410, Setembro 2000.

SHEPPARD, N. The Historical Development of Experimental Techniques in Vibrational Spectroscopy. In: CHALMERS, J. M.; GRIFFITHS, P. R. **Handbook of Vibrational Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, v. 1, 2002. Cap. 1, p. 1-32.

SILVA, C. G. Nanociência & Tecnologia. **O que é nanotecnologia?**, 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>>. Acesso em: 04 jan. 2011.

SILVERSTEIN, R. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

SUN, C. Q. Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 35, p. 1-159, 2007.

TUROVA, N. Y. et al. **The Chemistry of Metal Alkoxides**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 568 p.

VALENZUELA, R. **Magnetic Ceramics**. New York: Cambridge University Press, 1994. 312 p.

WALDRON, R. D. Infrared Spectra of Ferrites. **Physical Review**, v. 6, p. 1727-1735, 1955.

WIKIPEDIA. Microscópio eletrônico de transmissão. **Wikipedia**, 2011. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_eletr%C3%B4nico_de_transmiss%C3%A3o#cite_note-ruska-2>. Acesso em: 26 jan. 2011.

YANG, J. et al. Acetate Stabilization of Metal Nanoparticles and Its Role in the Preparation of Metal Nanoparticles in Ethylene Glycol. **Langmuir**, v. 20, p. 4241-4245, 2004.

Trabalhos Apresentados

Durante o período em que este trabalho foi desenvolvido (março de 2009 a março de 2011), alguns trabalhos foram apresentados na forma de pôster em congressos nacionais e internacionais e um artigo científico foi publicado em um periódico internacional.

Artigo publicado:

1. Franco, A.; e SILVA, F. C. **High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles**. Applied Physics Letters, v. 96, p. 172505, 2010

Trabalhos apresentados em forma de pôster:

1. e Silva, F.C, Zapf, V.S., Franco Jr. A. Magnetic properties of nanoparticles of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.00 \leq x \leq 0.60$) prepared by forced hydrolysis. 2011 (Apresentação de Pôster na 7ª Reunião Brasil-Alemanha sobre Aplicações da Ciência de Superfícies)
2. e Silva, F. C. ; Franco Jr, A. High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. 2010. (Apresentação de Pôster no XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada e na XXVII Semana da Física da UFG)
3. e Silva, F. C. ; Franco Jr, A. Superparamagnetism on $\text{Co}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by Forced Hydrolysis Method. 2010. (Apresentação de Pôster no XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada e na XXVII Semana da Física da UFG).
4. e Silva, F. C. ; Franco Jr, A. Síntese e Caracterização de Ferritas Mistas de Co e Zn por Reação de Combustão. 2010. (Apresentação de Pôster na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química).
5. e Silva, F. C. ; Franco Jr, A. Superparamagnetismo a Temperatura Ambiente de Ferritas de Cobalto sintetizadas por Hidrólise Forçada.

2010. (Apresentação de Pôster na 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química).
6. SILVA, Frederico Costa e; Franco Jr, A. Síntese de ferritas de $\text{Co}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$ por reação de combustão. 2009. (Apresentação de Pôster na XXVI Semana da Física da UFG).

Anexo

Cálculo de v_{tet} e v_{oct} a partir da Equação 4.5:

Como apresentada na Seção 4.4 deste trabalho, a equação 4.5 é:

$$v = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

Onde v , c , f , M_x e M_y são, respectivamente, a frequência exibida pela ligação, velocidade da luz, a constante de força da ligação e as massas das espécies x e y . O cálculo realizado neste trabalho usou as constantes de força calculadas no trabalho de Waldron (1955), e é realizado para cada um dos sítios da ferrita (tetraédricos e octaédricos). As distribuições catiônicas ao longo da estrutura de espinélio foram consideradas $(Co_{0,65}Fe_{0,35})[Co_{0,35}Fe_{1,65}]O_4$ para a ferrita de cobalto e $(Mg_{0,1}Fe_{0,9})[Mg_{0,9}Fe_{1,1}]O_4$ para a ferrita de magnésio.

- 1) Cálculo para a Ferrita de Cobalto – Segundo Waldron (1955) f_{tet} e f_{oct} apresentam valores de $1,66 \times 10^5$ dinas/cm e de 0,85 dinas/cm, respectivamente. Considere-se que M_x é a massa do íon metálico e que M_y é a massa do oxigênio; como a distribuição catiônica não envolve um único íon metálico em cada sítio, o valor de M_x a ser usado no cálculo também será composto pela proporção de cada íon metálico no sítio em questão, por exemplo, no sítio tetraédrico M_x será a soma de $0,65.M_{Co}$ e de $0,35.M_{Fe}$. Assim os cálculos para cada um dos sítios são:

- a. Sítio Tetraédrico, v_{tet} :

$$v_{tet} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f_{tet}}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2}$$

$$v_{tet} = \frac{1}{1,883636 \cdot 10^{11}} \left[\frac{1,66 \cdot 10^5}{(9,25577 \cdot 10^{-46})/(7,38512 \cdot 10^{-23})} \right]^{1/2}$$

$$v_{tet} = 5,308881 \cdot 10^{-12} \left[\frac{1,66 \cdot 10^5}{1,253300 \cdot 10^{-23}} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{tet} = 5,308881 \cdot 10^{-12} [1,324503 \cdot 10^{28}]^{1/2}$$

$$\nu_{tet} = 610,9835 \text{ cm}^{-1}$$

b. Sítio Octaédrico, ν_{oct} :

$$\nu_{oct} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f_{oct}}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{oct} = \frac{1}{1,883636 \cdot 10^{11}} \left[\frac{0,85 \cdot 10^5}{(1,80422 \cdot 10^{-45})/(1,28769 \cdot 10^{-22})} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{oct} = 5,308881 \cdot 10^{-12} \left[\frac{0,85 \cdot 10^5}{1,401120 \cdot 10^{-23}} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{oct} = 5,308881 \cdot 10^{-12} [6,066573 \cdot 10^{27}]^{1/2}$$

$$\nu_{oct} = 413,499 \text{ cm}^{-1}$$

2) Cálculo para a Ferrita de Magnésio: Para esta espécie f_{tet} e f_{oct} apresentam valores de $1,66 \times 10^5$ dinas/cm e de 0,85 dinas/cm, respectivamente. (WALDRON, 1955) Usando a mesma consideração apresentada no cálculo passado M_x no sítio tetraédrico será a soma de $0,1.M_{Mg}$ e de $0,9.M_{Fe}$, e no sítio octaédrico M_x será $0,9.M_{Mg}$ e de $1,1.M_{Fe}$. Assim os cálculos para cada um dos sítios são:

a. Sítio Tetraédrico, ν_{tet} :

$$\nu_{tet} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f_{tet}}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{tet} = \frac{1}{1,883636 \cdot 10^{11}} \left[\frac{1,52 \cdot 10^5}{(8,17772 \cdot 10^{-46})/(6,71130 \cdot 10^{-23})} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{tet} = 5,308881 \cdot 10^{-12} \left[\frac{1,52 \cdot 10^5}{1,21850 \cdot 10^{-23}} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{tet} = 5,308881 \cdot 10^{-12} [1,24743 \cdot 10^{28}]^{1/2}$$

$$\nu_{tet} = 592,94 \text{ cm}^{-1}$$

b. Sítio Octaédrico, ν_{oct} :

$$\nu_{oct} = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{f_{oct}}{(M_x M_y)/(M_x + M_y)} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{oct} = \frac{1}{1,883636 \cdot 10^{11}} \left[\frac{0,86 \cdot 10^5}{(1,35801 \cdot 10^{-45})/(1,00880 \cdot 10^{-22})} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{oct} = 5,308881 \cdot 10^{-12} \left[\frac{0,86 \cdot 10^5}{1,34616 \cdot 10^{-23}} \right]^{1/2}$$

$$\nu_{oct} = 5,308881 \cdot 10^{-12} [6,38851 \cdot 10^{27}]^{1/2}$$

$$\nu_{oct} = 424,32 \text{ cm}^{-1}$$