

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

DANIELE GOMES CARVALHO

**NANOPARTÍCULAS DE $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE SOL-
GEL/COMBUSTÃO**

**Rio de Janeiro
2012**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

DANIELE GOMES CARVALHO

**NANOPARTÍCULAS DE $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADAS PELO
MÉTODO DE SOL-GEL/COMBUSTÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.

Rio de Janeiro
2012

C2012

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade da autora e do orientador.

620.5 Carvalho, Daniele Gomes.
C331n Nanopartículas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão / Daniele Gomes Carvalho; orientada por Ronaldo Sérgio de Biasi. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2012.

84p. : il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia - Rio de Janeiro 2011.

1. Ciências dos materiais – teses e dissertações. 2. Nanopartículas magnéticas. 3. nanotecnologia I. Biasi, Ronaldo Sérgio de. II Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.5

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

DANIELE GOMES CARVALHO

**NANOPARTÍCULAS DE $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADAS PELO
MÉTODO DE SOL-GEL/COMBUSTÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.

Aprovada em 13 de agosto de 2012 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D. do IME - Presidente

Prof. Maria Lúcia Grillo Perez Baptista, D.C. da UERJ

Prof. José Brant de Campos, D.C. da UERJ

Prof. Lucia Helena Guimarães Cardoso, D.C. da UGF

Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo, D.C. do IME

Rio de Janeiro
2012

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer ao Ser supremo que fez os Céus e a Terra, Deus, por ter me dado vida, saúde e acima de tudo por ter me concedido capacidade para concluir com êxito este curso de mestrado.

Em segundo lugar quero agradecer aos meus amados pais Daniel e Eunice e aos meus queridos irmãos Davidson e Deniel pelo amor, empenho e apoio dedicados a mim desde o meu nascimento, possibilitando a minha formação pessoal e profissional. A vocês eu dedico esta conquista, pois sem vocês nada seria possível.

Agradeço também ao meu esposo Anderson pelo carinho, compreensão e amizade dedicadas a mim desde a graduação, pela ajuda e paciência que teve nos momentos difíceis, por estar sempre ao meu lado não só durante o mestrado, mas em todos os momentos importantes da minha vida, a ti eu serei grata por toda a minha vida. Obrigada por tudo, Eu te amo!

Quero agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi, a quem admiro muito, pelos conselhos, amizade, incentivo, compreensão, paciência e por ter acreditado no meu potencial, mesmo quando eu o desconhecia.

Não poderia esquecer de agradecer ao Prof. Dr. André Ben-Hur pela amizade, conversas, “cafés”, conselhos e por toda a atenção e assistência no uso do laboratório para obtenção dos espectros de ressonância que foi de grande valor durante a elaboração da minha proposta de dissertação.

Agradeço também à Prof. D.C. Lucia Helena Guimarães Cardoso pela amizade, conversas, conselhos e assistência no laboratório desde os cálculos dos reagentes até a obtenção dos meus primeiros espectros, bem como pela ajuda com o software FORTRAN.

Ao professor José Brant, meu agradecimento especial pela ajuda na análise dos resultados da difração de raios X usando o programa TOPAS. Sua colaboração, professor, foi imprescindível para o desenvolvimento do meu trabalho; mais uma vez, obrigada pelo apoio.

Quero agradecer também a Suelen, Yaisa, lasca, Morgane, Edilaine e Kellen, por serem mais que companheiras de alojamento, por serem minhas irmãs, por todas as conversas, conselhos e até mesmo pelas discussões que fizeram de mim

uma pessoa melhor. Não poderia deixar de lembrar os amigos de Curso e vida, Rosilane, Jheison, Anelise, Bruno, Karen, Rafael, Bruna e Jaqueline, pela força e carinho. A todos esses irmãos, não de sangue, mas de vida, quero dizer meu sincero obrigada por todos os incentivos dados no momento em que eu ficava aos prantos quando algo parecia dar errado, ou por comemorarem ao meu lado as minhas conquistas como se fossem suas.

Quero agradecer também aos meus mais novos amigos do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) Naiara e Saulo pela acolhida e pelos cafés que me deram força nesta reta final de trabalho.

Agradeço aos professores que compõem o corpo docente do curso de pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, bem como aos professores do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelos cursos ministrados, os quais contribuíram grandemente tanto para a minha formação acadêmica quanto para a construção do meu pensamento científico.

Também quero agradecer ao técnico Carlos Gomes e demais integrantes do Laboratório de Física Básica do IME, bem como aos funcionários do Laboratório de Difração de Raios X e Cristalografia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), pelo apoio e auxílio para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Por último, agradeço ao CNPq, à CAPES e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

A todos que fazem parte da minha vida quero deixar esta música como reflexão:

*“Sei que às vezes é difícil de esperar,
Mas é preciso acreditar
Porque nossa vontade
Não é sempre a de Deus
Mas o tempo também é um professor
A nos ensinar que Deus jamais
Deixa perecer
Quem for fiel a Ele
Nada acontece por acaso
Quem vive num castelo de areia
Anda intranquilo com as ondas do mar
Nada acontece por acaso
Contudo Deus nos ensina
A ter confiança em seu bem querer”.*

Semeando

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	08
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	12
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Motivação Para a Pesquisa	17
1.2 Escolha do Tema.....	18
1.3 Objetivo da Pesquisa.....	18
1.4 Organização do Trabalho.....	19
2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS FERRITAS.....	20
2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas	20
2.2 Propriedades Magnéticas	22
2.2.1 Anisotropia Magnética.....	24
2.2.2 Superparamagnetismo	27
2.3 Ferrita de Níquel.....	29
2.4 Ferrita de Zinco.....	30
2.5 Ferrita Mista.....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Fabricação de Nanopartículas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	35
3.2 Caracterização das Nanopartículas.....	38
3.2.1 Tamanho Médio dos Cristalitos.....	38
3.2.1.1 Método de Rietveld.....	38
3.2.1.2 Software Topas.....	42
3.2.2 Distribuição Catiônica	44
3.2.3 Anisotropia Magnetocristalina	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1 Distribuição Catiônica e Tamanho Médio dos Cristalitos.....	48
4.2 Anisotropia Magnética.....	58

4.2.1	Campo de Anisotropia-----	58
4.2.2	Cálculo da Constante de Anisotropia-----	66
4.2.3	Cálculo das Constantes de Anisotropia dos íons de Ferro e Níquel nos Sítios A e B-----	71
5	CONCLUSÕES -----	74
6	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS -----	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	76
8	APÊNDICE -----	80

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	(a) Sítio tetraédrico, (b) Sítio octaédrico. (c) Célula unitária e estrutura dos cubos inferiores-----	21
FIG. 2.2	Representação esquemática da interação de supertroca-----	23
FIG. 2.3	Representação esquemática da (a) Interação antiferromagnética e (b) interação ferromagnética-----	23
FIG. 2.4	Gráfico da energia de anisotropia efetiva -----	28
FIG. 2.5	Estrutura cristalina da ferrita de níquel-----	29
FIG. 2.6	Estrutura cristalina da ferrita de zinco-----	31
FIG. 2.7	Magnetização de saturação da ferrita mista níquel-zinco-----	33
FIG. 3.1	Etapas para a produção de nanopartículas de níquel-zinco-----	37
FIG. 3.2	Interface do programa TOPAS Academic, versão 4.1-----	46
FIG. 4.1	Variação do parâmetro de rede com a concentração de zinco-----	49
FIG. 4.2	Variação da massa específica com a concentração de zinco-----	50
FIG. 4.3	Ajustes do difratograma de raios X para uma amostra de NiFe_2O_4 . (a) Ajuste não satisfatório; (b) ajuste satisfatório-----	51
FIG. 4.4	Difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -----	52
FIG. 4.5	Difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -----	52
FIG. 4.6	Difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -----	53
FIG. 4.7	Difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -----	53
FIG. 4.8	Difratograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 -----	54
FIG. 4.9	Fração de íons Ni^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} no sítio A-----	55
FIG. 4.10	Fração de íons Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} no sítio B-----	56
FIG. 4.11	Comparação dos difratogramas de amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ -----	56
FIG. 4.12	Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de	

	NiFe ₂ O ₄ -----	58
FIG. 4.13	Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de	
	Ni _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄ -----	59
FIG. 4.14	Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de	
	Ni _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄ -----	59
FIG. 4.15	Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de	
	Ni _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄ -----	60
FIG. 4.16	Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de	
	Ni _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ -----	60
FIG. 4.17	Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de	
	ZnFe ₂ O ₄ -----	61
FIG. 4.18	Variação da largura pico-a-pico com a concentração de zinco para as	
	amostras de Ni _{1-x} Zn _x Fe ₂ O ₄ -----	61
FIG 4.19	Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma	
	amostra de NiFe ₂ O ₄ -----	63
FIG 4.20	Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma	
	amostra de Ni _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄ -----	63
FIG 4.21	Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma	
	amostra de Ni _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄ -----	64
FIG 4.22	Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma	
	amostra de Ni _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄ -----	64
FIG 4.23	Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma	
	amostra de Ni _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄ -----	65
FIG 4.24	Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma	
	amostra de ZnFe ₂ O ₄ -----	65

FIG 4.25	Varição do campo de anisotropia com a concentração de zinco-----	66
FIG 4.26	Magnetização de saturação em função da concentração de zinco-----	70
FIG 4.27	Comparação entre as constantes de anisotropia experimentais e teóricas para a ferrita mista de níquel-zinco.-----	73

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Energia de anisotropia para várias direções do sistema cúbico.-----	26
TAB. 2.2	Direções de magnetização para um cristal cúbico.-----	27
TAB. 2.3	Valores das constantes de anisotropia magnetocristalina.-----	28
TAB. 4.1	Dados da fase ferrita obtidos através dos difratogramas-----	50
TAB. 4.2	Distribuição catiônica nos sítios A e B para as amostras de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ -----	56
TAB. 4.3	Parâmetros da simulação dos espectros de ressonância das amostras de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ -----	64
TAB. 4.4	Cálculo do momento magnético líquido para a amostra de $Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ -----	69
TAB. 4.5	Parâmetros utilizados para calcular a constante de anisotropia das ferritas de Ni-Zn-----	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

M^{2+}	- Metal divalente
θ	- Ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização
E_c	- Energia de anisotropia magnetocristalina cúbica
K_0, K_1, K_2	- Constantes de anisotropia magnetocristalina
$[u \ v \ w]$	- Direção cristalina
M	- Magnetização
$E_{(\theta)}$	- Energia de anisotropia
K_{ef}	- Anisotropia efetiva
μ_H	- Magnetização de saturação
E_B	- Energia de barreira
E_T	- Energia térmica
k_B	- Constante de Boltzmann
T_a	- Temperatura absoluta
t_m	- Tempo de medida
τ	- Tempo de relaxação
T_B	- Temperatura de bloqueio
T_N	- Temperatura de Néel
μ_B	- Magnéton de Bohr
x	- Concentração de zinco
S_y	- Função resíduo
y_i	- Intensidade observada
y_{ci}	- Intensidade calculada
S	- Fator de escala

K	- Índice de Miller
L_K	- Contribuição dos fatores de polarização e multiplicidade de Lorentz
F_K	- Fator de estrutura
$\Phi(\theta)$	- Função que descreve o perfil da reflexão
P_K	- Função de orientação preferencial,
A	- Fator de absorção
y_{bi}	- Intensidade do background
N_j	- Número de ocupação do sítio por átomos do tipo j
f_j	- Fator de dispersão dos átomos do tipo j
h, k, l	- Índices de Miller
x_j, y_j, z_j	- Coordenadas relativas das posições dos átomos na célula unitária
M_j	- Função associada à média quadrática dos deslocamentos térmicos paralelos ao vetor difração do átomo de ordem j
u_s^2	- Deslocamento médio quadrático do j -ésimo átomo provocado por vibrações térmicas
B_m	- Variável de refinamento
BKPOS	- Origem especificada pelo usuário
R_{wp}	- R-perfil ponderado
R_{exp}	- R-esperado
N	- Número de dados observados
P	- Número de parâmetros a refinar
R_B	- R- Bragg
y_k	- Intensidade observada da k -ésima reflexão
k_{cy}	- Intensidade calculada da k -ésima reflexão
GOF	- Goodness of fit

U, V, W	- Parâmetros refináveis
H	- Largura a meia altura
K	- Constante de anisotropia
$H(\theta, \Phi)$	- Condição de ressonância
h	- Constante de Planck
ν	- Frequência de microondas
g	- Fator de desdobramento espectroscópico
H_a	- Campo de anisotropia
M_S	- Magnetização de saturação

RESUMO

As nanopartículas magnéticas possuem diversas aplicações de grande importância nas áreas tecnológica, ambiental e médica devido a suas propriedades especiais, como, por exemplo, superparamagnetismo.

No presente trabalho foram produzidas nanopartículas de ferritas mistas de níquel e zinco, $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, para valores de x compreendidos entre 0 e 1, utilizando o método de sol-gel/combustão. As propriedades das partículas foram estudadas através de medidas de difração de raios X e ressonância magnética. Essas medidas foram utilizadas para determinar o tamanho médio das partículas, a distribuição catiônica nos sítios tetraédricos e octaédricos e a anisotropia magnetocristalina.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado a partir das medidas de difração de raios X, que também foram utilizadas para determinar a distribuição catiônica. Através de medidas de ressonância magnética, foi medida a anisotropia magnetocristalina e assim pôde-se estabelecer uma correlação entre a anisotropia e a distribuição catiônica, usando um modelo desenvolvido em uma pesquisa anterior.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles have several important technological, environmental and medical applications due to special properties such as, for example, superparamagnetism.

The purpose of this work was to produce mixed ferrite nanoparticles with composition $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ for values of x between 0 and 1, using the method of sol-gel/combustion. The properties of the particles were studied by X-ray diffraction and magnetic resonance. These measurements were used to determinate the average particle size, the cation distribution in tetrahedral and octahedral sites and the magnetocrystalline anisotropy.

The average crystallite size was determined by X-ray diffraction, which was also used to determinate the cation distribution. Through magnetic resonance measurements, we measured the magnetocrystalline anisotropy and were able to establish a correlation between this anisotropy and the cation distribution using a model developed in a previous research.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

A nanociência busca o estudo de estruturas tão pequenas que fogem ao alcance da visão humana. Essas estruturas estão compreendidas entre 1 e 100 nm e, por causa da sua dimensão reduzida, apresentam características diferentes dos mesmos materiais em escala macroscópica.

A nanotecnologia é a ciência e a engenharia que lida com estruturas em nanoescala. Ela tem possibilitado o desenvolvimento de novos métodos e técnicas, com aplicação em diversos ramos industriais como cosméticos, têxteis e produtos alimentícios.

As nanopartículas, principalmente os materiais magnéticos nanocristalinos, vêm suscitando grande entusiasmo porque oferecem propriedades físicas e químicas distintas tanto das apresentadas pelos átomos e moléculas livres como das exibidas por seus homólogos com maior volume (AHN, CHOI, KIM, OK, 2001); dentre estas pode-se destacar as propriedades elétricas, óticas, catalíticas e o superparamagnetismo.

Por estas propriedades serem de grande importância é que estes materiais têm se destacado frente ao mercado tecnológico, já que podem ser empregados nas mais diversificadas atividades, nas quais se destacam as aplicações em mídias magnéticas de gravação, aprimoramento de imagens de ressonância magnética, sensores, fluidos magnéticos para armazenamento ou recuperação de informações e pigmentos, entre outras (NANDAPURE, KONDAWAR, SAWADH, 2012).

1.2 ESCOLHA DO TEMA

As nanopartículas de óxidos metálicos têm despertado um interesse elevado, porém as que mais se destacam são as ferritas, por evidenciarem excelentes propriedades, que advêm de sua estrutura, que é do tipo espinélio.

Dentre estas propriedades podem-se destacar as magnéticas, ópticas e elétricas, que favorecem diversas aplicações, como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia, dispositivos de microonda e outras (KAVAS, KASAPOĞLU, BAYKA, KÖSEOĞLU, 2009). As ferritas se destacam ainda por sua estabilidade termodinâmica, por apresentar resistência à corrosão e por demonstrarem atividade eletrocatalítica (CARDOSO, 2011).

Tendo em vista as propriedades favoráveis apresentadas pela ferrita de níquel (NiFe_2O_4) e a grande aplicabilidade dessa ferrita nas mais diversas áreas, é de grande interesse a investigação da introdução de um íon não magnético, como o zinco, neste sistema, para melhor entendimento das propriedades adquiridas por esta ferrita mista e o estudo das alterações causadas pela introdução deste íon, que pode ser relevante para o desenvolvimento de novos materiais em escala nanométrica.

1.3 OBJETIVO DA PESQUISA

Este trabalho tem por objetivo produzir nanopartículas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para vários valores de x compreendidos entre 0 e 1, utilizando o método de sol-gel/combustão, medir as propriedades dessas nanopartículas por difração de raios X e ressonância magnética e usar essas medidas para determinar o tamanho médio dos cristalitos, a distribuição catiônica nos sítios tetraédricos e octaédricos e a anisotropia magnetocristalina do material.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo a seguir serão discutidas as propriedades e as estruturas das ferritas, em especial das ferritas de níquel e zinco, por serem o foco desta pesquisa. No terceiro capítulo será discutida a metodologia utilizada para a produção das nanopartículas e para a análise das mesmas, enquanto no quarto capítulo tem-se a discussão dos resultados obtidos. O quinto capítulo traz as conclusões do estudo apresentado neste trabalho, enquanto o sexto capítulo apresenta sugestões para futuros trabalhos.

2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS FERRITAS

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS FERRITAS

As ferritas, que podem ser descritas pela fórmula MFe_2O_4 , onde M é um metal divalente, podem apresentar dois tipos de estruturas:

Estruturas cúbicas: grupo formado por ferritas como a de cobalto, entre outras, e que são, em geral, magneticamente macias.

Estruturas hexagonais: grupo formado por ferritas como as de bário e estrôncio, que são, em geral, magneticamente duras.

Dentre as diversas estruturas cúbicas tem-se o espinélio, que recebe esse nome por estar relacionado à estrutura do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$).

O espinélio é uma estrutura complexa, com 56 íons em sua célula unitária (CULLITY e GRAHAM, 2009), que se baseia em um arranjo cúbico de face centrada dos átomos de oxigênio, cujo raio atômico é cerca de 0,13 nm. Os íons metálicos M^{2+} e Fe^{3+} são menores e podem ocupar os interstícios entre os átomos de oxigênio que podem estar em simetria tetraédrica ou octaédrica (MOZAFFARI, ABOOALIZADEH, AMIGHIAN, 2011).

O sítio tetraédrico [A] é aquele em que o cátion se encontra no centro de um tetraedro formado por átomos de oxigênio (ânions). No sítio octaédrico [B], o cátion se encontra no centro de um octaedro formado pelos átomos de oxigênio. Na FIG. 2.1(a) pode-se observar o cátion em simetria tetraédrica (círculo preto) enquanto que na figura 2.1 (b) observa-se o cátion em simetria octaédrica (círculo vermelho).

A FIG. 2.1 (c) mostra uma célula unitária de espinélio, onde os cubos em cor cinza têm estruturas semelhantes entre si, o que também acontece com os cubos brancos. Nesta figura pode-se observar também uma vista ampliada dos dois cubos inferiores. Nota-se que no centro do cubo da direita o cátion está em simetria tetraédrica, enquanto que outros cátions dos sítios tetraédricos estão localizados nos vértices e se ligam aos ânions presentes nos cubos vizinhos. No cubo da esquerda o cátion está em simetria octaédrica, ligado a seis ânions por linhas tracejadas; os demais cátions em simetria octaédrica completam as suas ligações com os ânions dos cubos vizinhos.

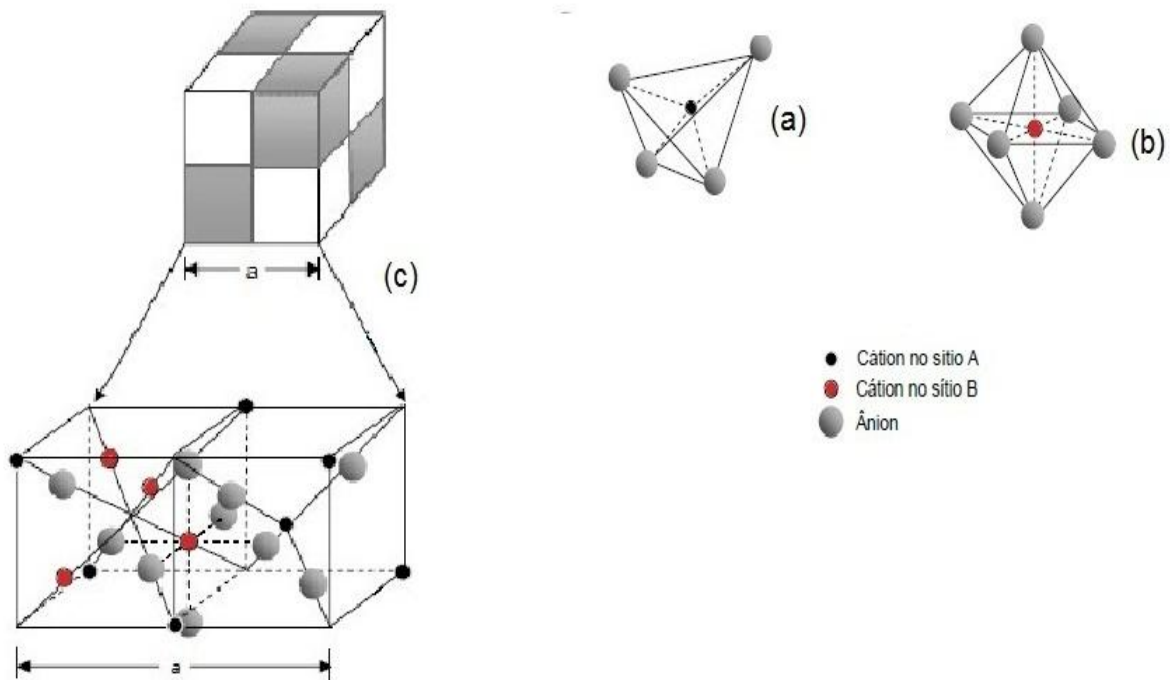


FIG 2.1. (a) Sítio tetraédrico, (b) sítio octaédrico, (c) célula unitária e estrutura dos cubos inferiores.

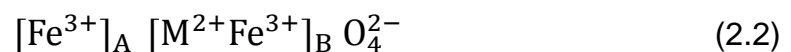
Nem todos os sítios disponíveis na célula unitária são ocupados pelos íons metálicos; no sítio tetraédrico, a ocupação máxima é de um oitavo (1/8), enquanto no sítio octaédrico tem-se um máximo de metade (1/2) dos sítios disponíveis ocupados (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Devido à configuração adotada por esses íons, pode-se dizer que a estrutura espinélio pode adotar três configurações: espinélio normal, espinélio parcialmente invertido e espinélio invertido.

O espinélio normal é aquele no qual os íons metálicos M^{2+} ocupam os sítios A e os íons metálicos Fe^{3+} ocupam os sítios B, esta configuração é a indicada na EQ. (2.1).

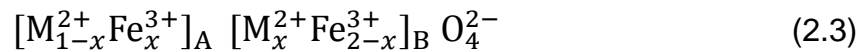


O espinélio inverso pode ser descrito pela EQ. (2.2),



onde metade dos íons de Fe^{3+} ocupam dos sítios A e metade ocupam sítios B, enquanto os íons metálicos M^{2+} ocupam apenas sítios B.

O espinélio parcialmente inverso pode ser representado pela EQ. (2.3), onde os íons metálicos M^{2+} e Fe^{3+} , ocupam os sítios A e B em proporções indicadas pelo parâmetro x , de acordo com o grau de inversão do espinélio (CARDOSO, 2011).



2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os átomos ligantes, geralmente carbono ou oxigênio, tendem a atrair elétrons do orbital d e os dividem em dois grupos, os de baixa energia e os de alta energia. O desdobramento produzido pelo campo cristalino, que é causado pela interação entre o íon central, quase sempre um metal, e os átomos ligantes de um complexo, depende do número de elétrons no orbital d , da configuração dos ligantes e do grau de oxidação do metal. (BLUNDELL, 2001).

As propriedades magnéticas dependem das interações de troca dos spins eletrônicos dos cátions. As principais interações de troca são: interação de troca direta, supertroca, dupla troca e troca mediada de portadores.

A interação existente nos óxidos metálicos é determinada através da primeira aproximação do hamiltoniano de Heisenberg, onde é descrita a energia de troca entre os átomos pertencentes à mesma rede ou entre sub-redes diferentes (KITTEL, 1996). Já os metais possuem interações de troca que ocorrem entre os átomos dos sítios próximos.

Nas ferritas onde o metal divalente M é um metal de transição como Ni ou Co , a interação que sobressai é interação de supertroca, que é uma interação magnética governada pelos orbitais d , na qual os orbitais d se superpõem aos orbitais p dos átomos de oxigênio, ou seja, os elétrons do íon magnético interagem com os elétrons do outro íon magnético, porém, estas interações acontecem através de ligações covalentes com os elétrons do ânion intermediário (O'HANDLEY, 2000, ANDERSON 1950), como mostra a FIG. 2.2.

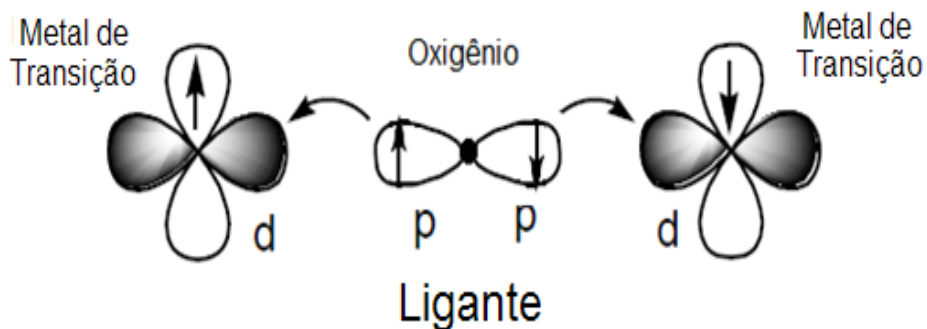


FIG. 2.2 Representação esquemática da interação de supertroca.

As interações de supertroca dependem de diversos fatores, entre os quais podem-se destacar a ocupação dos orbitais d e os ângulos de ligação entre orbitais. Devido a esses fatores, o acoplamento pode ser antiferromagnético, ferromagnético ou ferrimagnético.

A interação é denominada antiferromagnética quando o ângulo de ligação entre os orbitais é 180° e ferromagnética quando os orbitais se ligam paralelamente. A FIG. 2.3 (a) mostra a interação antiferromagnética e (b) interação ferromagnética.

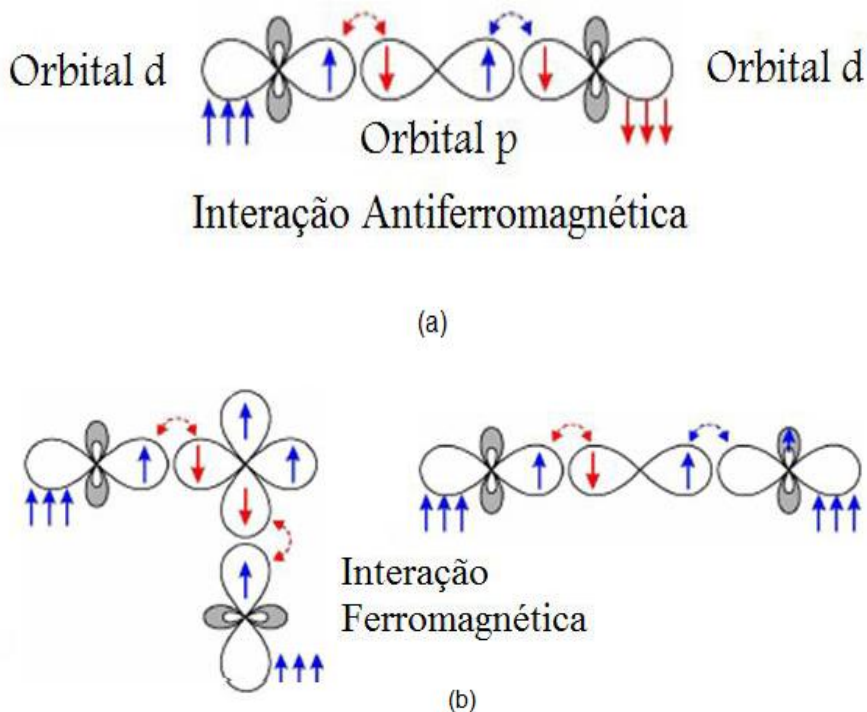


FIG. 2.3 Representação esquemática da (a) interação antiferromagnética e (b) interação ferromagnética

Nas ferritas as sub-redes do sítio A e as sub-redes do sítio B interagem de forma ferromagnética, mas a interação entre as sub-redes dos dois sítios é antiferromagnética. A diferença entre o número de cátions magnéticos existentes nos sítios A e B faz com que a interação resultante seja ferrimagnética (CULLITY e GRAHAM, 2009).

2.2.1 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Anisotropia é o fato de uma propriedade física do material variar com a orientação. Assim, quando se fala em anisotropia magnética, pode-se entender que as propriedades magnéticas do material variam com a orientação.

Existem três tipos principais de anisotropia magnética: anisotropia magnetocristalina, anisotropia magnetostrictiva (ou magnetoelástica) e anisotropia magnetostática (ou de forma). Neste trabalho será considerada apenas a anisotropia magnetocristalina.

A anisotropia magnetocristalina ocorre quando existem eixos preferenciais de magnetização, o que é causado pela interação spin-órbita. Quando uma amostra é submetida a um campo magnético externo, o spin e a órbita do elétron tentam se alinhar com o campo aplicado; porém, como a órbita está fortemente ligada à rede cristalina do material, faz-se necessário certa quantidade de energia para que haja uma reorientação do spin.

A energia necessária para orientar o spin em uma certa direção é chamada de energia de anisotropia, sendo dada para sistemas cúbicos pela EQ. (2.4), que é uma expansão em série dos eixos principais de magnetização em relação ao sistema de coordenadas cartesianas.

$$E_c = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.4)$$

onde K_0 , K_1 , K_2 são as chamadas constantes de anisotropia cúbica e $\alpha_1 = \sin \varphi \cos \theta$, $\alpha_2 = \sin \varphi \sin \theta$, $\alpha_3 = \cos \theta$.

Levando em consideração apenas a variação de energia associada à rotação do vetor magnetização, pode-se ignorar o termo K_0 , pois este termo não depende do ângulo. As constantes K_1 e K_2 variam com o material analisado e com a temperatura. As expressões para a energia de anisotropia magnetocristalina em três direções específicas do sistema cúbico são mostradas na TAB. 2.1.

TAB. 2.1 Energia de anisotropia para várias direções do sistema cúbico.

[u v w]	α_1	α_2	α_3	E_c
[100]	1	1	0	K_0
[110]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$K_0 + \frac{K_1}{4}$
[111]	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$K_0 + \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27}$

Quando o material apresenta um alto valor para a energia de anisotropia, isso mostra que existe uma direção preferencial de magnetização e que é mais fácil magnetizá-lo nesta direção.

Nos casos em que $K_2 \ll K_1$, a direção de fácil magnetização, ou seja, a direção para a qual a energia é mínima, depende do sinal da constante K_1 . Se K_1 é positivo, a direção de fácil magnetização é a direção <100>; se K_1 é negativo, a direção de fácil magnetização é a direção <111>. Quando $K_2 \neq 0$, a direção de fácil magnetização depende das constantes K_1 e K_2 .

A TAB. 2.2 mostra as direções de magnetização fácil, média e difícil para o sistema cúbico.

TAB. 2.2 Direções de magnetização para um cristal cúbico.

K_1	+	+	+	-	-	-
K_2	$+\infty a - \frac{9K_1}{4}$	$\frac{9K_1}{4}a - 9K_1$	$-9K_1a - \infty$	$-\infty a \frac{9 K_1 }{4}$	$\frac{9 K_1 }{4}a 9 K_1 $	$9 K_1 a + \infty$
Fácil	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
Média	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
Difícil	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

A TAB. 2.3 mostra os valores das constantes K_1 e K_2 para diferentes materiais ferrimagnéticos, entre eles a ferrita de níquel. Pode-se perceber que o valor da constante de anisotropia magnetocristalina K_1 é maior nas estruturas hexagonais do que nas estruturas cúbicas. (CULLITY e GRAHAM, 2009).

TAB. 2.3 Valores das constantes de anisotropia magnetocristalina.

Estrutura	Substância	K_1 (10^5 erg/cm ³)	K_2 (10^5 erg/cm ³)
Cúbica	Fe	4,8	$\pm 0,5$
	Ni	-0,5	-0,2
	Fe ₃ O ₄	-1,1	
	MnFe ₂ O ₄	-0,3	
	NiFe ₂ O ₄	-0,62	
	MgFe ₂ O ₄	-0,25	
	CoFe ₂ O ₄	20	
Hexagonal	Co	45	15
	BaO·6Fe ₂ O ₃	33	
	YCo ₅	550	
	MnBi	89	27

2.2.2 SUPERPARAMAGNETISMO

Louis Néel em 1949 estudou o comportamento apresentado por partículas magnéticas muito pequenas. Estes estudos deram base para a Teoria Superparamagnética, introduzida por Bean e Livingston em 1959, que descreve com grande precisão esses sistemas.

O superparamagnetismo é semelhante ao paramagnetismo, porém em nível nanométrico, pois as partículas possuem uma susceptibilidade magnética positiva e pequena, ou seja, o alinhamento dos momentos magnéticos da partícula não é espontâneo, mas sim induzido por campo externo. Esta propriedade magnética é vinculada ao tamanho das nanopartículas. Apenas as partículas menores que 30 nm são superparamagnéticas, já que abaixo deste tamanho tendem a se comportar como monodomínio (O' HANDLEY, 2000, GUIMARÃES, 2009 (I)).

A partir das considerações realizadas acima é possível escrever a energia de anisotropia uniaxial na forma

$$E(\theta) = K_{ef}V\text{sen}^2\theta \quad (2.5)$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético total e a direção de fácil magnetização, K_{ef} é a anisotropia efetiva e V é o volume da partícula.

De acordo com a EQ. (2.5), existem dois mínimos de energia, como mostra a FIG. 2.4, um para $\theta = 0^\circ$ e outro para $\theta = 180^\circ$. A energia de barreira E_B entre os dois estados de mínima energia é dada por $K_{ef}V$. A FIG. 2.4 mostra a variação angular da anisotropia efetiva e a direção do momento magnético nos dois valores de θ para os quais a energia é mínima.

A temperatura é um fator crucial quando se estuda o superparamagnetismo, já que o comportamento magnético das partículas depende da relação entre a energia da anisotropia e a energia térmica, dada por:

$$E_T = k_B T_a \quad (2.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T_a é a temperatura absoluta.

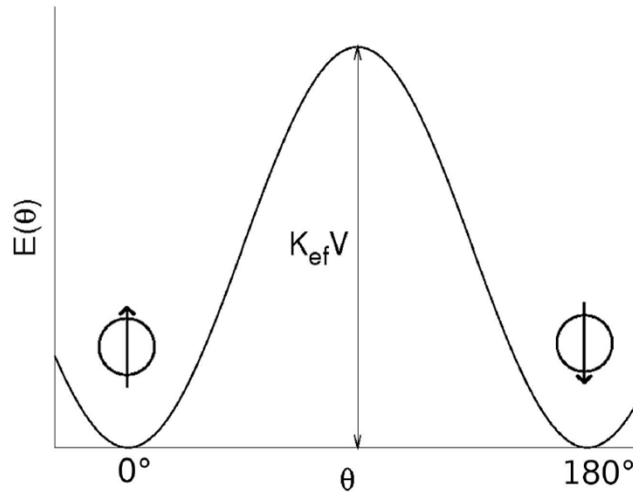


FIG. 2.4 Gráfico da energia de anisotropia efetiva.

O comportamento da partícula magnética também depende tanto do tempo de medida t_m quanto do tempo de relaxação do material τ . O tempo de relaxação pode ser descrito pela EQ. (2.7), conhecida como Lei de Néel-Arrhenius,

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_B}{k_B T a}} \quad (2.7)$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação, da ordem de 10^{-9} s.

Para $\tau < t_m$, o valor de magnetização é zero e dizemos que a partícula se encontra no estado superparamagnético; para $\tau > t_m$, é observada uma magnetização espontânea e diz-se que a partícula se encontra no estado bloqueado, no qual se comporta como um material ferromagnético ou ferrimagnético (GUIMARÃES, 2009 (II)).

Quando se utiliza nanopartículas para dispositivos de gravação, a temperatura de bloqueio T_B deve ser maior que a temperatura ambiente para que os registros permaneçam estáveis. Já nas aplicações médicas, em que as partículas são usadas para introduzir medicamentos no organismo, é imperativo que as nanopartículas se encontrem no estado desbloqueado (MAAZ, KARIM, MUMTAZ, HASANAIN, LIU, DUAN, 2009).

2.3 FERRITA DE NÍQUEL

A ferrita de níquel é espinélio invertido no qual os íons de Ni^{2+} estão situados em sítios octaédricos [B] e os íons de Fe^{3+} estão divididos igualmente entre sítios tetraédricos [A] e octaédricos [B] (SIVAKUMAR, RAMESH, RAMANAND, PONNUSAMY, MUTHAMIZHCHELVAN, 2011). A FIG. 2.5 mostra a estrutura cristalina da ferrita de níquel, onde as esferas amarelas representam átomos de ferro situados em sítios A, as esferas vermelhas representam átomos de oxigênio e as esferas cor de rosa representam átomos de níquel e ferro em sítios B.

Esta estrutura apresenta um comportamento ferrimagnético que se deve aos momentos magnéticos dos Fe^{3+} nos sítios A e B e do Ni^{2+} no sítio B (KAVAS, KASAPÖĞLU, BAYKA, KÖSEOĞLU, 2009).

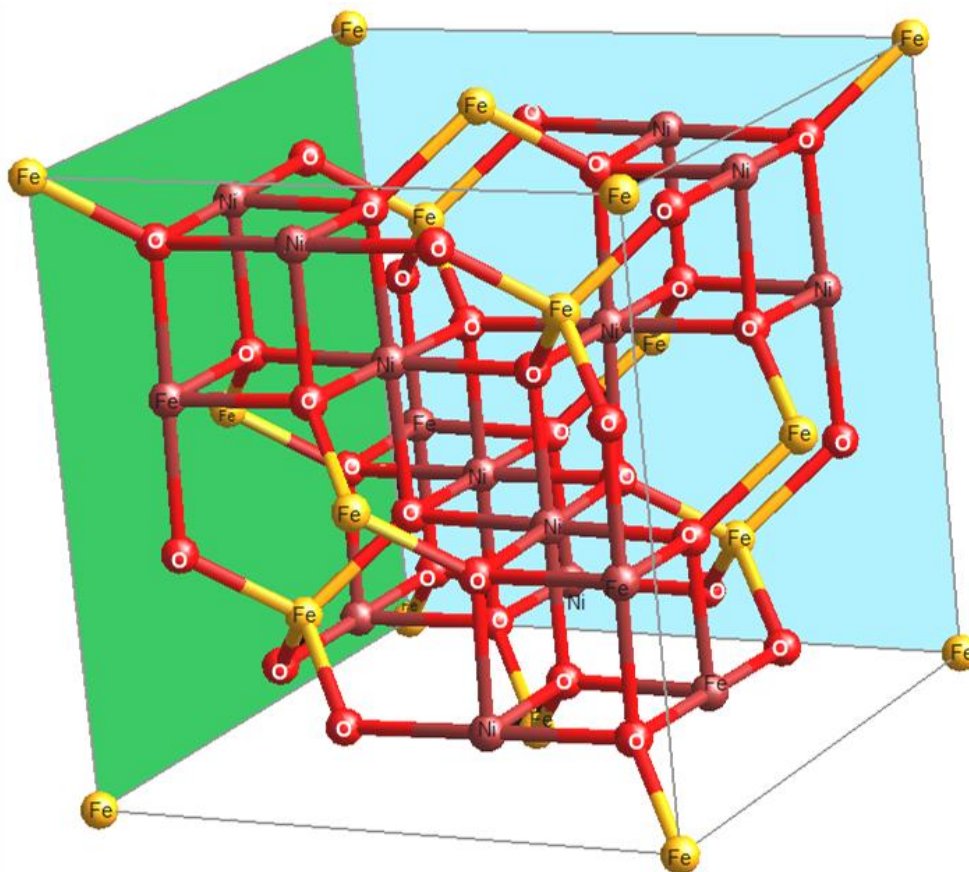


FIG. 2.5 Estrutura cristalina da ferrita de níquel.

A configuração adotada pelos momentos magnéticos dos spins torna-se evidente devido ao valor da magnetização de saturação a 0K (56 emu/g), que

corresponde a um momento magnético total de $2,3\mu_B$ ou aproximadamente $2\mu_B$ por molécula, ou seja o valor do momento magnético do íon divalente. A magnetização diminui rapidamente com o aumento da temperatura (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Esta ferrita tem sido largamente estudada devido a propriedades como: extraordinária dureza mecânica, alta coercividade, moderada saturação de magnetização; excelente estabilidade química e excelente desempenho magnético, que estão intimamente ligadas à composição química, microestrutura e tamanho dos cristalitos, que podem ser controlados através do método de preparação (NASERI, SAION, AHANGAR, HASHIM, SHAARI, 2011).

2.4 FERRITA DE ZINCO

A ferrita de zinco apresenta muitas aplicações industriais, mas suas propriedades podem mudar drasticamente com a redução do tamanho dos cristalitos.

Nessa ferrita, o íon de zinco dá preferência ao sítio tetraédrico e o íon de ferro encontra-se no sítio octaédrico; assim, a estrutura é a do espinélio normal.

A FIG. 2.6, mostra a estrutura cristalina da ferrita de zinco. As esferas cor de rosa representam os átomos de zinco situados no sítio A, as esferas amarelas representam os átomos de ferro situados no sítio B e as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio.

Quando os cristalitos são muito pequenos, da ordem de 20 nm, a estrutura se torna parcialmente invertida (YEARY, MOON, RAWN, LOVE, RONDINOME, THOMPSON, CHAKOUMAKOS, PHELPS, 2011), apresentando assim uma magnetização diferente de zero (CARDOSO, 2011).

O ordenamento dos íons na ferrita de zinco faz com que esta seja antiferromagnética quando se encontra abaixo da temperatura de Néel (T_N). O valor da T_N para esta ferrita é 9 K.

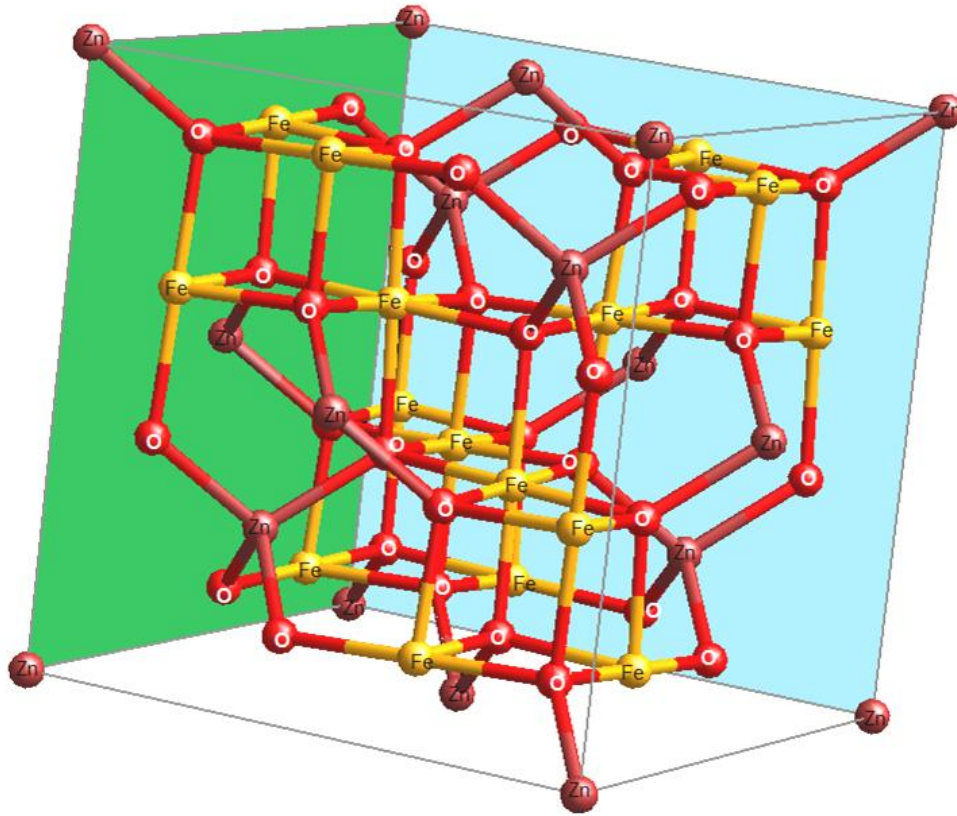


FIG. 2.6 Estrutura cristalina da ferrita de zinco.

Devido às características apresentadas por este material quando em escala nanométrica, uma de suas principais aplicações é como catalisador (RANI, SHARMA, PIROTA, KNOBEL, THAKUR, SINGH, 2012).

2.5 FERRITA MISTA

As ferritas mistas, como as de Ni-Zn, nas quais existem dois íons divalentes, apresentam propriedades diferentes das ferritas puras, com a vantagem de que essas propriedades podem ser ajustadas fazendo-se variar as proporções relativas dos íons divalentes.

A ferrita mista de Ni-Zn pode ser descrita pela expressão geral $(N_a^{2+}Zn_b^{2+}Fe_c^{3+})_A [N_d^{2+}Zn_e^{2+}Fe_f^{3+}]_B O_4^{2-}$, onde $a + b + d + e = 1$ e $c + f = 2$. Ao se adicionar Zn^{2+} , há um deslocamento de parte dos íons de ferro do sítio tetraédrico

para o octaédrico, pois o zinco tem preferência pelo sítio tetraédrico. (O'HANDLEY, 2000).

Quando se adiciona Zn^{2+} , que é um íon não magnético, a magnetização de saturação tende a aumentar. O exemplo a seguir tem por objetivo elucidar esse comportamento: suponha que se tenha uma ferrita mista contendo 10% de Zn^{2+} e 90% de Ni^{2+} . Os íons de Zn^{2+} , que possuem momento magnético zero, ficam nos sítios A e deslocam parte dos íons de Fe^{3+} para os sítios B. Com isso, parte dos íons de Fe^{3+} também passam a contribuir para a magnetização, fazendo com que o momento magnético por molécula aumente de $2,0\mu_B$ (valor para a ferrita de Ni) para $2,8\mu_B$ (valor para a ferrita Ni-Zn).

Se o aumento de $0,8\mu_B$ por 10 mol% de ferrita de Zn adicionada fosse válido para qualquer concentração de Zn^{2+} , seria de se esperar que a ferrita de zinco apresentasse um momento magnético de $10\mu_B$. Entretanto, isso não é observado, já que, para grandes concentrações de Zn^{2+} , os momentos do sítio A se tornam muito fracos e deixam de afetar os momentos do sítio B. Em outras palavras, o acoplamento AB se torna tão fraco que deixa de alinhar todos os momentos do sítio B no mesmo sentido, o que faz com que, a magnetização passe a diminuir com o aumento da concentração de zinco.

A FIG. 2.7 mostra a curva teórica (linha tracejada) e experimental (linha cheia) da magnetização de saturação em função da porcentagem molar de ferrita de zinco, a 0 K, para a ferrita mista de níquel-zinco. A curva teórica foi traçada supondo que o acoplamento AB predomina sobre o acoplamento BB até uma concentração de 100% de zinco. Nota-se que as curvas experimental e teórica coincidem até aproximadamente 10% de Zn (CULLITY e GRAHAM, 2009).

As ferritas mistas de níquel-zinco são materiais que apresentam características favoráveis para aplicações em altas frequências, já que são magneticamente macias, exibindo alta permeabilidade magnética, alta resistência elétrica e baixa perda por correntes de Foucault. A Introdução do íon Zn^{2+} é uma forma de melhorar as propriedades elétricas e magnéticas da ferrita de níquel (VERMA, JOY, KURIAN, 2011, NANDAPURE, KONDAWAR, SAWADH, 2012).

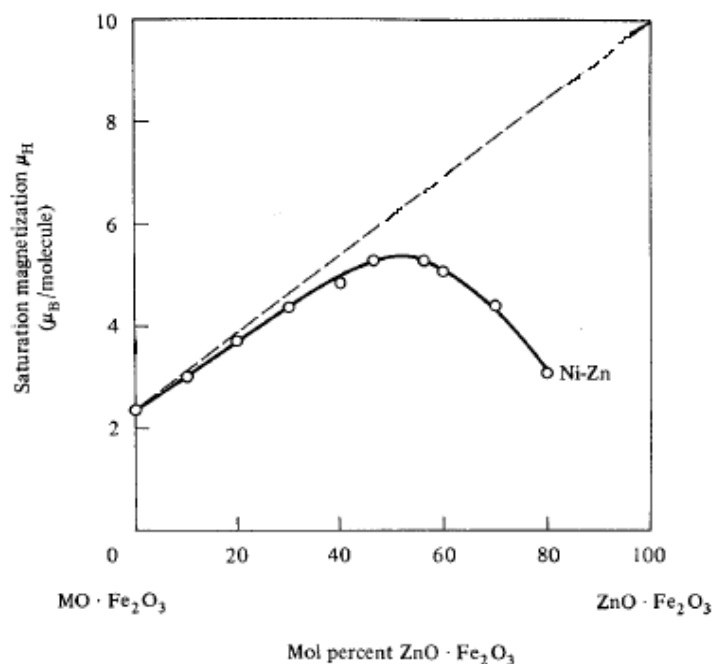


FIG. 2.7 Magnetização de saturação da ferrita mista níquel-zinco.

PRIYADHARSINI, PRADEEP e CHANDRASEKARAN (2009) produziram nanopartículas de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ pelo método de combustão, com x variando de 0 a 1 em passos de 0,2. O material sintetizado foi caracterizado por difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura e magnetometria. O tamanho dos cristalitos medido por difração de raios X foi da ordem de 10 a 20 nm.

Nanopartículas de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, com x variando entre 0,1 e 0,5, foram produzidas por KAMBALE, ADHATE, CHOUGULE e KOLEKAR (2010) em passos de 0,1, através do método de autocombustão. A caracterização se deu com o uso de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, sistema informatizado de alto campo com traçador de curva de histerese e ainda utilizou-se um Precision LCR Meter (HP 4284a) para determinar a permissividade dielétrica, condutividade (AC), e perda dielétrica. O parâmetro de rede diminuiu com a adição de níquel, enquanto a densidade aumentou. As micrografias mostraram grãos aglomerados com formas e tamanhos variados. O tamanho médio dos grãos foi calculado e viu-se que o tamanho dos grãos diminuiu sensivelmente com o aumento da concentração de níquel. A magnetização de saturação aumentou com a adição do níquel.

NANDAPURE, KONDAWAR, SAWADH (2012) produziram ferritas mistas de níquel-zinco pelo método de refluxo e mediram as propriedades dessas ferritas por DRX, MET, espectrometria Mössbauer e VSM. Os resultados mostraram que o tamanho médio de cristalito estava entre 14 e 16 nm. Os resultados de MET confirmaram a natureza nanocristalina das amostras, pois o tamanho médio de cristalito estava na faixa de 20 nm. Os resultados do Mossbauer, por sua vez, mostraram um desvio isomérico do dubleto relacionado à introdução de Zn^{2+} na ferrita de Ni^{2+} . A magnetização de saturação aumentou de forma considerável, enquanto a condutividade elétrica diminuiu à temperatura ambiente.

Em 2009, PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN produziram nanopartículas de ferrita mista de Ni-Zn com x entre 0 e 1, por uma nova rota de combustão, na qual os reagentes são tomados em proporções estequiométricas, porém não é adicionada água ou qualquer outro solvente para a formação das soluções precursoras. O pó foi caracterizado por DRX, SEM-EDS, VSM e EPR. Os resultados mostraram que o tamanho de cristalito ficou entre 10 e 20 nm.

Nanopartículas de $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ com $0 < x < 1$ foram produzidas por MOHIT, ROUT, PARIDA, SINGH, SHARMA, PRADHAN, KIM (2012) através do método de autocombustão a fim de estudar as propriedades ópticas, dielétricas e estruturais das mesmas. As medidas de DRX mostraram que o parâmetro de rede encontra-se na faixa de 0,8372 nm a 0,8429 nm, aumentando com o aumento do teor de Zn, e o tamanho dos cristalitos está na faixa de 18 a 23 nm.

BHATTACHARJEE, GHOSH, MITRA, DAS, MUKHERJEE, CHATTOPADHYAY (2011) estudaram ferritas mistas de níquel-zinco preparadas por um método de autocombustão utilizando ácido cítrico e etilenodiamina. As amostras foram tratadas termicamente a 200° C, 600° C e 800° C. Com o DRX verificou-se que o tamanho dos cristalitos era da ordem de 15 a 20 nm.

Nanopartículas de ferrita Ni-Zn preparadas pelo método sol-gel foram estudadas por NASIR, ASGHAR, MALIK, ANIS-UR-REHMAN (2011), que usaram os métodos de DRX e STEM para investigar o tamanho e forma dos cristalitos. O comportamento dielétrico foi investigado através da aplicação de corrente e foi observado que o material apresentava uma constante dielétrica menor que a relatada em trabalhos anteriores.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FABRICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

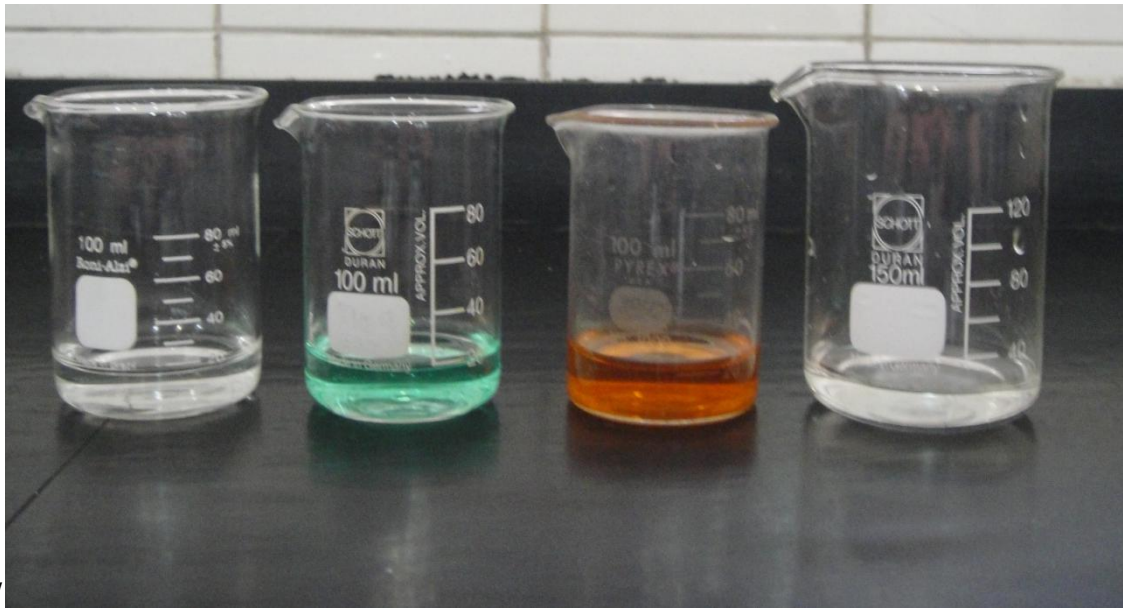
No presente trabalho usou-se o método sol-gel/combustão para preparar amostras de ferrita mista de níquel e zinco de composição $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, onde x varia de 0 a 1 em passos de 0,2. O método sol-gel/combustão (HUANG, TANG, WANG e CHEN, 2006) compreende as seguintes etapas:

- 1- Soluções precursoras são preparadas a partir da diluição de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $C_6H_8O_7$.
- 2- As soluções são combinadas para formar a solução final, que é aquecida em placa quente a 60 °C, com agitador magnético, por aproximadamente 4 h ou até que comece a formação do gel.
- 3- A temperatura é elevada para 80 °C para a formação total do gel, e logo após eleva-se a temperatura a 200 °C para que a combustão ocorra.
- 4- Com a queima, a solução dá origem a uma cinza que, após maceração, torna-se pó.

As etapas supracitadas podem ser observadas na FIG. 3.1. As imagens da FIG. 3.1(a) mostram as soluções precursoras, da esquerda para a direita, dos nitratos de zinco, níquel, ferro e do ácido cítrico respectivamente. Na imagem (b) pode-se ver a solução final como descrito na etapa 2, em (c) é mostrada a formação completa do gel como descrito no item 3.

A imagem (d) mostra a combustão, como também descrito no item 3, a imagem (e) mostra o produto final após a queima, e, finalmente em (f) observa-se o produto após maceração.

As amostras produzidas através deste método foram caracterizadas assim como fabricadas, ou seja, sem tratamento térmico adicional.



(a)



(b)



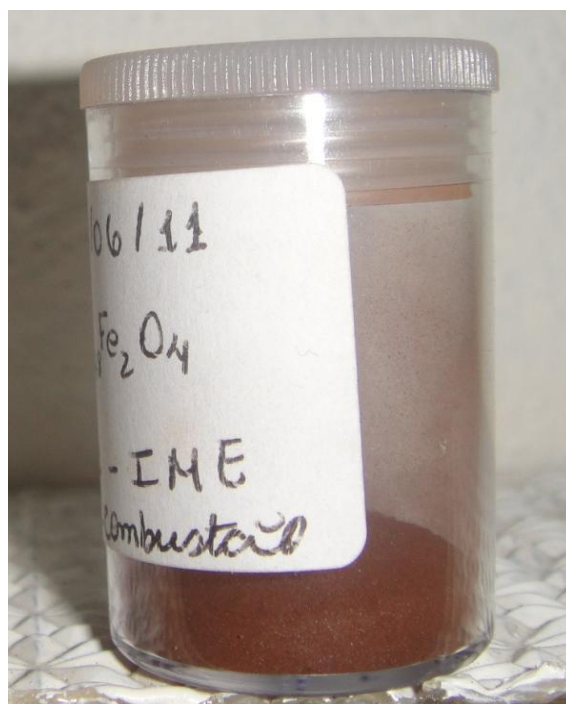
(c)



(d)



(e)



(f)

FIG. 3.1 Etapas para a produção de nanopartículas de níquel-zinco.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

3.2.1 TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado por difração de raios X.

Foi utilizado o difratômetro XPERT PRO PANALYTICAL, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com radiação de cobre, $K\alpha_1$. As condições de difração adotadas foram θ - 2θ acoplado (Bragg-Brentano), com tempo de coleta (scan step) de 51,16 s e passo (step size) (2 θ) de 0,05.

Os ajustes dos difratogramas foram realizados pelo software TOPAS Academic, versão 4.1, que utiliza o método de Rietveld para refinamento. As fichas utilizadas foram as do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Através dos difratogramas também foi possível confirmar a formação da fase ferrita e determinar a distribuição dos sítios catiônicos.

3.2.1.1 MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld tem sido largamente utilizado para analisar padrões de raios X, com excelentes resultados. A sua criação se deu em meados da década de 60. O objetivo do método é ajustar um modelo teórico aos resultados experimentais, o que permite extrair informações estruturais e analíticas. O método leva em conta diversos parâmetros. Para a modelagem da forma dos picos, são utilizadas funções como a gaussiana, a lorentziana, a função de Voigt, a função pseudo-Voigt e a função Pearson VII. Alguns programas de ajuste usa o método de Rietveld como o FULPROF e o TOPAS, este último foi usado no presente trabalho.

A grandeza que é minimizada através de um refinamento por mínimos quadrados é denominada função resíduo e é dada pela equação

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.1)$$

onde $W_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada e y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto da escala.

Para materiais cristalinos o padrão de difração é dado pelo agrupamento dos perfis de reflexões individuais. A área dos picos é proporcional a intensidade de Bragg, que por sua vez é proporcional $|F_k|^2$, onde F é o fator de estrutura e k são os índices de Miller (YOUNG, 1995).

Pode-se constatar que muitas reflexões contribuem para o valor de y_i , sendo o ponto i qualquer ponto dentro do padrão de difração; por outro lado, y_{ci} é determinada a partir dos valores calculados para $|F_k|^2$, em um delimitado intervalo das reflexões de Bragg e seu entorno como descrito pela EQ. (3.2).

$$y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (3.2)$$

onde S é o fator de escala, k representa os índices de Miller para a reflexão de Bragg, L_k contém os fatores polarização e multiplicidade de Lorentz, F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, $\varphi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função para o perfil de reflexão centrado no ângulo de Bragg $2\theta_k$, P_k é a orientação preferencial, A é o fator de absorção e y_{bi} é a intensidade do background no i -ésimo passo.

A intensidade do background pode ser refinada de três diferentes formas: através da utilização de uma tabela com as intensidades a cada passo, por interpolação linear dos pontos ou se for utilizada uma função que leva em consideração a realidade física que inclui modelos que refinam inúmeros componentes como fase amorfa e sinal do suporte. Esta função fenomenológica é um polinômio de 5º grau e é dada pela EQ. (3.3)

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (3.3)$$

onde B_m é a variável a ser refinada e BKPOS é a origem e deve ser citada no arquivo de controle.

A capacidade de difração dos planos (h, k, l) de uma célula unitária é descrita pelo fator de estrutura, que neste método pode ser calculado através da EQ. (3.4):

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp [-M_j] \quad (3.4)$$

onde N_j é o número de ocupação para j-ésimo átomo do sítio, f_j é o fator de espalhamento do j-ésimo átomo, x_j, y_j, z_j são os parâmetros de posição do j-ésimo átomo na célula unitária e M_j é a função relacionada aos deslocamentos térmicos paralelos ao vetor de difração do j-ésimo átomo, que pode ser descrita pela expressão (3.5),

$$M_j = \frac{8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (3.5)$$

onde u_s^2 é o deslocamento térmico médio quadrático do j-ésimo átomo.

A função que define a altura do pico para uma determinada intensidade depende do ângulo θ e dos parâmetros da célula unitária e está relacionada à largura total a meia altura do pico, H . Essa função pode ser modelada pela expressão (3.6) de CAGLIOTI (1958), onde U, V, W são parâmetros refináveis.

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan^2 \theta + W \quad (3.6)$$

Usualmente os parâmetros refináveis de forma global são perfis instrumentais, perfis de assimetria, background, comprimento de onda, deslocamento de amostra, transparência de amostra, e absorção. Já para a fase, ou para as diversas fases, apresentadas pela amostra podem ser refináveis parâmetros como as coordenadas de posição, o parâmetro térmico isotrópico, o multiplicador de ocupação de sítio, fator de escala, perfil de largura da amostra, parâmetro de rede, fator de temperatura global, parâmetro térmico de anisotropia individual, orientação preferencial, tamanho de cristalito, micro tensão.

A qualidade do ajuste é avaliada por meio de parâmetros estatísticos, durante os cálculos e também ao final do processo, para verificar se o refinamento é satisfatório e eliminar falsos mínimos.

Essa avaliação pode ser realizada com o auxílio de indicadores como R-perfil ponderado (R_{wp}), R-esperado (R_{exp}), R-Bragg (R_B) e goodness of fit (GOF). Cada parâmetro será definido e equacionado a seguir.

R-perfil ponderado (R_{wp}): Mostra o avanço obtido pelo refinamento, pois pode-se observar na EQ. (3.7) que o numerador desta possui a função resíduo. Portanto o resíduo do perfil ponderado é dado pela equação a seguir, onde y_i é a intensidade observada, y_{ci} é a intensidade calculada e $W_i = 1/y_i$.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

R-esperado (R_{exp}): Tem por objetivo mostrar a qualidade das informações adquiridas no padrão de difração. A EQ. (3.8) é a expressão dada para a função resíduo esperado, onde N é o número de dados e P o número de parâmetros.

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

R-Bragg (R_B): Mostra o comportamento do método em relação aos parâmetros da célula unitária, segundo a relação a seguir.

$$R_B = \frac{\sum_k |y_k - y_{ck}|}{\sum_k y_k} \quad (3.9)$$

onde y_k é a intensidade observada e y_{ck} é a intensidade calculada, ambas na k -ésima reflexão do átomo.

Goodness of fit (GOF): Mede quão aceitável é o método. O ajuste é dito satisfatório quando apresenta um valor de GOF entre 1,0 e 1,7, pois se este está abaixo de 1,0 pode-se entender que os dados possuem baixa qualidade e se o valor do GOF está acima de 1,7 pode-se entender que os parâmetros utilizados

não foram adequados. A EQ. (3.10) mostra a expressão para calcular o valor do GOF (YOUNG, 1995, COELHO- Technical Reference, 2007).

$$GOF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{esp}}} \quad (3.10)$$

3.2.1.2 SOFTWARE TOPAS

O software TOPAS Academic v. 4.1, torna possível os ajustes dos Parâmetros Fundamentais de Perfil (fundamental parameters profile fitting - FPPF), sejam estes o refinamento de perfil de linha, ajuste do parâmetro de rede, e análise de Rietveld.

Geralmente as aplicações do FPPF são em difratogramas convencionais, em análise de dados da difração de nêutrons, ou em dados obtidos em síncrotron. Porém a utilização do FPPF no TOPAS permite que sejam usadas uma grande variedade de funções de aberrações que se encontram disponíveis no pacote, fazendo com que os ajustes sejam compatíveis com os difratogramas. A técnica de FPPF garante que os cálculos de convoluções sejam mais práticos e rápidos, para resolver cálculo de convoluções múltiplas onde os intervalos de 2θ podem ser longos, a FPPF diminui este tempo e assim permite que o refinamento de Rietveld seja concluído com precisão (CHEARY, COELHO, CLINE, 2004).

Este software oferece uma abordagem mais geral para a convolução dos difratogramas de pó, pois refina um grande número de perfis sem utilizar convolução analítica.

Geralmente podem ser usados diferentes parâmetros para a modelagem empírica até mesmo as funções de forma do pico (peak shape functions- PSF), porém como levam em conta as aberrações assim como as diferentes contribuições da amostra consegue-se uma abordagem de parâmetros mais fundamentais.

Os perfis de ajuste podem ser divididos em duas categorias, que são o Traço de perfil analítico (*Analytical profile fitting*) e o Método de convolução direta (Direct convolution approach).

- Traço de perfil analítico: O método utiliza funções de forma do pico para a caracterização de forma explícita e matematicamente simples, podendo diferenciar analiticamente cada parâmetro no procedimento. Os PSF mais empregados na criação do perfil analítico são as gaussianas, lorentzianas e funções de Voigt, entre outras, todas possuem a dependência da forma do pico dada por diversificadas funções de 2θ , porém estas funções mesmo que apropriadas, são difíceis de se obter ajustes em perfis longos de raio X.

- Método de convolução direta: Nesse método, os perfis são produzidos através da convolução de diferentes funções a fim de se obter o perfil observado; onde a convolução de funções neste procedimento pode ser dada pela expressão (3.11).

$$Y(2\theta) = W \otimes F_1(2\theta) \otimes F_2(2\theta) \otimes \dots \otimes F_i(2\theta) \otimes \dots \otimes F_n(2\theta) \quad (3.11)$$

onde $Y(2\theta)$ é a forma do perfil de linha observado, W é o perfil de emissão de origem, \otimes designa o processo de convolução.

No caso da difratometria de pó, as funções $F_i(2\theta)$ podem ser explicadas tanto como funções de aberração quanto como diferentes contribuições da amostra, porém, geralmente, uma combinação apropriada de funções é mais usada (COELHO, Users Manual, 2007).

3.2.2 DISTRIBUIÇÃO CATIÔNICA

A distribuição dos cátions de níquel, zinco e ferro nos sítios tetraédricos [A] e octaédricos [B] foram determinadas usando a difração de raios X, que é uma técnica na qual a intensidade dos picos está diretamente relacionada às posições atômicas. Esses cálculos foram feitos através do software TOPAS - Academic v. 4.1.

Sabe-se que o zinco adicionado possui uma preferência pelo sítio A e o níquel pelo sítio B e que a situação do ferro que tem como prioridade o sítio A, terá uma parte de seus íons deslocados para o sítio B (VERMA, JOY, KURIAN, 2011), porém para os sistemas nanométricos, tanto o íon de zinco quanto o íons de níquel passam a ocupar ambos os sítios, como observado pelos dados obtidos no trabalho realizado por PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN (2009).

O cálculo dos sítios é feito diretamente no programa, que fornece a ocupação do níquel, do zinco, do ferro e do oxigênio nos sítios. O refinamento do valor de ocupação nos sítios A e B é possível, mas é preciso considerar a preferência ocupacional dos íons.

Os parâmetros levados em consideração a fim de obter os ajustes do programa foram: preferência ocupacional dos íons, estequiometria da amostra, distância entre os átomos de oxigênio e o parâmetro de rede.

Segundo PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN (2009) o valor da distância interatômica do oxigênio (ou seja o parâmetro do oxigênio) para um espinélio ideal, FCC, é de 0,375. Porém este valor pode variar, e esta é atribuída diretamente ao relaxamento do empacotamento dos íons.

Para o cálculo de ocupação dos sítios A e B foram realizados a variação e o refinamento dos valores de ocupação dos íons e das distâncias entre os átomos de oxigênio (no programa determinados por X, Y, Z) seguindo as etapas desenvolvidas especialmente para este trabalho, as mesmas estão descritas abaixo.

1º etapa: Foram fixados os valores de ocupação dos íons no sítio A, e os valores para a distância interatômica do oxigênio (X, Y, Z), a partir dos valores

apresentados por PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN (2009).

2º etapa: Foi feito o refinamento dos íons do sítio B isoladamente e os valores determinados para o máximo e mínimo foram calculados a partir de 10% dos valores iniciais de ocupação dos íons estipulados através da literatura, como determinados pela estequiometria.

3º etapa: Os valores após refinados para o sítio B e obtidos no arquivo .Out são então fixados no sítio B, e para manter a estequiometria, os novos valores para o sítio A são então recalculados e fixados.

4º etapa: Foi refinado o valor da distância interatômica do oxigênio (X, Y, Z) onde o valor máximo e mínimo foi determinado a partir de 10% do valor determinado para um espinélio ideal.

5º etapa: A partir dos valores da ocupação refinados e fixados como descrito acima, foi feita a variação destes valores a fim de melhorar o refinamento do pico (311) baseado na descrição feita por PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN (2009) para o comportamento dos íons de ferro, níquel e zinco, e para o comportamento da distância interatômica do oxigênio.

A FIG. 3.2 mostra a interface do programa TOPAS Academic v.4.1, onde podem-se observar os parâmetros de ocupação dos sítios (o índice 1 representa o sítio A, o índice 2 representa o sítio B) e a distância entre os átomos de oxigênio, que foram refinados e calculados a fim de obter um ajuste adequado e o valor da ocupação dos sítios, para cada amostra.

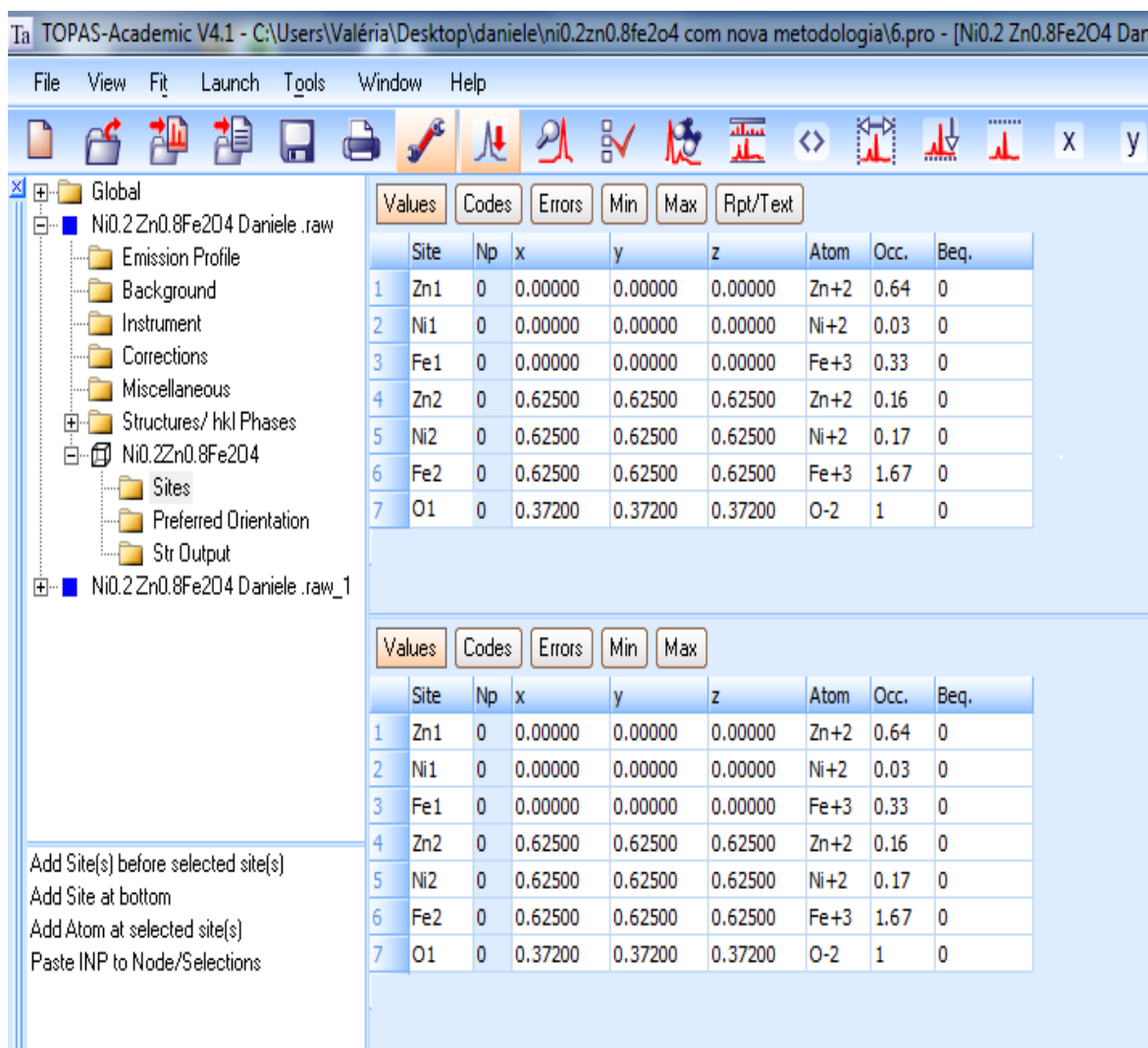


FIG. 3.2 Interface do programa TOPAS Academic versão 4.1.

3.2.3 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

A anisotropia magnetocristalina das ferritas mistas de níquel e zinco varia com a concentração de zinco (PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN 2009). Essa variação foi investigada através de medições do campo de anisotropia, a partir dos espectros experimentais de ressonância magnética.

Os espectros foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia (IME), por meio do espectrômetro de ressonância

magnética eletrônica Varian, modelo E-12, operando na banda X, com frequência de 9,5 GHz e frequência de modulação de 100 kHz.

Os espectros experimentais foram comparados com os espectros simulados usando um programa de computador escrito na linguagem FORTRAN 77, que tem como base os algoritmos desenvolvidos para ressonância paramagnética por TAYLON e BRAY (1970) e adaptados para a ressonância ferromagnética e ferrimagnética por GRISCOM (1984).

O programa calcula a soma dos espectros de ressonância em todas as prováveis orientações de uma partícula do pó, usando como parâmetros o fator g , o campo de anisotropia e a largura de linha intrínseca.

A simulação deve satisfazer a condição de ressonância, que para as ferritas é dada pela EQ. (3.12), onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de microondas, g é o fator de desdobramento espectroscópico, β é o magnéton de Bohr e H_a é o campo de anisotropia, sendo que este último é dado pela equação (CARDOSO 2011).

$$H(\theta, \phi) = \frac{h\nu}{g\beta} - H_a[1 - 5(\cos^2 \theta \sin^2 \theta + \sin^4 \theta \sin^2 \phi \cos^2 \phi)] \quad (3.12)$$

onde

$$H_a = \frac{2K}{4\pi M_s} \quad (3.13)$$

K é a constante de anisotropia magnetocristalina e M_s é a magnetização de saturação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DISTRIBUIÇÃO CATIÔNICA E TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

A distribuição catiônica foi estimada a partir da difração de raios X, pois a intensidade dos picos depende da distribuição dos cátions nos sítios A e B.

Os difratogramas foram analisados com o auxílio do software TOPAS Academic v 4.1, como descrito anteriormente no item 3.2.2. Nos difratogramas, a curva em azul representa o espectro experimental, a curva em vermelho retrata o espectro simulado e a curva em cinza representa a diferença entre os espectros experimental e simulado. A qualidade dos ajustes foi avaliada através do parâmetro *Goodness of fit* (GOF), que é considerado satisfatório quando seu valor está entre 1,0 e 1,7.

As amostras foram analisadas como fabricadas. A TAB. 4.1 mostra os valores do tamanho médio dos cristalitos (D), massa específica (d), parâmetro de rede (a) e distância interatômica do oxigênio (DO), encontrados através dos ajustes realizados nos difratogramas para a fase ferrita.

TAB. 4.1 Dados da fase ferrita obtidos através dos difratogramas.

x	Composição	D (nm)	d (g/cm ³)	a (Å)	DO
0,0	NiFe ₂ O ₄	18,06	7,41	8,34	0,37000
0,2	Ni _{0,8} Zn _{0,2} Fe ₂ O ₄	21,55	7,34	8,36	0,37200
0,4	Ni _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄	11,87	7,27	8,38	0,37600
0,6	Ni _{0,4} Zn _{0,6} Fe ₂ O ₄	13,87	7,21	8,41	0,37000
0,8	Ni _{0,2} Zn _{0,8} Fe ₂ O ₄	9,96	7,29	8,42	0,37200
1,0	ZnFe ₂ O ₄	13,60	7,13	8,44	0,37300

Como se pode ver na FIG. 4,1 o parâmetro de rede aumenta de forma aproximadamente linear com a concentração de zinco. Este comportamento é decorrente da substituição do íon de níquel, que possui raio iônico de 0,74 Å, pelo íon de zinco, cujo raio iônico é 0,83 Å, o que leva a uma expansão da rede.

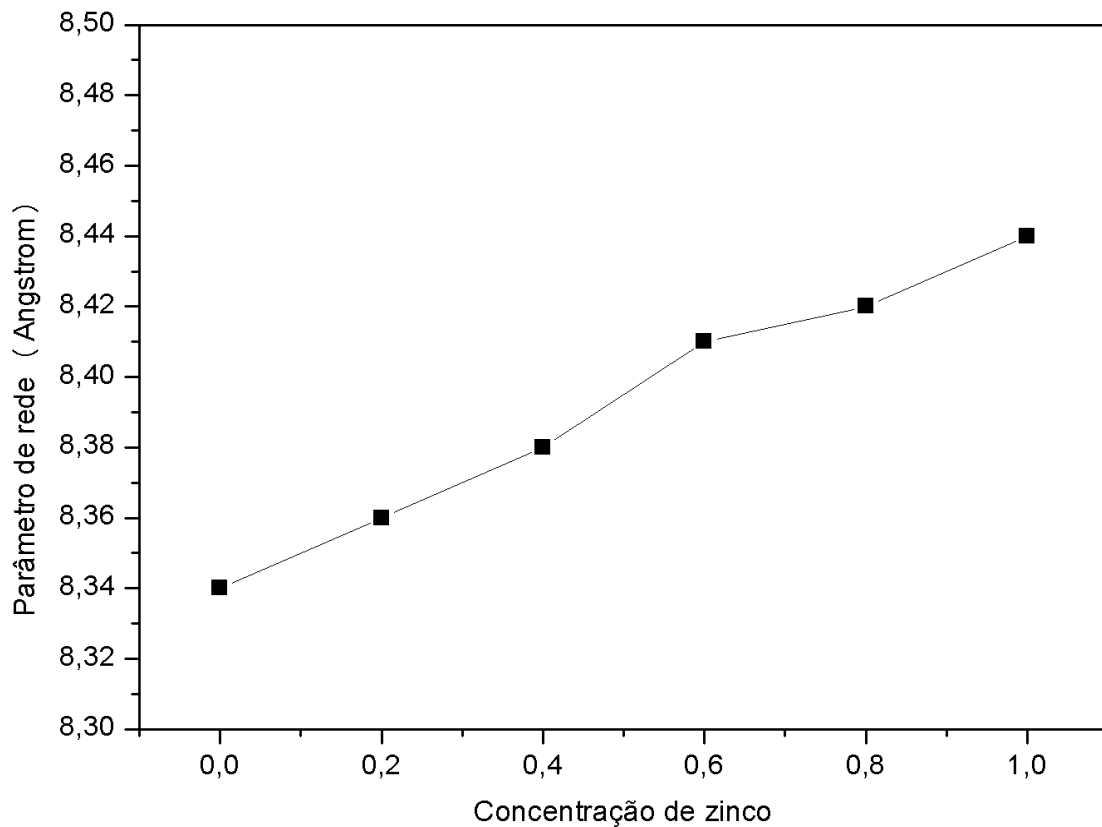


FIG. 4.1 Variação do parâmetro de rede com a concentração de zinco.

O contrário é observado para a massa específica que diminui com o aumento da concentração de zinco, como mostra a FIG. 4.2, já que a expansão da rede resulta em um menor empilhamento dos átomos em certo volume. Esta observação está de acordo com os resultados obtidos por PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN (2009) e KAMBALE, ADHATE, CHOUGULE, KOLEKAU (2010).

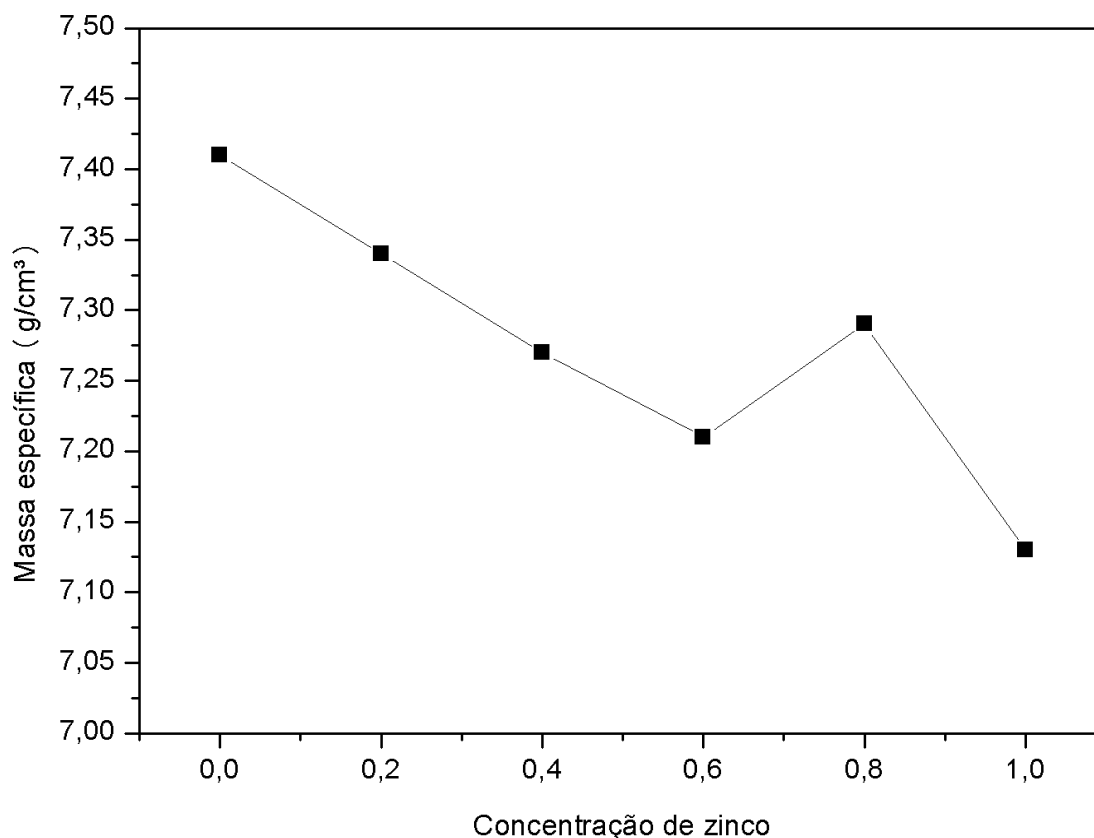


FIG. 4.2 Variação da massa específica com a concentração de zinco.

A FIG. 4.3 (a) e (b) mostram os difratogramas da amostra NiFe_2O_4 , onde em (a) o difratograma foi ajustado com valores diferentes dos encontrados para o ajuste considerado adequado e se obteve um GOF de 2,503 e em (b) foi usado um ajuste adequado e se obteve um GOF de 1,361.

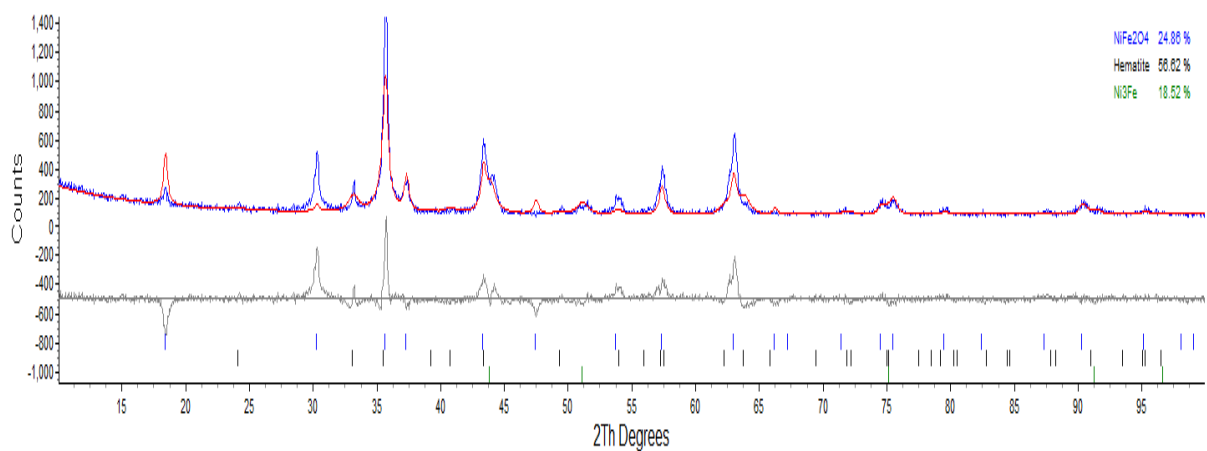
Em (a) vemos que os picos a 20 e 30 graus e os próximos a 50 e 60 graus possuem ajustes pobres, pois os ajustes não coincidem com espectro experimental. Já o pico a 35 graus, ou seja, o pico (311), tem um ajuste sofrível. O resultado é um GOF de valor relativamente elevado.

A distribuição catiônica para a fase ferrita correspondente ao ajuste exibido em (a) é $[\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}^{3+}]_{\text{A}} [\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}^{3+}]_{\text{B}}$.

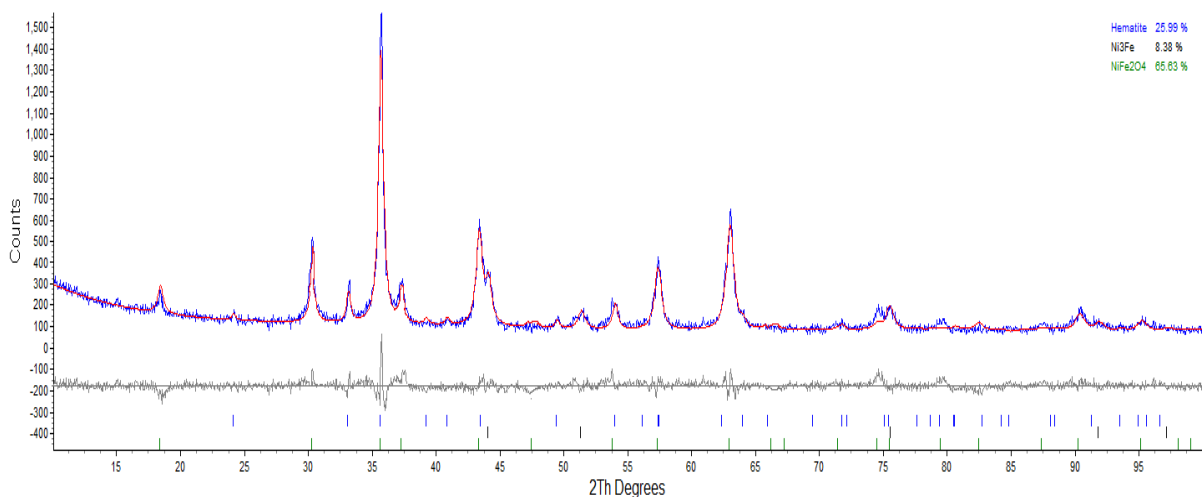
Pode-se observar na FIG. 4.3 (b) a formação de 65,63% da fase ferrita (NiFe_2O_4) e 25,99% da fase hematita (Fe_2O_3), além de uma possível formação de 8,38% da fase tainita (Ni_3Fe). O tamanho médio dos cristalitos da fase hematita é 27,84 nm, a massa específica é 5,24g/cm³ e os parâmetros de rede são $a = 5,039$

\AA e $c = 13,78 \text{ \AA}$. Para a fase tainita, o tamanho médio dos cristalitos é $18,16 \text{ nm}$, a massa específica é $8,44 \text{ g/cm}^3$ e o parâmetro de rede é $3,55 \text{ \AA}$.

Para a análise da fase ferrita de todas as amostras fez-se uso da ficha ICSD-40040, exceto para a ferrita de zinco onde usou-se a ficha ICSD - 91827. Para as fase hematita e tainita que se formaram na amostra NiFe_2O_4 usou-se as fichas ICSD - 81248 e ICSD - 103556 respectivamente. Nesta amostra fez-se necessário o uso de ajuste da orientação preferencial em ordem 8 para a fase ferrita e de ordem 4 para a fase hematita. O valor de ordem no ajuste preferencial representa a ordem dos parâmetros esféricos do refinamento de Rietveld.



(a)



(b)

FIG. 4.3 Ajustes do difratograma de raios X para uma amostra de NiFe_2O_4 . (a) Ajuste não satisfatório; (b) ajuste satisfatório.

A FIG. 4.4 mostra o difratograma da amostra $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ajustado com um GOF de 1,285 e 100% da fase ferrita ($\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) e usando um ajuste da orientação preferencial de ordem 8.

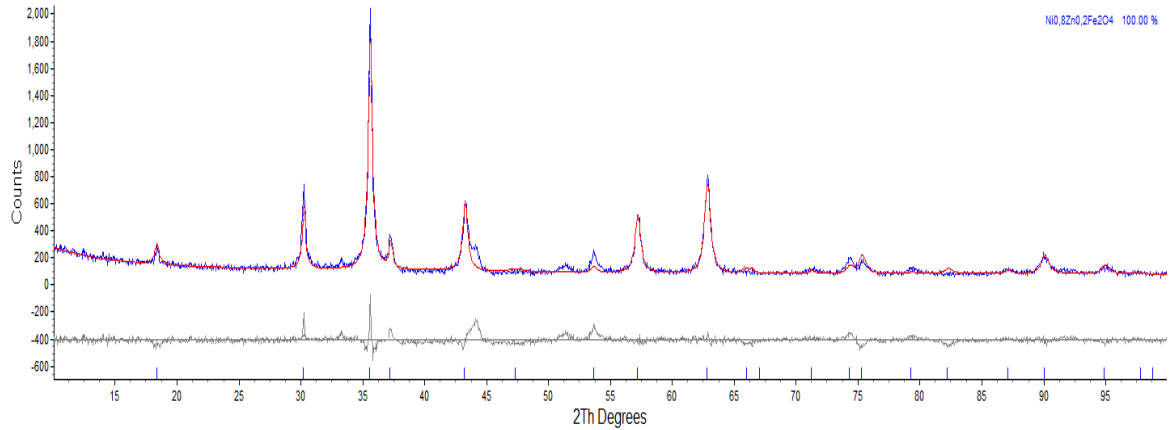


FIG. 4.4 Difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A FIG. 4.5 apresenta o difratograma da amostra $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ajustado com um GOF de 1,393 e 100% da fase ferrita ($\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$), já a FIG. 4.6 mostra o difratograma da amostra $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ajustado com um GOF de 1,265 e 100% da fase ferrita ($\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Em ambas as amostras foi usando um ajuste da orientação preferencial de ordem 8.

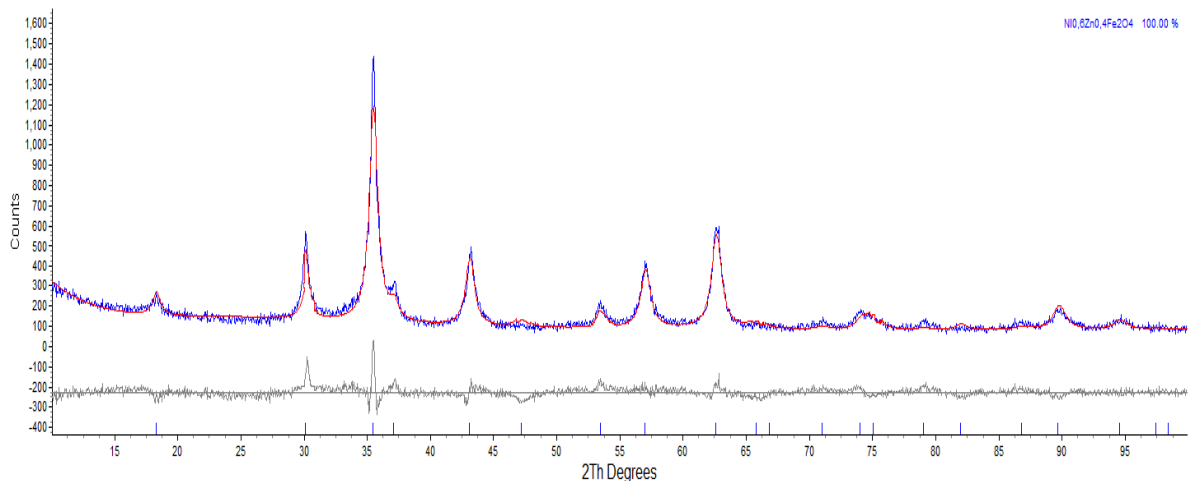


FIG. 4.5 Difratograma de raios X de uma amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

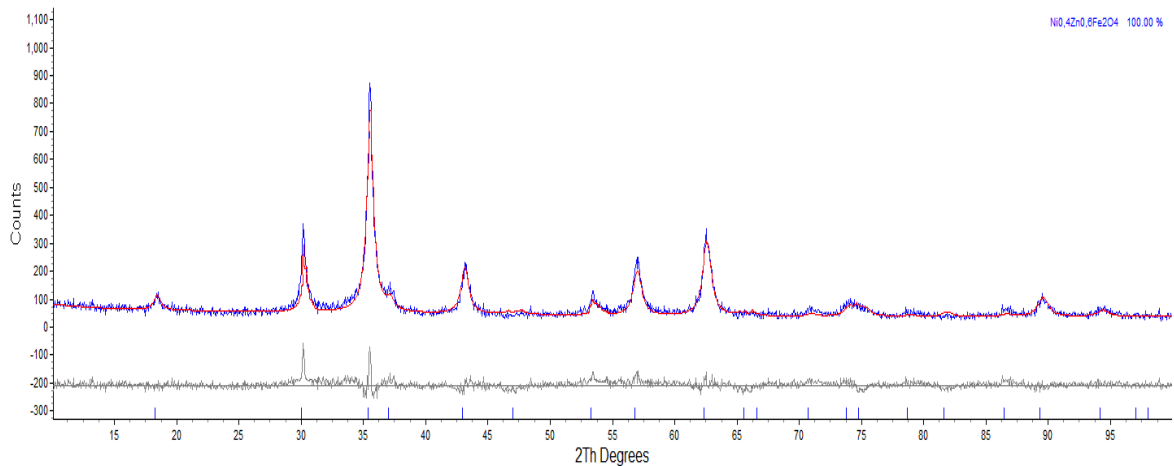


FIG. 4.6 Difratoograma de raios X de uma amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A FIG. 4.7 exibe o difratograma da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ajustado com um GOF de 1,331 e 100% da fase ferrita ($\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$), usando um ajuste da orientação preferencial de ordem 8. Pode-se perceber que há a elevação do background entre 30 e 35 graus, o que sugere o aparecimento de cristalinicos nanocristalinos abaixo do limite de detecção.

A FIG. 4.8 mostra o difratograma da amostra ZnFe_2O_4 , ajustado com um GOF de 1,354 e 100% da fase ferrita (ZnFe_2O_4) e um ajuste da orientação preferencial de ordem 6.

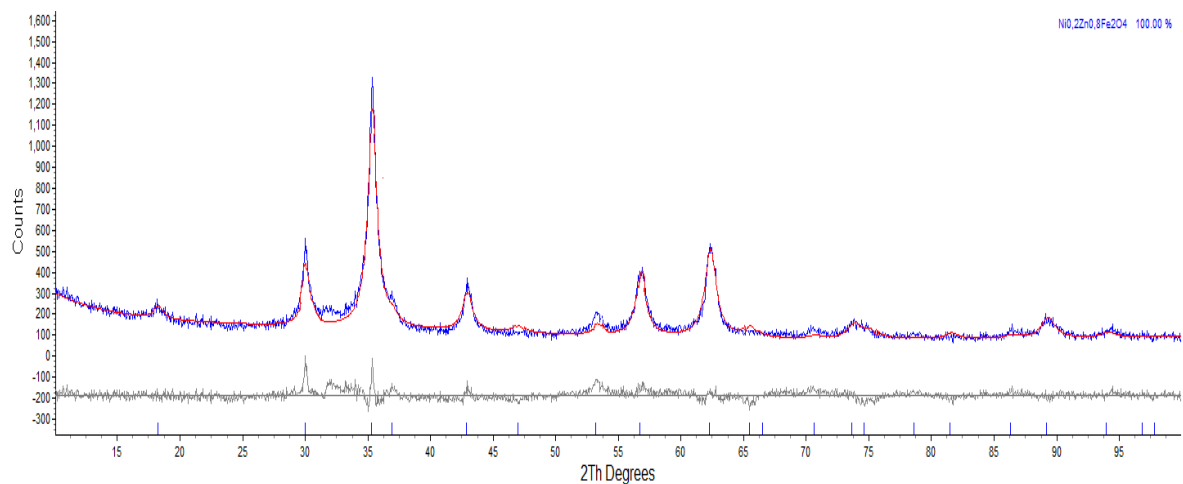


FIG. 4.7 Difratoograma de raios X de uma amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

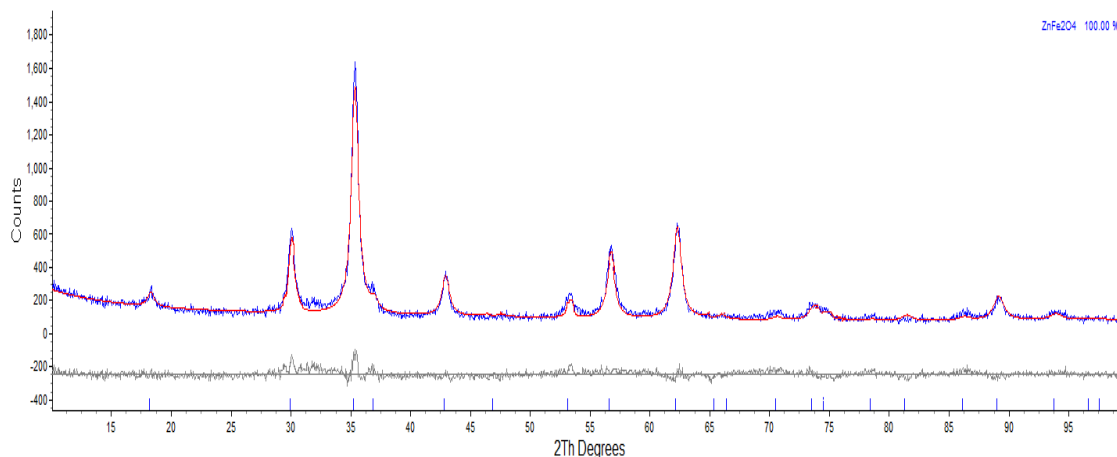


FIG. 4.8 Difratoograma de raios X de uma amostra de ZnFe_2O_4 .

Pode-se observar nas FIGS. 4.3 a 4.8 que há a elevação do background até 15 graus, decorrente do sinal produzido pelo porta-amostra. Em todos os difratogramas apresentados a distância interatômica do oxigênio foi ajustado a partir do valor para o espinélio ideal, que é 0,37500 segundo PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN (2009), como descrito no item 3.2.2 do capítulo 3. A variação deste parâmetro, que depende da distribuição catiônica, pode acarretar a expansão ou contração dos sítios A e B.

A TAB. 4.2 expõe as distribuições catiônicas obtidas a partir dos ajustes encontrados nos difratogramas das FIGS. 4.3 a 4.8.

TAB. 4.2 Distribuição catiônica nos sítios A e B para as amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Concentração de zinco (x)	Sítio A	Sítio B
0,0	$\text{Ni}_{0,22}^{2+}\text{Fe}_{0,78}^{3+}$	$\text{Ni}_{0,78}^{2+}\text{Fe}_{1,22}^{3+}$
0,2	$\text{Ni}_{0,19}^{2+}\text{Zn}_{0,11}^{2+}\text{Fe}_{0,70}^{3+}$	$\text{Ni}_{0,61}^{2+}\text{Zn}_{0,09}^{2+}\text{Fe}_{1,30}^{3+}$
0,4	$\text{Ni}_{0,12}^{2+}\text{Zn}_{0,26}^{2+}\text{Fe}_{0,62}^{3+}$	$\text{Ni}_{0,48}^{2+}\text{Zn}_{0,14}^{2+}\text{Fe}_{1,38}^{3+}$
0,6	$\text{Ni}_{0,10}^{2+}\text{Zn}_{0,40}^{2+}\text{Fe}_{0,50}^{3+}$	$\text{Ni}_{0,30}^{2+}\text{Zn}_{0,20}^{2+}\text{Fe}_{1,50}^{3+}$

0,8	$\text{Ni}_{0,03}^{2+}\text{Zn}_{0,64}^{2+}\text{Fe}_{0,33}^{3+}$	$\text{Ni}_{0,17}^{2+}\text{Zn}_{0,16}^{2+}\text{Fe}_{1,67}^{3+}$
1,0	$\text{Zn}_{0,74}^{2+}\text{Fe}_{0,26}^{3+}$	$\text{Zn}_{0,26}^{2+}\text{Fe}_{1,74}^{3+}$

As FIG. 4.9 e 4.10 indicam o comportamento da fração de ocupação dos íons de níquel, zinco e ferro em função da composição de zinco tanto no sítio A quanto no sítio B. Pode-se notar que a fração de Fe^{3+} no sítio A diminui com a concentração de zinco (FIG. 4.9), enquanto a fração de Fe^{3+} no sítio B aumenta com a concentração de zinco (FIG. 4.10). O comportamento do íon Fe^{3+} é uma consequência do acréscimo da fração de zinco no sítio A, que é o sítio preferencial desse íon, ser muito maior do que no sítio B, gerando assim uma migração do ferro Fe^{3+} do sítio A para o sítio B.

Com esta migração de ferro Fe^{3+} , que possui raio iônico de 0,64 Å, o sítio A tende a expandir e o sítio B tende a encolher, o que resulta em um aumento da constante de rede com o aumento da concentração de zinco, como pode ser visto na TAB. 4.1.

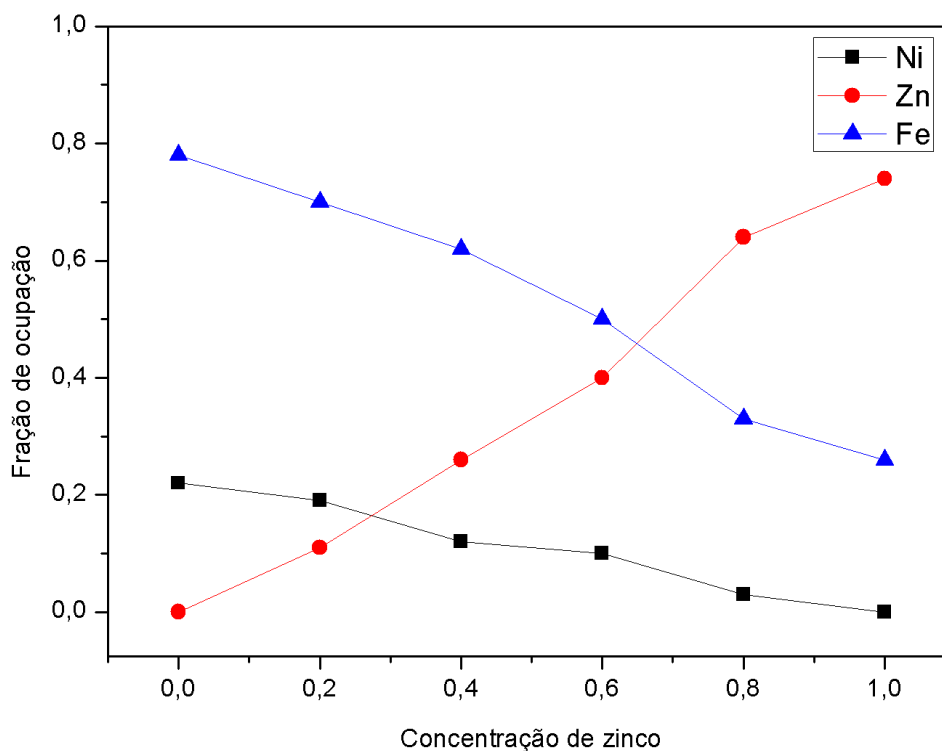


FIG. 4.9 Fração de íons Ni^{2+} , Zn^{2+} e Fe^{3+} no sítio A.

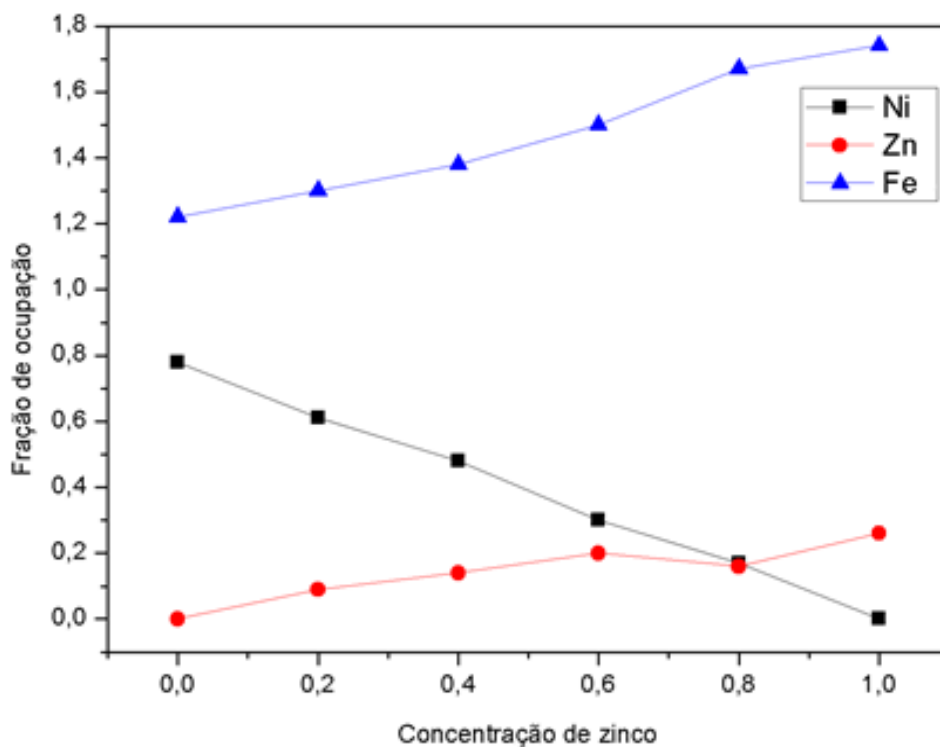


FIG. 4.10 Fração de íons Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} no sítio B.

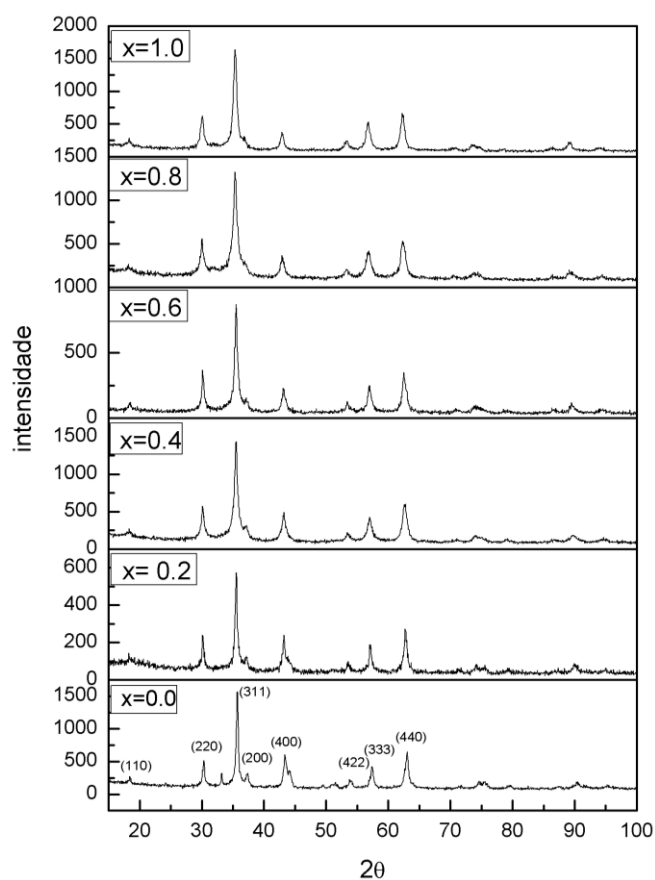


FIG. 4.11 Comparação dos difratogramas de amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A FIG. 4.11 aduz a comparação de todos os difratogramas das amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x compreendido entre 0 e 1 em passos de 0,2, que confirmam a formação da fase ferrita.

Os picos apresentados pela amostra $x=0,0$, ou seja NiFe_2O_4 , a 33 graus, a 43 graus, a 48 graus e a 50 graus são relativos às demais fases presentes nessa amostra (hematita e tainita) e suas porcentagens podem ser vistas no difratograma da FIG. 4.3.

4.2 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

4.2.1 CAMPO DE ANISOTROPIA

As FIGS. 4.12 a 4.17 mostram os espectros de ressonância ferromagnética de amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$.

Através da observação dos espectros mencionados e da FIG. 4.18, nota-se que a largura pico-a-pico (ΔH) diminui com adição de zinco, o que indica que há redução na anisotropia magnetocristalina do material com o aumento da fração de zinco.

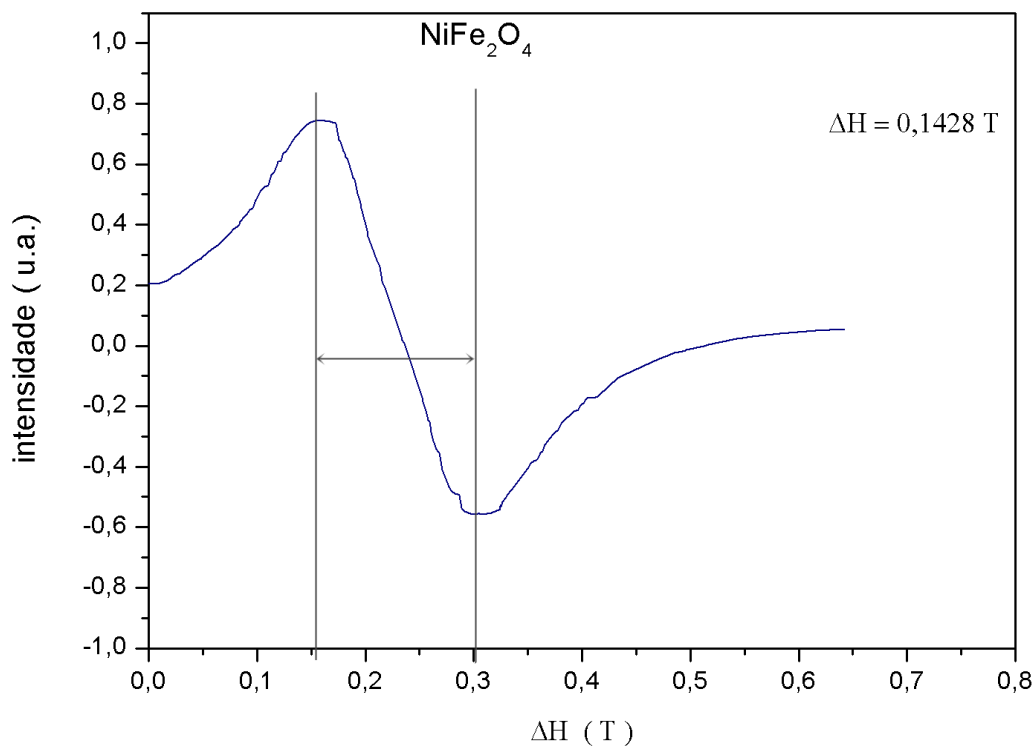


FIG. 4.12 Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de NiFe_2O_4 .

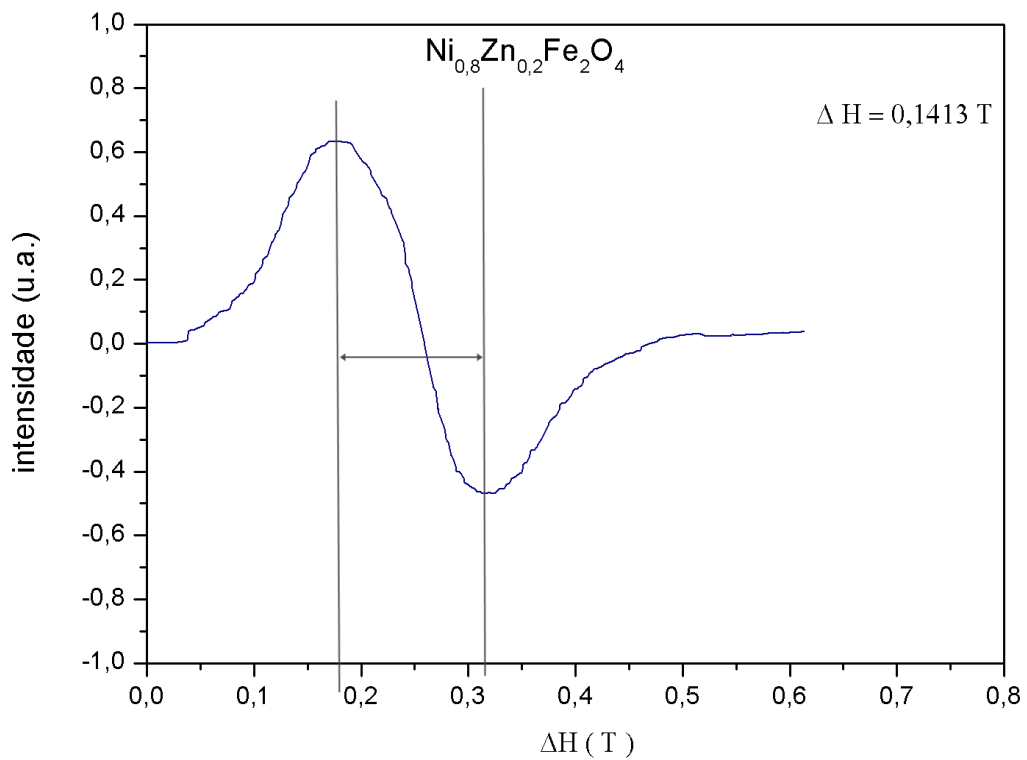


FIG. 4.13 Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

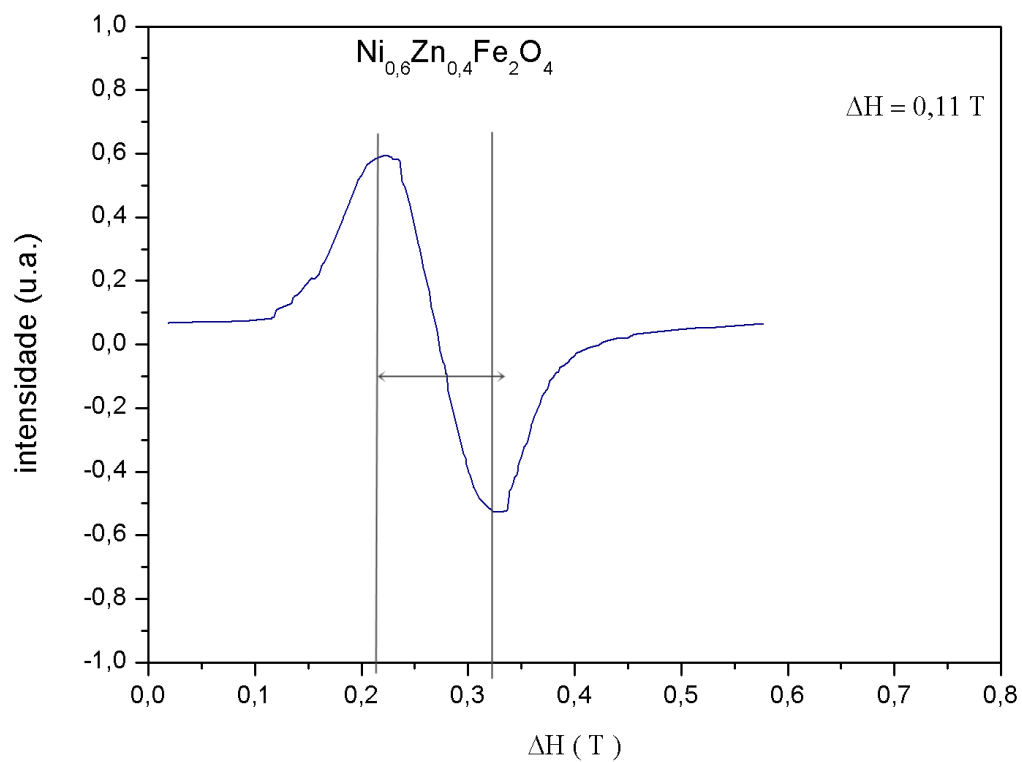


FIG. 4.14 Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

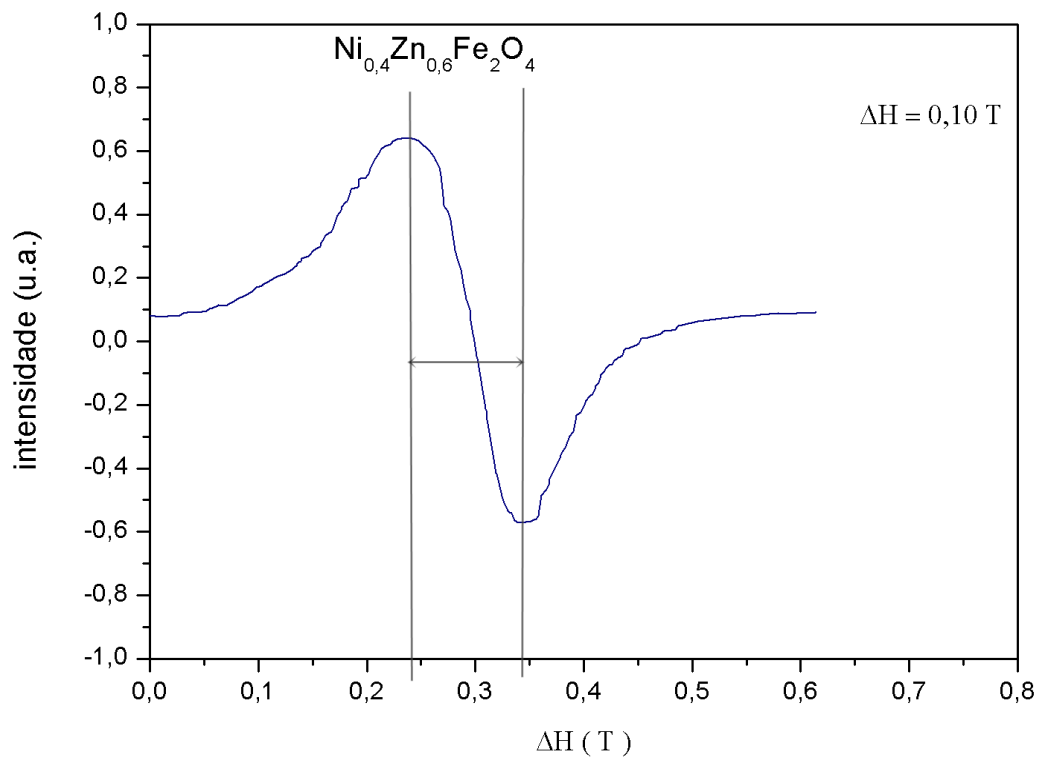


FIG. 4.15 Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

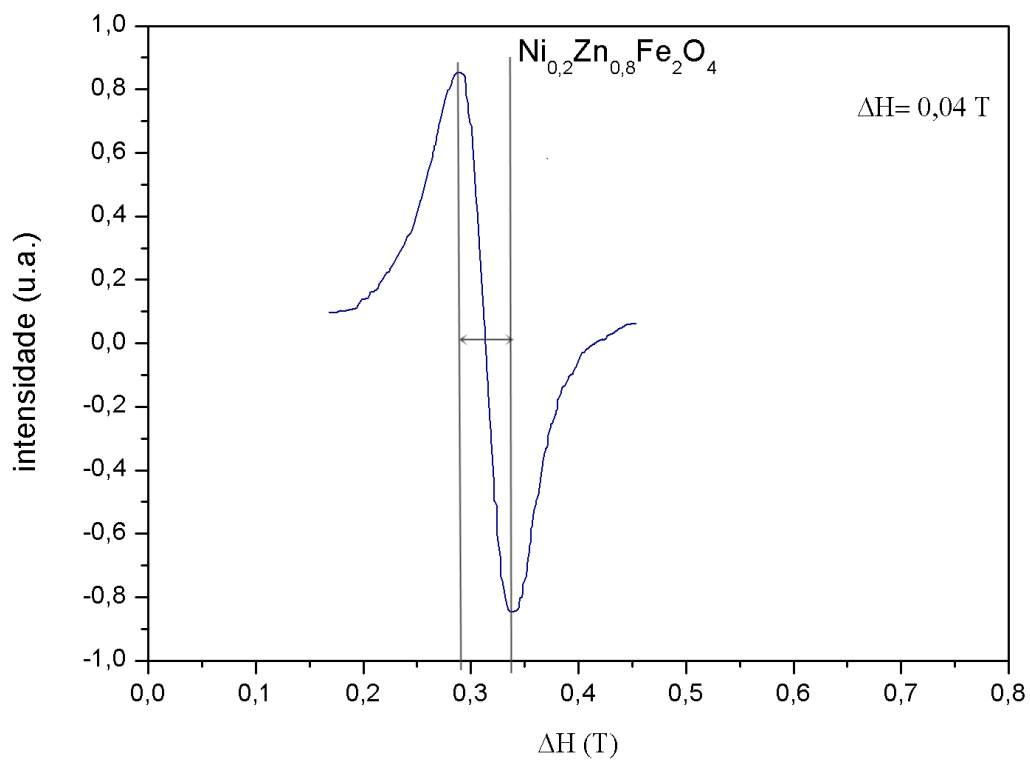


FIG. 4.16 Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

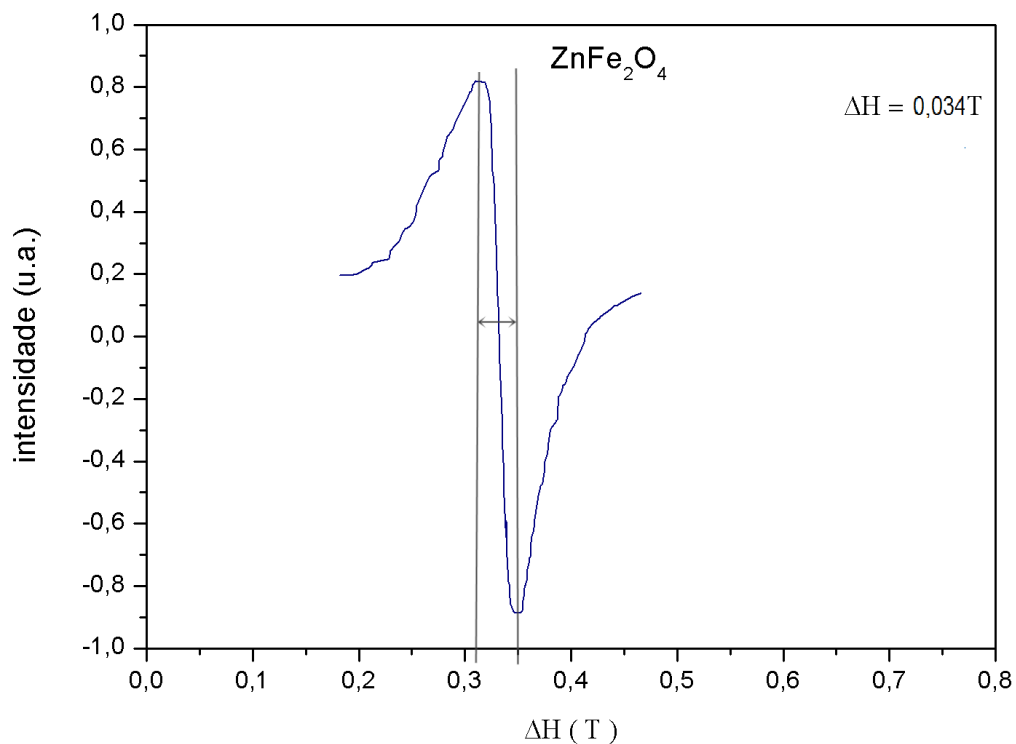


FIG. 4.17 Espectro de ressonância ferromagnética de uma amostra de ZnFe_2O_4 .

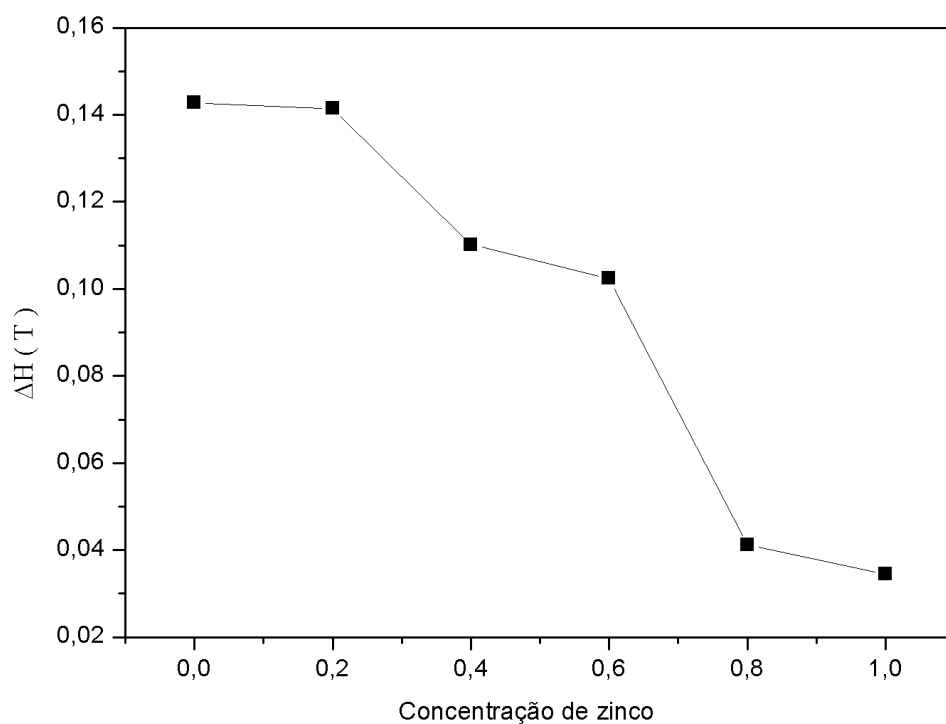


FIG. 4.18 Variação da largura pico-a-pico com a concentração de zinco para as amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

As FIGS. 4.19 a 4.24 apresentam os espectros de ressonância obtidos através das simulações, em linguagem FORTRAN 77, dos espectros exibidos nas FIGS. 4.12 a 4.17. Nestas figuras a linha azul representa o espectro experimental e a linha vermelha o espectro simulado.

A TAB. 4.3 exhibe os valores dos parâmetros utilizados para a simulação. Esses parâmetros foram o fator g , o campo de anisotropia magnética e a largura de linha intrínseca.

TAB. 4.3 Parâmetros da simulação dos espectros de ressonância das amostras de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

X	Fator g	Campo de anisotropia (T)	Largura de linha intrínseca (T)
0,0	2,10	-0,084	0,211
0,2	2,10	-0,083	0,209
0,4	2,10	-0,078	0,153
0,6	2,10	-0,073	0,136
0,8	2,10	-0,025	0,060
1,0	2,10	-0,015	0,039

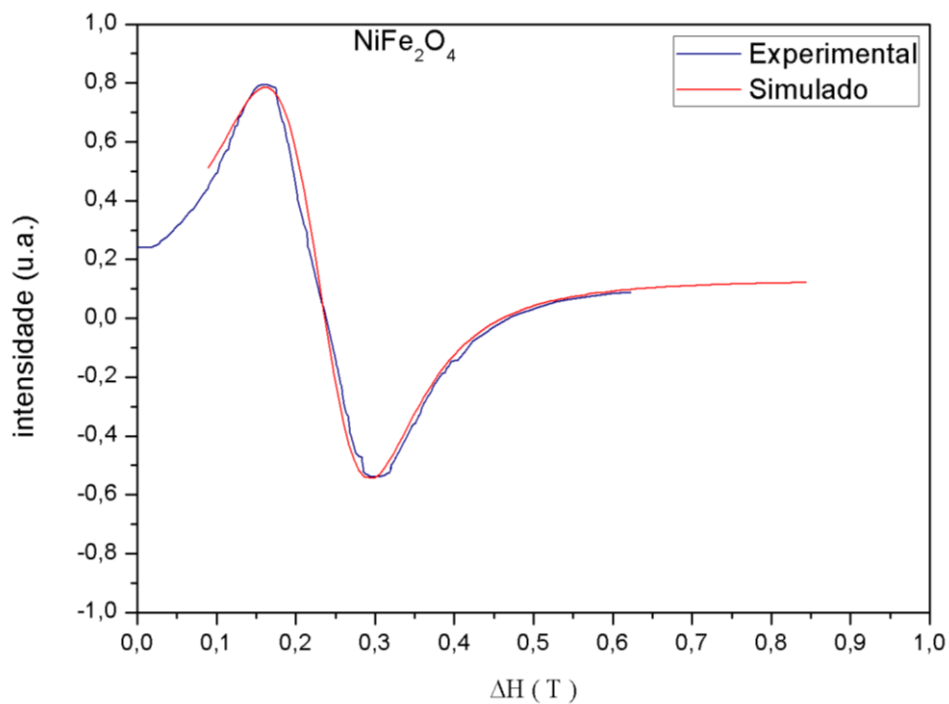


FIG. 4.19 Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma amostra de NiFe_2O_4 .

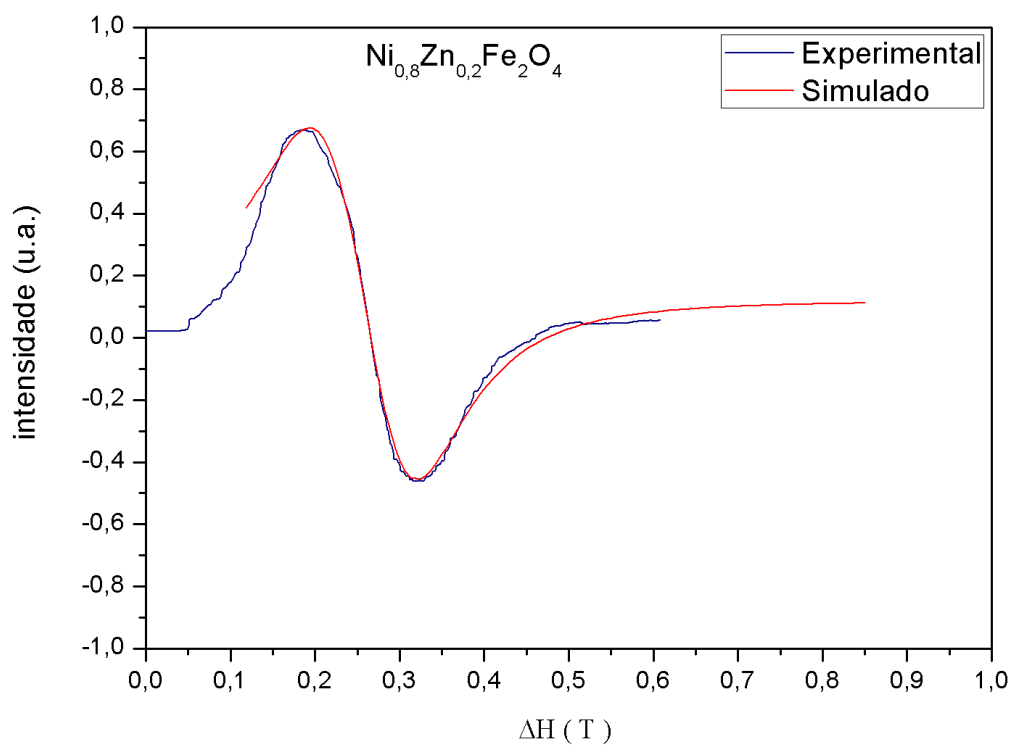


FIG. 4.20 Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma amostra de $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

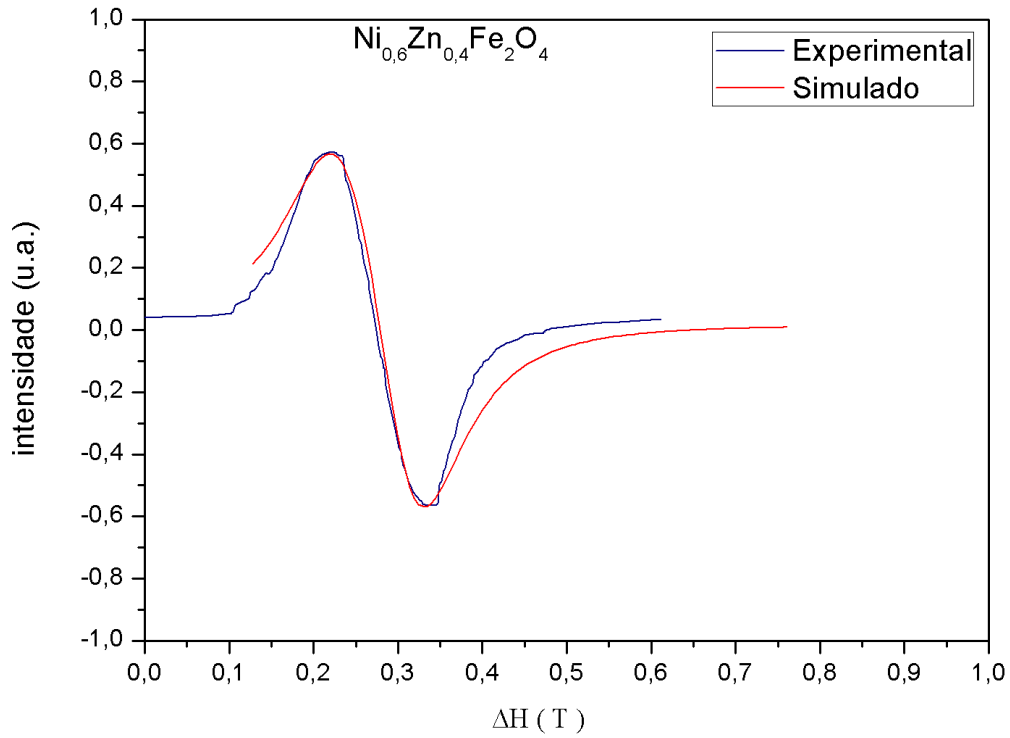


FIG. 4.21 Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

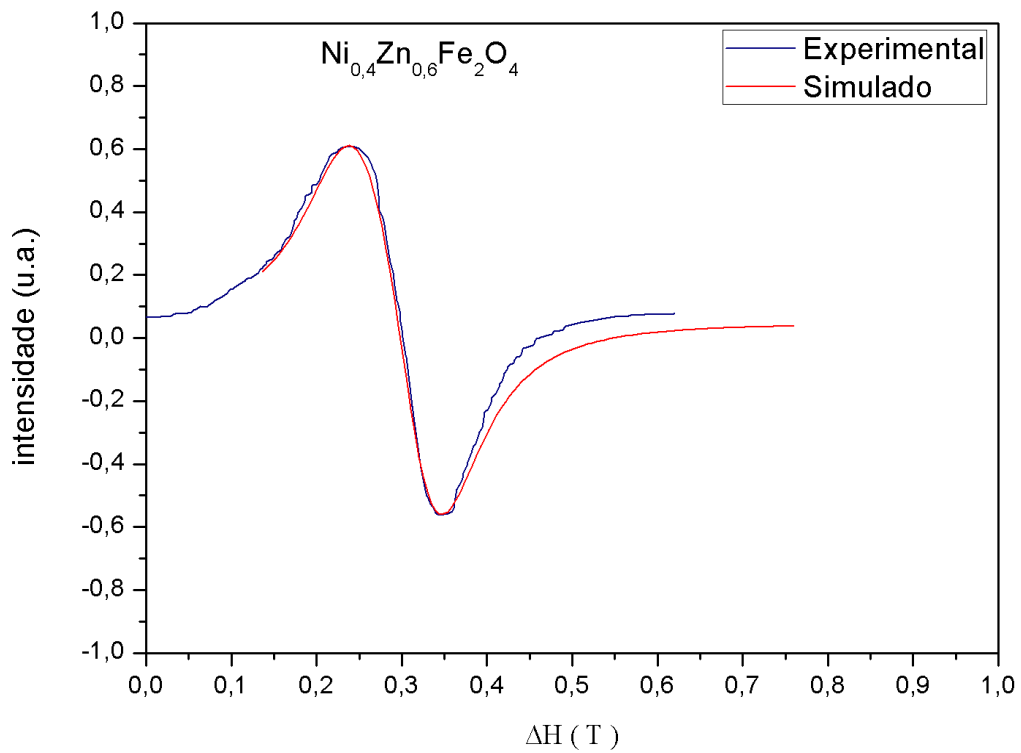


FIG. 4.22 Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

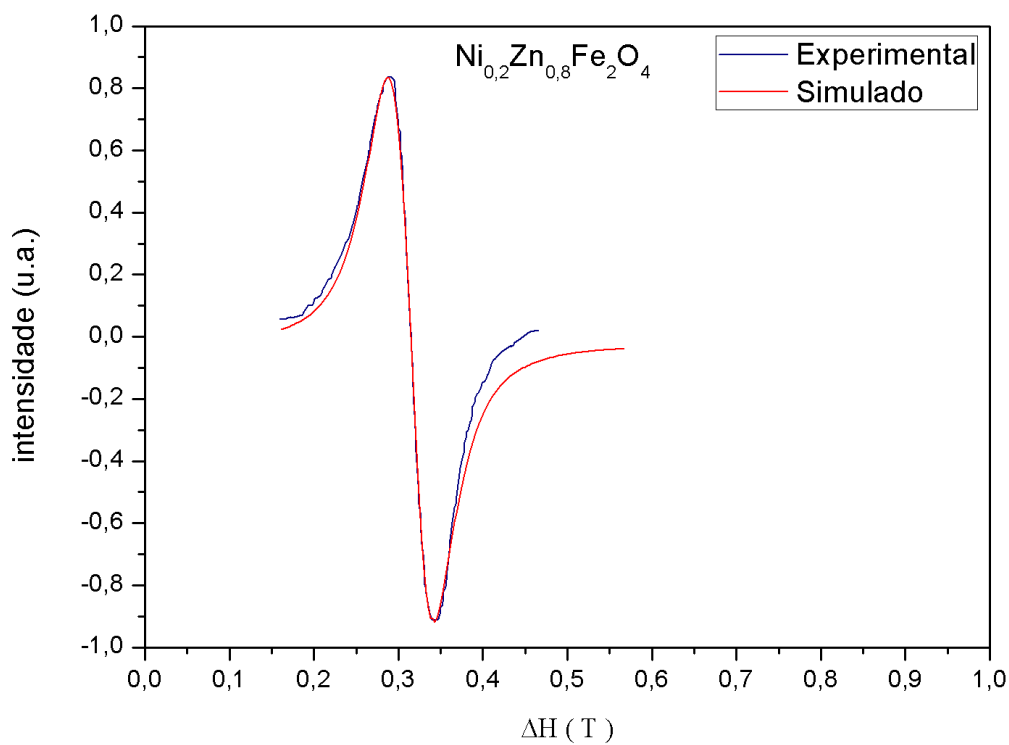


FIG. 4.23 Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

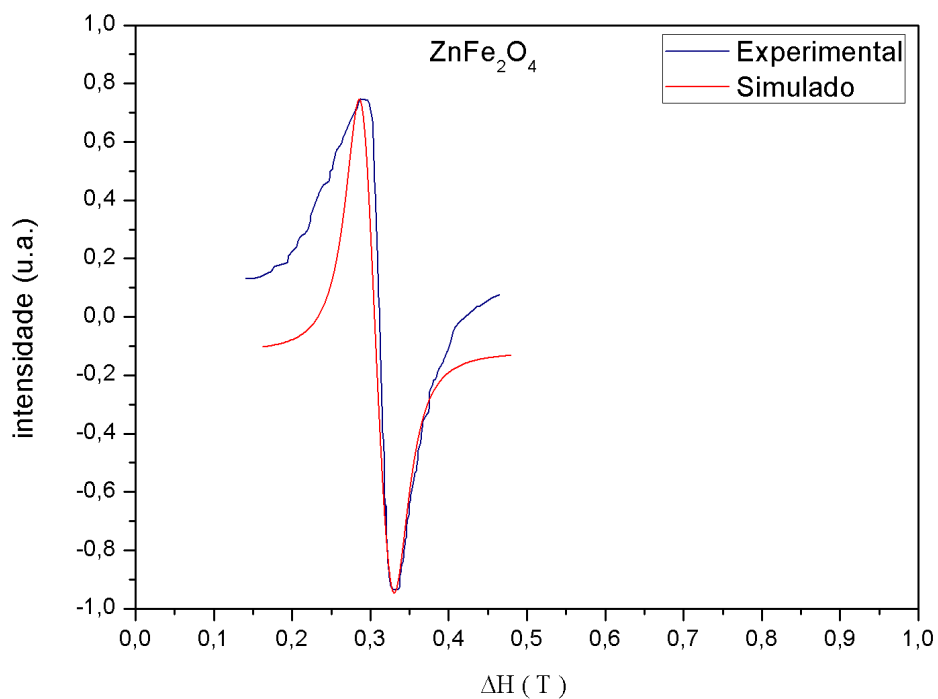


FIG. 4.24 Comparação entre os espectros experimental e simulado para uma amostra de ZnFe_2O_4 .

A FIG. 4.25 traz como o campo de anisotropia, obtido a partir da simulação, varia com a concentração de zinco. Observa-se que o valor do campo de anisotropia em módulo diminui com o aumento da concentração de zinco. O comportamento da FIG. 4.25 é esperado, pois a ferrita de níquel possui uma anisotropia negativa e o íon de zinco, como não é magnético, não contribui para a anisotropia.

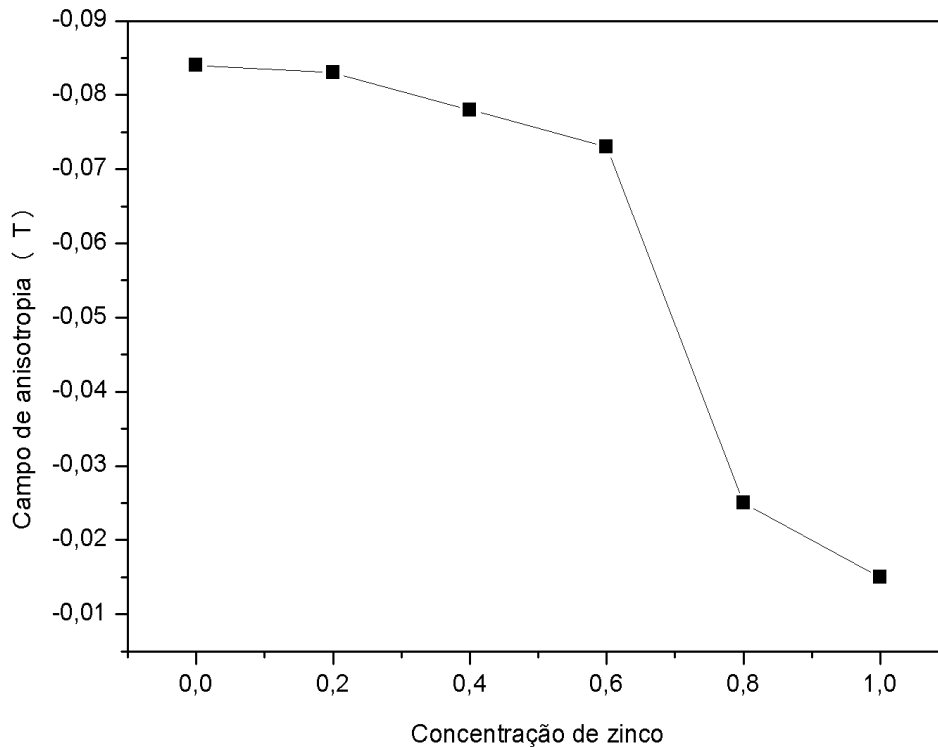


FIG. 4.25 Variação do campo de anisotropia com a concentração de zinco.

4.2.2 CÁLCULO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA

Para obter as constantes de anisotropia magnetocristalina foi feito uso da equação (3.13); porém para alcançar este objetivo, foi necessário calcular a magnetização de saturação à temperatura ambiente. Este parâmetro foi calculado a partir da magnetização de saturação a 0 K, que é possível determinar a partir da distribuição dos cátions nos sítios A e B.

As interações AB, AA, BB são todas negativas, mas a interação AB tende a ser mais forte, o que leva todos os momentos do sítio A a serem paralelos entre si e

antiparalelos aos momentos do sítio B. Segundo a literatura, o momento magnético do íon de níquel Ni^{2+} é $2\mu_B$, do Fe^{3+} é $5\mu_B$ e do zinco é 0, onde $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ (O'HANDLEY, 2000).

O valores do momento magnético líquido das amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram calculados da forma mostrada na TAB. 4.4 para o caso específico da amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

- A primeira etapa compreende a multiplicação do valor de ocupação de cada íon pelo respectivo momento magnético.
- Na segunda etapa, são somados os valores dos magnétons de Bohr referentes a cada sítio.
- Na terceira etapa é calculada a diferença entre os valores dos magnétons de Bohr dos sítios A e B, pois a interação é negativa, e assim obtém-se o valor do momento magnético líquido da célula unitária.

TAB. 4.4 Cálculo do momento magnético líquido para a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Sítio	A			B		
Distribuição	$\text{Ni}_{0,03}^{2+} \text{Zn}_{0,64}^{2+} \text{Fe}_{0,33}^{3+}$			$\text{Ni}_{0,17}^{2+} \text{Zn}_{0,16}^{2+} \text{Fe}_{1,67}^{3+}$		
Magnéton de Bohr por íon	$0,03 \times 2\mu_B$	$0,64 \times 0\mu_B$	$0,33 \times 5\mu_B$	$0,17 \times 2\mu_B$	$0,16 \times 0\mu_B$	$1,67 \times 5\mu_B$
Soma dos Magnetos de Bohr nos Sítios	$\begin{array}{c} \text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \\ - \\ \downarrow \\ 1,71\mu_B \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{Ni}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \\ + \\ \uparrow \\ 8,69\mu_B \end{array}$		
Momento magnético líquido μ_B	$8,69\mu_B - 1,71\mu_B = 6,98\mu_B$					

A magnetização de saturação a 0 K pode ser calculada através da EQ. (4.1).

$$M_s (0) = \frac{8n_B\mu_B}{a^3} \quad (4.1)$$

onde a é o parâmetro de rede, que foi calculado por difração de raios X, n_B é o momento magnético líquido e $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24}$ Am².

Substituindo o valor de n_B mostrado na TAB 4.4 e o valor do parâmetro de rede da amostra Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ que pode ser observado na TAB. 4.1, tem-se:

$$M_{s_{0,8}} (0) = \frac{8(6,98)(9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2)}{(8,42 \times 10^{-10} \text{ m})^3} = 8,67 \times 10^5 \text{ A/m}$$

A magnetização de saturação a 300 K para uma amostra de Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ foi calculada a partir da magnetização de saturação a 0 K , como mostra a EQ. (4.2).

GORTER (1954) constatou que a magnetização de saturação para NiFe₂O₄ a 300 K é 90% da magnetização de saturação a 0 K. Já MAXWELL e PICKART (1953) observaram que a magnetização de saturação para NiFe₂O₄ a 300 K é 92% da magnetização a 0 K .

Neste trabalho foi considerada a média dos valores relatados pelos dois artigos citados acima, logo tem-se que a magnetização de saturação a 300 K para NiFe₂O₄ é 91% da magnetização de saturação a 0 K .

$$M_{s_{0,8}} (300 \text{ K}) = (8,67 \times 10^5 \text{ A/m}) (0,91) = 7,89 \times 10^5 \text{ A/m} \quad (4.2)$$

A partir da equação (3.13) pode-se isolar a constante de anisotropia e então se obtém:

$$K = \frac{4\pi M_s H_a}{2} \quad (4.3)$$

onde H_a é o valor do campo de anisotropia e pode ser observado na TAB. 4.3.

Portanto, substituindo os valores para uma amostra de Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄ na equação (4.3) tem-se:

$$K_{0,8}(300 \text{ K}) = \frac{(4)(3,1415)(7,89 \times 10^5)(-0,025)}{2} = -1,239 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

A partir do raciocínio supracitado para uma amostra de $x = 0,8$, as constantes de anisotropia para as demais amostras, com $x = 0,0$, $x = 0,2$, $x = 0,4$, $x = 0,6$ e $x = 1,0$, foram determinadas. Os valores correspondentes ao momento magnético líquido, à magnetização de saturação a 0 K, à magnetização de saturação a 300 K e à constante de anisotropia a 300K podem ser observados na TAB. 4.5.

TAB. 4.5 Parâmetros utilizados para calcular a constante de anisotropia das ferritas de Ni-Zn.

X	Momento Magnético Líquido (μ_B)	Magnetização de Saturação a 0 K (A/m)	Magnetização de Saturação a 300 K (A/m)	Constante de Anisotropia a 300 K (J/m^3)
0,0	3,32	$4,24 \times 10^5$	$3,86 \times 10^5$	$-2,03 \times 10^5$
0,2	3,84	$4,87 \times 10^5$	$4,43 \times 10^5$	$-2,31 \times 10^5$
0,4	4,52	$5,69 \times 10^5$	$5,18 \times 10^5$	$-2,53 \times 10^5$
0,6	5,40	$6,73 \times 10^5$	$6,12 \times 10^5$	$-2,83 \times 10^5$
0,8	6,98	$8,67 \times 10^5$	$7,89 \times 10^5$	$-1,23 \times 10^5$
1,0	7,4	$9,12 \times 10^5$	$8,30 \times 10^5$	$-0,78 \times 10^5$

A FIG. 4.26 mostra a magnetização de saturação a 300 K em função da concentração de zinco. A curva apresenta um comportamento diferente do exibido na FIG. 2.7, com um aumento contínuo da magnetização de saturação com o aumento da concentração de zinco. Este comportamento pode ser entendido como o pequeno enfraquecimento da interação AB

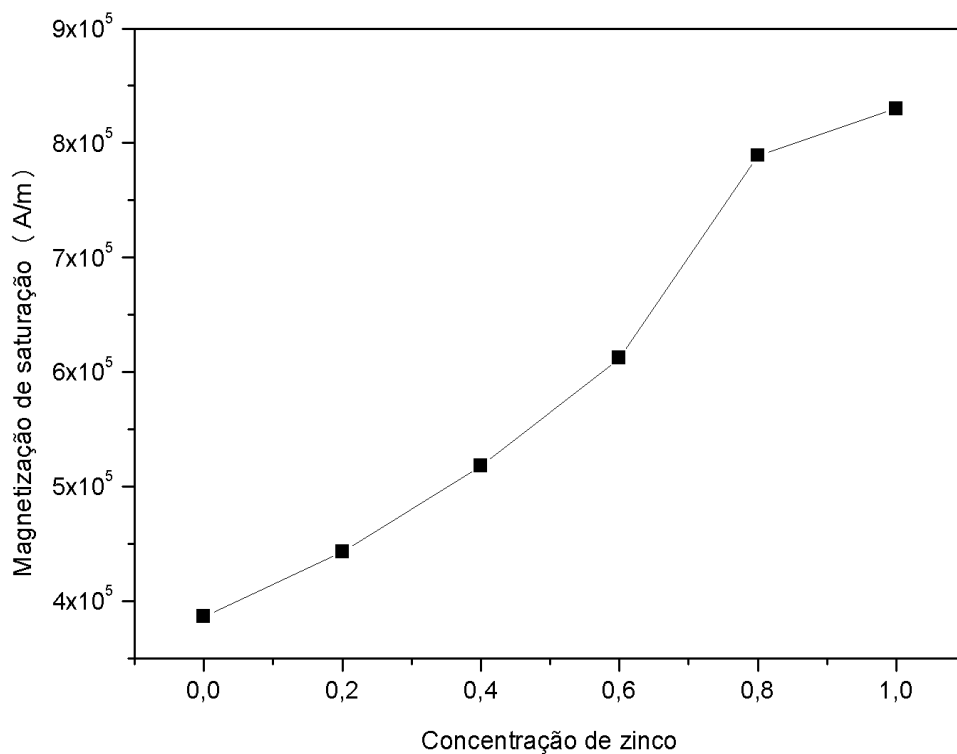


FIG. 4.26 Magnetização de saturação em função da concentração de zinco.

É sabido que a magnetização de saturação em amostras nanométricas de ferrita de zinco pode variar dentro de uma faixa considerável, dependendo do processo de fabricação. Segundo LEMINE, BOUODINA, SAJIEDDINE, AL-SAIE, SHAFI, KHATAB, AL-HILALI e HENINI (2011), o valor da magnetização de saturação da ferrita de zinco nanométrica está compreendido entre $6,36 \times 10^4$ e $4,66 \times 10^5$ A/m.

O valor da magnetização de saturação encontrado para a ferrita de zinco neste trabalho foi $8,30 \times 10^5$ A/m, e este é da ordem do maior valor do intervalo estipulado pela literatura.

4.2.3 CÁLCULO DAS CONSTANTES DE ANISOTROPIA DOS ÍONS DE FERRO E NÍQUEL NOS SÍTIOS A E B

As constantes de anisotropia magnetocristalina para os íons de níquel e ferro nos sítios A e B foram determinadas usando o método proposto por CARDOSO (2011), que se baseia na hipótese de que a constante de anisotropia total pode ser expressa através de uma combinação linear das anisotropias dos íons envolvidos.

Foi levada em consideração a fração de ocupação dos íons de níquel e ferro nos sítios A e B e despreza-se a contribuição dos íons de Zn^{2+} por se tratar de um íon não magnético.

Com base no relato anterior pode-se obter as equações mostradas a seguir, onde $K_{Ni^{2+}}^A$, $K_{Fe^{3+}}^A$, $K_{Ni^{2+}}^B$, $K_{Fe^{3+}}^B$ são as constantes de anisotropia magnetocristalina dos íons.

$$K_{0,0} = 0,22K_{Ni^{2+}}^A + 0,78K_{Fe^{3+}}^A + 0,78K_{Ni^{2+}}^B + 1,22K_{Fe^{3+}}^B = -2,03 \times 10^5 \quad (4.4)$$

$$K_{0,2} = 0,19K_{Ni^{2+}}^A + 0,70K_{Fe^{3+}}^A + 0,61K_{Ni^{2+}}^B + 1,30K_{Fe^{3+}}^B = -2,31 \times 10^5 \quad (4.5)$$

$$K_{0,4} = 0,12K_{Ni^{2+}}^A + 0,62K_{Fe^{3+}}^A + 0,48K_{Ni^{2+}}^B + 1,38K_{Fe^{3+}}^B = -2,53 \times 10^5 \quad (4.6)$$

$$K_{0,6} = 0,10K_{Ni^{2+}}^A + 0,50K_{Fe^{3+}}^A + 0,30K_{Ni^{2+}}^B + 1,50K_{Fe^{3+}}^B = -2,83 \times 10^5 \quad (4.7)$$

$$K_{0,8} = 0,03K_{Ni^{2+}}^A + 0,33K_{Fe^{3+}}^A + 0,17K_{Ni^{2+}}^B + 1,67K_{Fe^{3+}}^B = -1,23 \times 10^5 \quad (4.8)$$

$$K_{1,0} = 0,26K_{Fe^{3+}}^A + 1,74K_{Fe^{3+}}^B = -0,78 \times 10^5 \quad (4.9)$$

As constantes de anisotropia dos íons foram obtidas através de regressão múltipla linear realizada a partir das EQS. (4.4) a (4.9), Este cálculo foi efetuado com o auxílio do programa Análise de regressão Múltipla BER desenvolvido por SAMOHYL, CORVALÃO e ROCHA, em 2003, que pertencem ao departamento de engenharia de produção da Universidade Federal de Santa Catarina.

Foram obtidos os seguintes valores para as constantes:

$$K_{Ni^{2+}}^A = +3,71 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

$$K_{\text{Fe}^{3+}}^A = -1,50 \times 10^6 \text{ J/m}^3$$

$$K_{\text{Ni}^{2+}}^B = +8,93 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

$$K_{\text{Fe}^{3+}}^B = +1,47 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

As constantes de anisotropia dos íons de ferro tanto do sítio A $K_{\text{Fe}^{3+}}^A$ quanto do sítio B $K_{\text{Fe}^{3+}}^B$ possuem valores próximos aos encontrados por DE BIASI, R.S., CARDOSO, L.H.G. (2012)

Com os valores das constantes de anisotropia dos íons de níquel e ferro, foi possível calcular as constantes de anisotropia sem diluição de zinco para a ferrita de níquel, utilizando a EQ. (4.4).

Com o mesmo raciocínio foi possível calcular o valor das constantes de anisotropia para as demais composições de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ e estes valores encontram-se na TAB 4.6.

$$K_{0,0} = 0,22K_{\text{Ni}}^A + 0,78K_{\text{Fe}^{3+}}^A + 0,78K_{\text{Ni}}^B + 1,22K_{\text{Fe}^{3+}}^B$$

Substituindo os valores das constantes de anisotropia dos íons tem-se:

$$K_{0,0} = -2,12 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

De acordo com LACHEISSERIE, GIGNOUX, SCHLENKER (2005), o valor da constante de anisotropia da ferrita de níquel policristalina é $K = -0,5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, para STANDLEY (1972) o valor desta constante é $K = -0,67 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, e para CULLITY e GRAHAM (2009) $K = -0,62 \times 10^4 \text{ J/m}^3$, como mostra a TAB. 2.3.

O valor encontrado para a constante de anisotropia da ferrita de níquel é superior ao relatado na literatura supracitada, e esta discrepância pode ser relacionada ao fato de que material produzido no presente trabalho apresentar dimensões nanométricas.

A FIG. 4.27 exhibe a comparação entre os valores experimentais da anisotropia, calculados através da EQ. (4.3), e teórico, calculado a partir dos

valores das constantes de anisotropia dos íons obtidas a partir da regressão múltipla, sem adição de zinco como descrito acima para a ferrita de níquel.

TAB 4.6 Constantes de anisotropia sem diluição de zinco

X	Constante de anisotropia a 300 K (J/m ³)
0,0	-2,12 x 10 ⁵
0,2	-2,43 x 10 ⁵
0,4	-2,53 x 10 ⁵
0,6	-2,24 x 10 ⁵
0,8	-8,65 x 10 ⁴
1,0	-1,34 x 10 ⁵

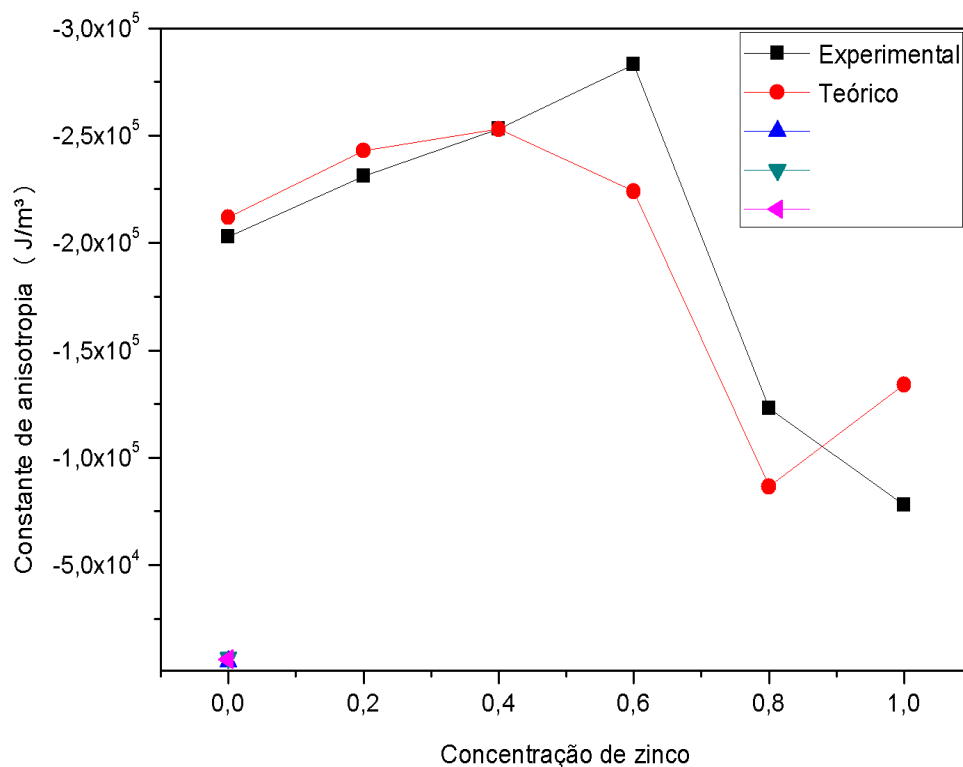


FIG. 4.27 Comparação entre as constantes de anisotropia experimentais e teóricas para ferritas mistas de níquel e zinco. O triângulo azul, a estrela e o triângulo rosa mostram os valores relatados por LACHEISSERIE, GIGNOUX, SCHLENKER (2005), STANDLEY (1972) e CULLITY e GRAHAM (2009) respectivamente, para a ferrita de níquel.

5 CONCLUSÕES

Nanopartículas de ferritas mistas de níquel e zinco ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) onde a concentração de zinco (x) possui os valores 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 foram produzidas pelo método sol-gel/combustão a partir dos nitratos de níquel, zinco, e ferro. As amostras foram caracterizadas como fabricadas.

Através da difração de raios X confirmou-se a formação da fase desejada em forma pura, com exceção da ferrita de níquel. Foi observado que todas as amostras apresentaram tamanho médio de cristalito de dimensões nanométricas e para a fase ferrita este valor ficou abaixo de 25 nm.

A distribuição catiônica das ferritas foi determinada por difração de raios X e os resultados obtidos mostram que há uma migração de íons de ferro do sítio A para o sítio B com o aumento da concentração de zinco, o que resulta em um aumento da constante de rede com a concentração de zinco.

As medidas de ressonância magnética mostram que a largura pico-a-pico diminui com o aumento da concentração de zinco, o que é atribuído a uma redução do campo de anisotropia do material com o aumento da concentração de zinco.

Os valores da magnetização de saturação foram estimados e pode-se perceber que há um aumento contínuo da magnetização de saturação com o aumento da concentração de zinco. Este comportamento pode ser entendido como o pouco enfraquecimento da interação AB.

Foram calculadas as constantes de anisotropia individuais dos íons magnéticos de níquel e ferro nos sítios tetraédricos e octaédrico, que serviram para estimar a constante de anisotropia da ferrita de níquel e este valor é maior que os valores medidos por outros pesquisadores para a ferrita de níquel não nanométrica.

6 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Para que haja prosseguimento da pesquisa realizada neste trabalho, pode ser feita a variação da concentração de zinco em passos de 0,1 a fim de investigar com maior precisão o comportamento da magnetização de saturação da ferrita mista.

Outra sugestão é a variação dos métodos de caracterização como a utilização da microscopia eletrônica para verificar porosidade e morfologia das partículas, além da medição do tamanho de partícula e da distribuição de tamanhos dos cristalitos, VSM para medir a magnetização e poder comparar com o calculado realizado neste trabalho, infravermelho que pode ajudar a entender as transformações químicas que ocorrem durante a reação.

Os métodos utilizados neste projeto podem ser usados para estudar a influência da introdução de um segundo íon magnético, como o Co^{2+} , na magnetização e na anisotropia da ferrita de níquel.

Por último poder-se-ia utilizar o novo método de produção de nanopartículas de ferrita proposto por PRIYADHARSINI, PRADEEP, RAO e CHANDRASEKARAN (2009), onde não há a diluição dos nitratos em água, e comparar os resultados do tamanho médio de cristalito obtido através desta nova técnica com os alcançados neste trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN Y., CHOI E. J., KIM S., OK H. N. Magnetization and Mossbauer Study of Cobalt Ferrite Particles From Nanophase Cobalt Iron Carbonate **Materials Letters**, v. 50, 2001, p. 47–52.
- ANDERSON P. W., Antiferromagnetism. Theory Of Superexchange Interaction, **Physical Review**, vol. 79, nº 2, 1950, p. 350-356,.
- BHATTACHARJEE K., GHOSH C. K., MITRA M. K., DAS G. C., MUKHERJEE S., CHATTOPADHYAY K. K Novel Synthesis Of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 < X < 1$) Nanoparticles And Their Dielectric Properties, **Journal Of Nanoparticles Research**, v. 13, nº 2, 2011, p. 739-750.
- BLUNDELL S., **Magnetism in Condensed Matter**, Oxford university press inc, 237 p., 2001.
- CAGLIOTI G., PAOLETTI A. e RICCI F.P., Choice of Collimator for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction, **Nucl. Instrum. Methods** v. 3, 1958, p. 223-228.
- CARDOSO L. H. G., **Nanopartículas Magnéticas De Ferritas Mistas De Cobalto e Zinco** Tese de Doutorado, IME, 2011.
- CHEARY R. W., COELHO A. A., CLINE J. P., Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers, **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 109, nº 1, 2004, p. 1 – 25.
- COELHO A., Technical Reference TOPAS ACADEMIC - VERSÃO 4.1, **BRUKER**, 131 p., 2007.
- COELHO A., Users Manual TOPAS ACADEMIC - VERSÃO 4.1, **BRUKER**, 36 p., 2007.
- CULLITY B. D. e GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.
- DE BIASI, R.S., CARDOSO, L.H.G. A simple model for the magnetocrystalline anisotropy in mixed ferrite nanoparticles **Physica B**, v. 407, 2012, p. 3893–3896
- GUIMARÃES A. P., **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**, Edusp, 360 p, 2009, -(I)

- GUIMARÃES A. P, **Principles of Nanomagnetism Nanoscience and Tecnology**, Springer, 221 p., 2009, – (II)
- GORTER E. W., Saturation Magnetization And Crystal Chemistry Of Ferrimagnetic Oxides, **Thesis, University Of Leyden**, 1954. Reprinted in **Philips Rs. Rev.**, vol.9, p. 295-320, 321-365, 403-443, 1954.
- HUANG Y., TANG Y., WANG J. e CHEN Q. Synthesis Of $MgFe_2O_4$ Nanocrystallites Under Mild Conditions, **Materials Chemistry And Physics**, v. 97, 2006, p. 394-397.
- KAMBALE R. C., ADHATE N. R., CHOUGULE B. K., KOLEKAR Y. D. Magnetic And Dielectric Properties Of Mixed Spinel Ni-Zn Ferrites Synthesized By Citrate–Nitrate Combustion Method, **Journal of Alloys and Compounds**, n^o 491, 2010, p. 372–377.
- KAVAS H., KASAPOĞLU N., BAYKAL A., KÖSEOĞLU Y. Characterization Of $NiFe_2O_4$ Nanoparticles Synthesized By Various Methods, **Chemical Papers**, v. 63,n. 4, 2009, p. 450–455.
- KITTEL C., **Introduction to Solid State Physics**, 7th edition, John Wiley & Sons, inc, 446 p., 1996.
- LACHEISSERIE E. T., GIGNOUX D., SCHLENKER M., **Magnetism, Materials e Applications**, Springer, 517 p., 2005.
- LEMINE, O. M., BOUOUDINA, M., SAJIEDDINE, M., AL-SAIE,A. M., SHAFI, M. KHATAB, A. AL-HILALI, M. e HENINI, M. Synthesis, Structural , Magnetic And Opitical Properties Of Nanocristalline $ZnFe_2O_4$ **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n^o 10, 2011, p 1989-1994.
- MAAZ K., KARIM S, MUMTAZ A, HASANAIN S. K., LIU J., DUAN J.L., Synthesis And Magnetic Characterization Of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared By Co-Precipitation Route, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n^o 321, 2009, p. 1838–1842.
- MAXWELL L. R. e PICKART, S. J., Magnetization In Nickel Ferrite Aluminates And Nickel Ferrite-Gallates, **Physical Review**, v. 92, 1953, p. 1120.
- MOHIT K., ROUT S. K., PARIDA S., SINGH G. P., SHARMA S. K., PRADHAN S. K., KIM I. W., Structural, Optical And Dielectric Studies Of $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ Prepared By Auto Combustion Route, **Physica B**, n^o407, 2012, p. 935 – 942.

- MOZAFFARI M., ABOOALIZADEH Z., AMIGHIAN J. Investigation Of Magnetic Properties Of Al Substituted Nickel Ferrite Nanopowders, Synthesized By The Sol–Gel Method **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.323, 2011, p. 2997–3000.
- NANDAPURE A. I., KONDAWAR S. B, SAWADH P. S., NANDAPURE B. I. Effect of Zinc Substitution On Magnetic And Electrical Properties Of Nanocrystalline Nickel Ferrite Synthesized By Refluxing Method **Physica B**, v. 407, 2012, p. 104 – 1107.
- NASERI M. G., SAION E. B., AHANGAR H. A., HASHIM M., SHAARI A. H., Simple Preparation And Characterization Of Nickel Ferrite Nanocrystals By A Thermal Treatment Method, **Powder Technology**, nº 212, 2011, p. 80 – 88.
- NASIR S., ASGHAR G., MALIK M. A., ANIS-UR-REHMAN M., Structural, Dielectric And Electrical Properties Of Zinc Doped Nickel Nanoferrites Prepared By Simplified Sol–Gel Method, **Journal Of Sol-Gel Science And Technology**, v 59, nº 1, 2011, p. 111 - 116.
- O'HANDLEY R. C., **Modern Magnetic Materials Principles and Applications**, John wiley e sons inc, 740 p., 2000.
- PRIYADHARSINI P., PRADEEP A., CHANDRASEKARAN G. Novel Combustion Route Of Synthesis And Characterization Of Nanocrystalline Mixed Ferrites Of Ni-Zn, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, nº 321, 2009, p. 1898 – 1903.
- PRIYADHARSINI P., PRADEEP A., RÃO P. S., CHANDRASEKARAN G. Structural, Spectroscopic And Magnetic Study Of Nanocrystalline Ni-Zn Ferrites **Materials Chemistry and Physics**, nº 116, 2009, p. 207 – 213.
- RANI R., SHARMA S. K., PIROTA K. R., KNOBEL M., THAKUR S., SINGH M., Effect Of Zinc Concentration On The Magnetic Properties Of Cobalt–Zinc Nanoferrite, **Ceramics International**, nº 38, 2012, p. 2389 – 2394.
- SAMOHYL R. W., CORVALÃO E. D. e ROCHA R. **Aplicativo de Regressão Múltipla BER**. Software. Universidade Federal de Santa Catarina. 2003. Disponível em: <http://www.qualimetria.ufsc.br/ber.htm>. Acessado em: 14/05/2012.
- SIVAKUMAR P., RAMESH R., RAMANAND A., PONNUSAMY S., MUTHAMIZHCHELVAN C., Synthesis And Characterization Of Nickel Ferrite

Magnetic Nanoparticles, **Materials Research Bulletin**, nº 46, 2011, p. 2208 – 2211.

STANDLEY K. J., **Oxide Magnetic Materials**, 2º edição, Clarendon Press, 1972.

VERMA S., JOY P. O., KURIANC S., Structural Magnetic And Mossbauer Spectral Studies Of Nanocrystalline Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Ferrite Powders, **Journal of Alloys and Compounds**, nº 509, 2011, p. 8999– 9004.

YEARY L. W., MOON J., RAWN C. J., LOVE L. J., RONDINONE A. J., THOMPSON J. R., CHAKOUMAKOS B. C., PHELPS T. J., Magnetic properties of bio-synthesized zinc ferrite nanoparticles, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, nº 323, 2011, p. 3043 – 3048.

YOUNG R .A.,**The Rietveld Method** Oxford University Press, il., 309 p., 1995.

8 APÊNDICES

O arquivo mostrado a seguir corresponde ao arquivo out gerado a partir dos ajustes efetuados no software TOPAS a fim de obter os difratogramas. Este arquivo é um exemplo do ajuste usado para a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

```
r_exp 7.755 r_exp_dash 9.625 r_wp 10.325 r_wp_dash 12.815 r_p 8.115 r_p_dash
10.295 weighted_Durbin_Watson 1.191 gof 1.331
iters 100000
xdd "C:\Users\Valeria\Desktop\Daniele\ni0,2zn0,8fe2o4 com nova metodologia\
6.pro\ Ni0.2 Zn0.8Fe2O4 Daniele .raw"
    r_exp 7.755 r_exp_dash 9.625 r_wp 10.325 r_wp_dash 12.815 r_p 8.115
r_p_dash 10.295 weighted_Durbin_Watson 1.191 gof 1.331
    bkg @ 31.9585419` 27.3677028` -9.52246938` 8.10667237` 1.8248827`
2.55252908` 2.40178057`
    One_on_X(@, 3165.46450`)
    Zero_Error(@, 0.02189`)
    LP_Factor( 26.36)
    Rp 240
    Rs 240
    Slit_Width( 0.33)
    Divergence( 0.5)
    lam
        ymin_on_ymax 0.0001
    la 0.0159 lo 1.534753 lh 3.6854
    la 0.5791 lo 1.540596 lh 0.437
    la 0.0762 lo 1.541058 lh 0.6
    la 0.2417 lo 1.54441 lh 0.52
    la 0.0871 lo 1.544721 lh 0.62
    str
    CS_L(@, 10.35585`)
    r_bragg 2.52949991
    phase_name "Ni0.2Zn0.8Fe2O4"
```

```

MVW( 2624.751, 597.585983, 100.000`)
scale @ 2.01494087e-005`
space_group Fd-3mS
Phase_LAC_1_on_cm( 1338.60783)
Phase_Density_g_on_cm3( 7.29352)
Cubic( 8.423)
site Zn1 num_posns 8 x 0 y 0 z 0 occ Zn+2 @0.64 `_LIMIT_0.64 min =0.603;
max =0.737 beq 0
site Ni1 num_posns 8 x 0 y 0 z 0 occ Ni+2 @0.03 `_LIMIT_0.03 min =0.029; max
=0.05 beq 0
site Fe1 num_posns 8 x 0 y 0 z 0 occ Fe+3 @0.33 `_LIMIT_0.737 min =0.2; max
=0.4 beq 0
site Zn2 num_posns 16 x 0.625 y 0.625 z 0.625 occ Zn+2 @0.16 `_LIMIT_0.16
min =0.12; max =0.17 beq 0
site Ni2 num_posns 16 x 0.625 y 0.625 z 0.625 occ Ni+2 @0.17 `_LIMIT_0.17
min =0.12; max =0.17 beq 0
site Fe2 num_posns 16 x 0.625 y 0.625 z 0.625 occ Fe+3 @1.67 `_LIMIT_1.67
min =1.5; max =1.7 beq 0
site O1 num_posns 32 x @0.372 y @0.372 z @0.372 occ O-2 1 beq 0
PO_Spherical_Harmonics(sh_4fd750fa_0, 8 load sh_Cij_prm {
k00 !sh_4fd750fa_0_c00 1.00000
k41 sh_4fd750fa_0_c41 0.37571`
k61 sh_4fd750fa_0_c61 -0.24752`
k81 sh_4fd750fa_0_c81 0.06383`
} )

```

O programa que segue corresponde ao arquivo .PPS que foi utilizado no software FORTRAN 77 para a simulação dos espectros de ressonância ferromagnética. Este arquivo é um exemplo do ajuste que foi utilizado para a amostra $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde o primeiro valor em negrito é o campo de anisotropia e o segundo corresponde a 5/3 da largura de linha intrínseca

Nome da amostra:

$\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Tipo de função:

THE CONVOLUTION FUNCTION USED HERE IS LORENTZIAN

Parâmetro de ajuste

JBNKNAME01

2.10002.10002.1000+**0830**.000000.0000000.000000.009.5200E0900.0000E0000
.0000E00
0012800128+.00000E+0.00000E+011+1+1010101
3.0000000001.**2094**.000000.0000000.0000
070200-01
0.12000E020.50000E012

Fluxograma referente ao programa de regressão múltipla.

