

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

RAYANNE DEZIO DE SOUZA LOPES

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

**Rio de Janeiro
2013**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RAYANNE DEZIO DE SOUZA LOPES

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

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso 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

2013

C2013

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, microfilmар 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 Lopes, Rayanne Dezio de Souza
L864n Nanopartículas de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ sintetizadas pelo método sol-gel/combustão/ Rayanne Dezio de Souza Lopes; orientada por Ronaldo Sergio de Biasi - Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2013.

64 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2013.

1. Ciências dos Materiais – teses e dissertações. 2. Anisotropia Magnetocristalina. 3. Nanotecnologia. I. Biasi, Ronaldo Sergio de. II. Título III. Instituto Militar de Engenharia.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RAYANNE DEZIO DE SOUZA LOPES

NANOPARTÍCULAS DE $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE SOL-GEL/COMBUSTÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso 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.

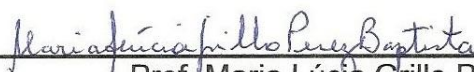
Aprovada em 19 de dezembro de 2013 pela seguinte Banca Examinadora:



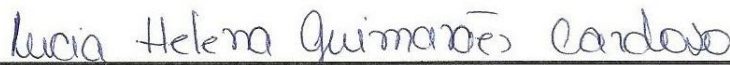
Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D. do IME – Presidente



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



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



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

Rio de Janeiro

2013

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me proporcionado a oportunidade de vivenciar esta experiência única, dando-me força, equilíbrio e coragem para superar as dificuldades e alcançar meus objetivos.

Agradeço aos meus pais, Raimundo e Ivanira, pelo empenho, carinho e conselhos de sempre que, de longe ou de perto, contribuíram para que eu conseguisse atingir uma das mais importantes metas da minha vida. Por tudo o que fizeram por mim, pai e mãe, obrigada.

Ao meu esposo, Franklin, agradeço pelo afeto, dedicação e apoio que me deram forças para transpor as dificuldades que se fizeram presentes ao longo desta jornada. Juntos, vencemos e venceremos muitos desafios.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi, pelos ensinamentos, amizade, paciência, confiança e incentivo que contribuíram demasiadamente para meu crescimento científico e tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. André Ben-Hur da Silva Figueiredo, agradeço pela amizade, dicas e apoio no desenvolvimento da parte experimental desta pesquisa, tanto pela assistência com o conhecimento dos métodos de síntese na época da elaboração da minha proposta de dissertação quanto pela ajuda imprescindível na obtenção do espectro de ressonância da ferrita de cobalto.

Agradeço também à Prof. Dra. Maria Lúcia Grillo Perez Baptista pelos conselhos, estímulos e ensinamentos desde minha graduação, quando foi minha orientadora de iniciação científica e, também, de monografia.

Agradeço às minhas primas, Daíse e Denise, por sempre me incentivarem a prosseguir lutando pelos meus objetivos.

Agradeço à minha amiga e companheira de laboratório Daniele e, também, ao seu esposo, Anderson, pelas valiosas trocas de ideias em nossos saudosos “cafés”, pela amizade, companhia nos dias de produção de amostras e ainda pela ajuda com os softwares.

Também quero agradecer aos funcionários do Laboratório de Difração de Raios X e Cristalografia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pela obtenção de todos os difratogramas.

Aos professores que compõem o corpo docente do curso de pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, fica meu agradecimento pela imensa contribuição para minha formação acadêmica.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro e a todos que estiveram envolvidos direta ou indiretamente na realização deste trabalho, cujo apoio e interesse foram indispensáveis para a conclusão do mesmo.

“Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro de gigantes.”

ISAAC NEWTON

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	13
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 PROPRIEDADES DAS FERRITAS CÚBICAS	20
2.1 Estrutura Cristalina	20
2.2 Anisotropia Magnética	23
2.3 A Ferrita de Níquel	26
2.4 A Ferrita de Cobalto	27
2.5 A Ferrita Mista de Níquel e Cobalto	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Fabricação de Nanopartículas de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$	32
3.2 Caracterização das Nanopartículas	34
3.2.1 Medidas de Difração de Raios X	34
3.2.2 Medidas de Ressonância Magnética	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Difração de Raios X	42
4.1.1 Fase Ferrita	42
4.1.2 Tamanho Médio dos Cristalitos	43
4.1.3 Parâmetro de Rede	44
4.2 Ressonância Magnética	48
4.2.1 Campo de Anisotropia	48

4.2.2	Cálculo das Constantes de Anisotropia	56
4.2.3	Constante de Anisotropia dos Íons nos Sítios A e B	57
5	CONCLUSÕES	60
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	(a) Sítio tetraédrico; (b) sítio octaédrico (CULLITY e GRAHAM, 2009) ..20
FIG. 2.2	(a) Célula unitária da estrutura espinélio dividida em oito unidades; (b) estrutura ampliada de dois cubos inferiores que compõem a célula unitária da estrutura espinélio (CULLITY e GRAHAM, 2009) 21
FIG. 2.3	Esquema dos orbitais d e p em uma interação de supertroca antiferromagnética (O'HANDLEY, 2000) 24
FIG. 3.1	Esquema da combinação das soluções precursoras dos nitratos de cobalto, níquel, ferro e do ácido cítrico para a obtenção da solução homogênea33
FIG. 3.2	Etapas para a produção das nanopartículas 34
FIG. 3.3	Geometria da condição de Bragg 35
FIG. 3.4	Spin executando uma precessão em um campo magnético 38
FIG. 3.5	Espectrômetro de ressonância magnética eletrônica 39
FIG. 4.1	Comparação dos difratogramas de amostras de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ 42
FIG. 4.2	Parâmetros de rede para cada pico de difração de $NiFe_2O_4$ 44
FIG. 4.3	Parâmetros de rede para cada pico de difração de $Ni_{0,8}Co_{0,2}Fe_2O_4$ 45
FIG. 4.4	Parâmetros de rede para cada pico de difração de $Ni_{0,6}Co_{0,4}Fe_2O_4$ 45
FIG. 4.5	Parâmetros de rede para cada pico de difração de $Ni_{0,4}Co_{0,6}Fe_2O_4$ 46

FIG. 4.6	Parâmetros de rede para cada pico de difração de $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	46
FIG. 4.7	Parâmetros de rede para cada pico de difração de CoFe_2O_4	47
FIG. 4.8	Variação do parâmetro de rede com a concentração de cobalto	47
FIG. 4.9	Espectro de ressonância magnética da amostra de NiFe_2O_4	49
FIG. 4.10	Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	49
FIG. 4.11	Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	50
FIG. 4.12	Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	50
FIG. 4.13	Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	51
FIG. 4.14	Espectro de ressonância magnética da amostra de CoFe_2O_4	51
FIG. 4.15	Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de NiFe_2O_4	52
FIG. 4.16	Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	52
FIG. 4.17	Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	53
FIG. 4.18	Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	53
FIG. 4.19	Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	54

FIG. 4.20 Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de CoFe_2O_4 54

FIG. 4.21 Variação do campo de anisotropia com a concentração de cobalto nas amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 55

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Parâmetros de rede de algumas ferritas simples (GOLDMAN, 2006) ...	22
TAB. 2.2	Raios de alguns íons metálicos divalentes usados em ferritas cúbicas (GOLDMAN, 2006)	23
TAB. 2.3	Energia de anisotropia magnetocristalina para algumas direções de uma estrutura cúbica	26
TAB.2.4	Esquema da distribuição dos íons Ni^{2+} e Fe^{3+} em $NiFe_2O_4$	27
TAB. 2.5	Esquema da distribuição dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} na estrutura espinélio inverso da ferrita de cobalto macroscópica	28
TAB. 4.1	Tamanho médio dos cristalitos das amostras de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$	43
TAB. 4.2	Parâmetro de rede das amostras de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$	48
TAB. 4.3	Parâmetros da simulação dos espectros de ressonância magnética das amostras de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$	55
TAB. 4.4	Parâmetros usados nos cálculos da constante de anisotropia de amostras de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

DRX	-	Difração de raios X
MET	-	Microscopia eletrônica de transmissão
VSM	-	Magnetometria de amostra vibrante
EDX	-	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
RME	-	Ressonância magnética eletrônica
SAED	-	Difração eletrônica de área selecionada

SÍMBOLOS

M^{2+}	-	Íon metálico divalente
x	-	Concentração de cobalto
K_0, K_1, K_2	-	Constantes de anisotropia magnetocristalina
$[u\ v\ w]$	-	Direção cristalina
λ	-	Comprimento de onda
d	-	Distância interplanar
θ	-	Ângulo de difração
n	-	Ordem de difração
B	-	Largura à meia altura de picos de difração
t	-	Diâmetro médio dos cristalitos
a	-	Parâmetro de rede
$f(\theta)$	-	Relação de Nelson e Riley
h, k, l	-	Índices de Miller
τ	-	Torque
μ	-	Momento magnético
H	-	Campo magnético
g	-	Fator de desdobramento espectroscópico
S	-	Spin

β	-	Magnéton de Bohr
ω_0	-	Frequência de Larmor
γ	-	Fator giromagnético
h	-	Constante de Planck
ν	-	Frequência de micro-ondas
$H(\theta, \phi)$	-	Condição de ressonância
H_a	-	Campo de anisotropia
M_s	-	Magnetização de saturação
E_K	-	Energia de anisotropia magnetocristalina

RESUMO

A produção, caracterização e aplicação das nanopartículas têm ganhado destaque ao longo dos anos devido ao imenso campo de potencialidades apresentado pelas mesmas nas áreas ambiental, eletrônica e biomédica. Nesse contexto, a presença de propriedades especiais relacionadas aos processos de fabricação torna as nanopartículas um campo fértil de pesquisa para aplicações tecnológicas.

Neste trabalho foram produzidas nanopartículas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método sol-gel/combustão com o objetivo de estudar as propriedades dessas ferritas mistas a partir de medidas de difração de raios X e ressonância magnética eletrônica. Os difratogramas de raios X foram usados para confirmar a formação da fase ferrita, determinar o parâmetro de rede e estimar o tamanho médio dos cristalitos, enquanto os espectros de ressonância magnética foram usados para estudar a variação da anisotropia magnetocristalina com a concentração relativa dos íons de níquel e cobalto e determinar a contribuição dos diferentes cátions para a anisotropia magnetocristalina.

ABSTRACT

Over the years, the production, characterization and application of nanoparticles have gained prominence due to the immense field of potential presented in the environmental, electronics and biomedical fields. In this context, the special properties related to manufacturing processes make nanoparticles a fertile field for technological applications.

In this work, nanoparticles of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ were produced by the sol-gel/combustion method with the aim of studying the physical properties of these mixed ferrites by X-ray diffraction and electron magnetic resonance. The X-ray diffractograms were used to confirm the formation of the ferrite phase, to determine the lattice parameter and to estimate of the average crystallite size, while magnetic resonance spectra were used to study the dependence of the magnetocrystalline anisotropy on the relative concentration of nickel and cobalt ions and to determine the contribution of the different cations to the magnetocrystalline anisotropy.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

O número de estudos referentes às nanopartículas magnéticas para diversos tipos de aplicação tornou-se bastante significativo nos últimos anos. Avanços nas técnicas de síntese e caracterização, associados à descoberta de propriedades incomuns, fomentaram a popularidade dessas partículas com dimensões entre 1 e 100 nanômetros frente aos interesses tecnológicos, unindo as descobertas da nanociência aos avanços da nanotecnologia.

O promissor potencial de aplicação das nanopartículas magnéticas em variados campos de pesquisa deve-se, principalmente, ao superparamagnetismo, fenômeno caracterizado por ausência de coercividade, elevados valores de magnetização e baixos campos de saturação (BLANCO-GUTIÉRREZ, GALLASTEGUI, BONVILLE, TORRALVO-FERNANDÉZ, SÁEZ-PUCHE, 2012).

São muitas as aplicações que as nanopartículas magnéticas podem assumir. Na área ambiental, por exemplo, a funcionalização de nanopartículas magnéticas como agentes de separação e remoção de metais pesados em águas contaminadas, desponta como excelente método de purificação. Neste sistema, modificações químicas realizadas na superfície das partículas garantem a adesão dos poluentes à mesma, com remoção habilitada por aplicação de campo magnético externo (NGOMSIK, BEE, DRAYE, COTE, CABUIL, 2005).

Além disso, no campo da medicina, a elaboração de sistemas de vetorização de fármacos é uma das aplicações promissoras das nanopartículas magnéticas em terapias contra o câncer. Tendo em vista a agressividade e a não especificidade de grande parte das terapias existentes, a intenção da técnica com carreadores magnéticos é acoplar medicamentos terapêuticos a nanopartículas magnéticas e promover, por meio de um campo magnético externo, um endereçamento específico do fármaco até as células tumorais, com liberação pontual de medicamento

influenciada por alterações fisiológicas, como mudanças de pH ou de temperatura (PANKHURST, CONNOLLY, JONES, DOBSON, 2003).

1.2 ESCOLHA DO TEMA

As nanopartículas de ferrita possuem propriedades magnéticas sensíveis à composição química e à microestrutura (HANKARE, SANADI, GARADKAR, PATIL, MULLA, 2013). Neste sentido, a compreensão da relação fundamental entre as propriedades magnéticas e os fatores que as influenciam é de grande relevância frente às funcionalidades dirigidas a esta classe de partículas.

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) tem sido amplamente estudada por apresentar excelente estabilidade química, boas propriedades eletromagnéticas, elevada dureza mecânica e moderada saturação de magnetização (NASERI, SAION, AHANGAR, HASHIM, SHAARI, 2011). A partir daí, a compreensão dos efeitos causados pela inserção de íons de cobalto na estrutura da ferrita de níquel, torna-se viável e interessante para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações tecnológicas distintas.

1.3 OBJETIVO DA PESQUISA

O trabalho teve por objetivo produzir nanopartículas da ferrita mista $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ por meio do método sol-gel/combustão e estudar as propriedades de tais partículas através das técnicas de difração de raios X e ressonância magnética a fim de estimar o tamanho médio dos cristalitos e estudar a variação da anisotropia magnetocristalina das nanopartículas com a concentração relativa de níquel e cobalto.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No próximo capítulo, serão discutidas a estrutura e as propriedades magnéticas de nanopartículas de ferrita, com destaque para as ferritas de níquel e cobalto, ficando para o terceiro capítulo a descrição da produção e análise das nanopartículas. No quarto capítulo, são apresentados e discutidos os resultados experimentais. As conclusões do estudo são apresentadas no capítulo cinco, enquanto sugestões para trabalhos futuros são propostas no capítulo seis.

2 PROPRIEDADES DAS FERRITAS CÚBICAS

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

As ferritas são óxidos de ferro representados pela fórmula $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ (onde M simboliza um íon metálico divalente) com estrutura cristalina dos tipos cúbica ou hexagonal.

As ferritas cúbicas, que são o foco deste trabalho, apresentam uma estrutura semelhante à do mineral espinélio ($Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4^{2-}$), com íons de oxigênio empacotados em um arranjo cúbico de faces centradas dotado de interstícios capazes de abrigar íons metálicos divalentes e trivalentes do composto. Os interstícios formados entre os íons O^{2-} da estrutura podem ser de dois tipos: um classificado como sítio A, ou sítio tetraédrico, por conter simetria tetraédrica com quatro íons O^{2-} vizinhos e o outro, como sítio B ou sítio octaédrico, por estar localizado entre seis íons O^{2-} que compõem os vértices de um octaedro, conforme FIG. 2.1.

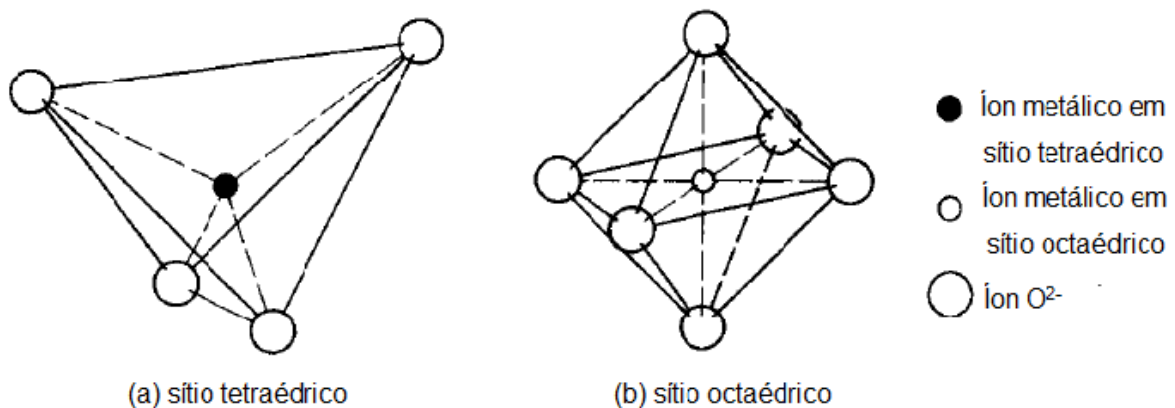


FIG. 2.1 (a) Sítio tetraédrico; (b) sítio octaédrico (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Uma célula unitária de ferrita cúbica contém oito unidades da fórmula química $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, como ilustra a FIG. 2.2 (a), com 32 íons de oxigênio, 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos, dos quais apenas 8 do tipo tetraédrico e 16 do tipo octaédrico são ocupados (GOLDMAN, 2006). A distribuição catiônica dos íons metálicos nos sítios da estrutura é representada por $(M_{1-x}Fe_x)_A[M_xFe_{2-x}]_B O_4$, onde os parênteses simbolizam os sítios A, os colchetes, os sítios B e x é o parâmetro de inversão.

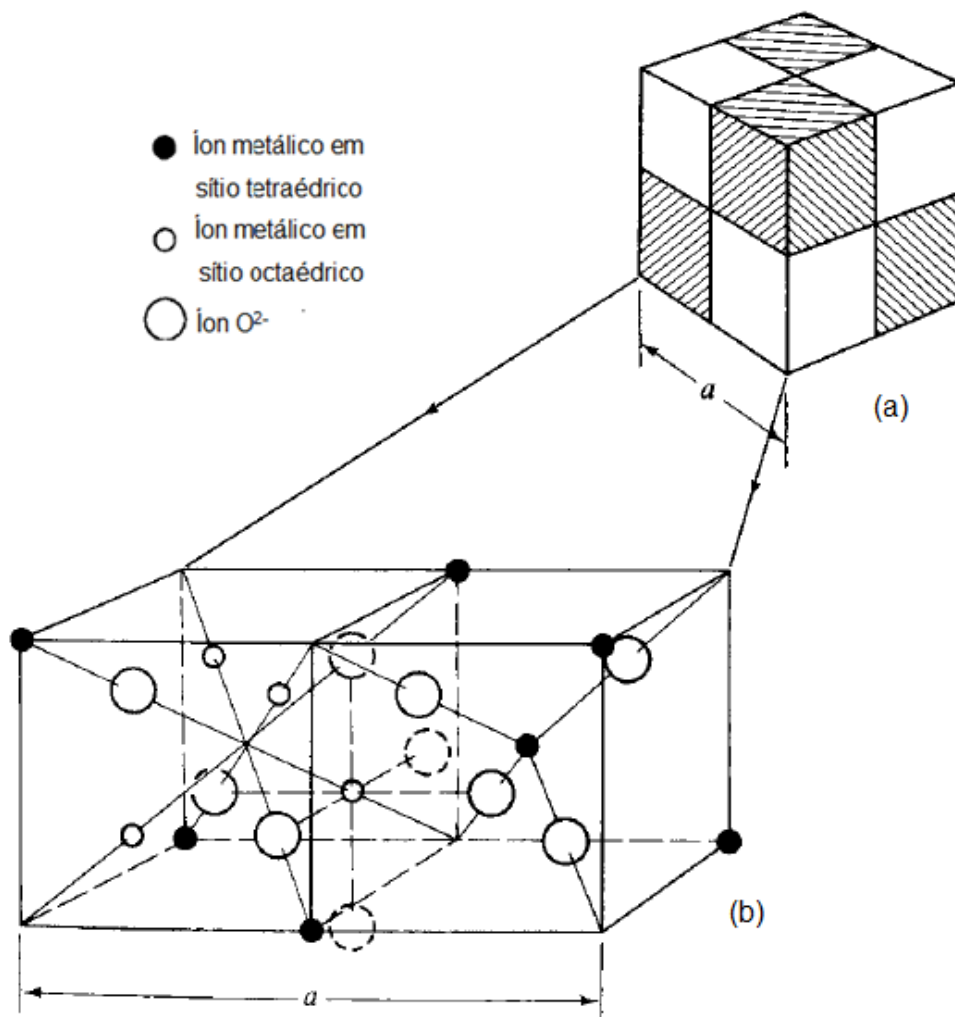


FIG. 2.2 (a) Célula unitária da estrutura espinélio dividida em oito unidades; (b) estrutura ampliada de dois cubos inferiores que compõem a célula unitária da estrutura espinélio (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A FIG. 2.2 (b) traz uma ampliação da estrutura de dois cubos inferiores que compõem uma célula unitária de ferrita, com um íon metálico em simetria tetraédrica no centro do cubo da direita e quatro íons metálicos em simetria tetraédrica no cubo da esquerda.

Dependendo da distribuição catiônica, as ferritas cúbicas podem ser classificadas como normais, inversas ou parcialmente inversas. A ferrita é dita normal quando todos os íons metálicos divalentes M^{2+} ocupam os sítios A e os íons Fe^{3+} , os sítios B da estrutura, o que nos dá uma distribuição do tipo $(M^{2+})_A [Fe^{3+}]_B O_4$ e parâmetro de inversão, x , igual a zero. Para $x = 1$, a ferrita é classificada inversa com todos os íons Fe^{3+} igualmente distribuídos entre os sítios A e B e os íons M^{2+} , nos sítios B, o que nos dá uma distribuição do tipo $(Fe^{3+})_A [M^{2+}Fe^{3+}]_B O_4$. Mas, se $0 < x < 1$, a ferrita é dita parcialmente inversa, com os íons Fe^{3+} distribuídos desigualmente entre os sítios A e B.

De acordo com GOLDMAN (2006), as preferências de ocupação dos íons M^{2+} e Fe^{3+} pelos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura se relacionam a fatores como as dimensões dos íons, o tamanho dos sítios e a preferência orbital por coordenações específicas. A TAB. 2.1 apresenta valores para o parâmetro de rede de algumas ferritas e, a TAB. 2.2, mostra os raios iônicos de alguns íons metálicos divalentes usados em ferritas cúbicas.

TAB. 2.1 Parâmetros de rede de algumas ferritas simples (GOLDMAN, 2006).

Ferrita	Parâmetro de rede (Å)
Ferrita de zinco	8,44
Ferrita de manganês	8,51
Ferrita de ferro	8,39
Ferrita de cobalto	8,38
Ferrita de níquel	8,34
Ferrita de magnésio	8,36

TAB. 2.2 Raios de alguns íons metálicos divalentes usados em ferritas cúbicas (GOLDMAN, 2006).

Íon metálico	Raio iônico (Å)
Mg ²⁺	0,78
Mn ²⁺	0,91
Fe ²⁺	0,83
Co ²⁺	0,82
Ni ²⁺	0,78
Cu ²⁺	0,70
Zn ²⁺	0,82
Cd ²⁺	1,03

2.2 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

O comportamento magnético das ferritas é governado por interações de troca indireta entre os cátions da estrutura, ditas interações de supertroca. Tendo em vista que, estruturalmente, os cátions não são adjacentes nas ferritas, as interações de supertroca ocorrem através dos elétrons de íons que sejam os vizinhos mais próximos de M²⁺ e Fe³⁺, no caso, os ânions O²⁻.

Como não há uma superposição direta entre os orbitais *d* dos cátions, a interação é realizada por meio dos orbitais *p* dos oxigênios vizinhos, de modo que os dois elétrons desemparelhados da última camada do oxigênio polarizam os cátions adjacentes, instaurando acoplamentos entre os spins envolvidos, como pode ser visto na FIG. 2.3 (O'HANDLEY, 2000).

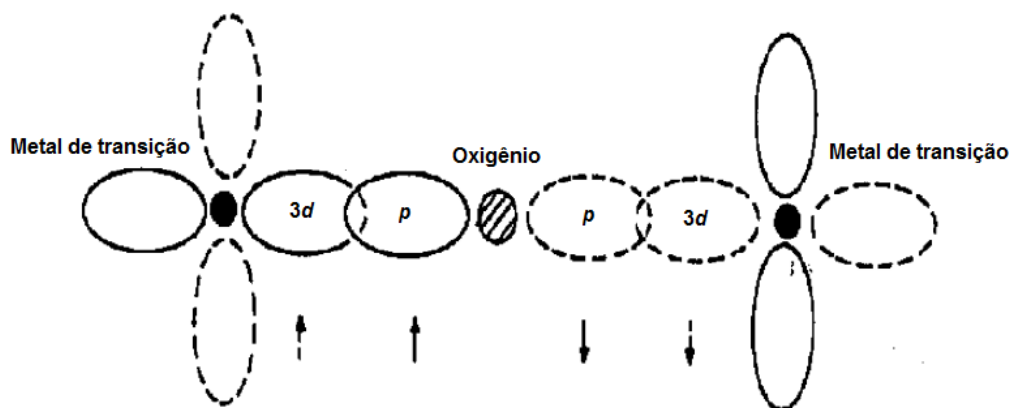


FIG. 2.3 Esquema dos orbitais d e p em uma interação de supertroca antiferromagnética (O'HANDLEY, 2000).

Desta maneira, os cátions nos sítios A e B formam, através das interações de supertroca, sub-redes interpenetrantes com possibilidades de acoplamentos de ordem paralela (ferromagnetismo) ou antiparalela (antiferromagnetismo), mas nas ferritas cúbicas, a interação AB é usualmente mais forte com os spins dos sítios A orientados antiparalelamente aos spins dos sítios B o que, a princípio, caracteriza o antiferromagnetismo. Entretanto, o número de cátions entre os sítios da estrutura espinélio que formam as redes é diferente e a interação de supertroca dá origem a uma ordem ferrimagnética (CULLIT e GRAHAM, 2009, O'HANDLEY, 2000).

O termo anisotropia magnética está relacionado à existência de direções de fácil magnetização em materiais magnéticos, que podem estar relacionadas a vários fatores, como forma das partículas, tensões mecânicas, etc. A anisotropia abordada neste trabalho se deve à simetria da rede cristalina e é conhecida como anisotropia magnetocristalina.

A anisotropia magnetocristalina está relacionada ao acoplamento spin-órbita entre os momentos de spin e os momentos angulares orbitais dos elétrons, que faz com que os spins, ao interagirem com as órbitas dos elétrons, assumam alinhamentos preferenciais ao longo de eixos cristalográficos bem definidos. Desta forma, visualiza-se a existência de direções nas quais a magnetização de saturação

do material é alcançada com pequenos valores de campo magnético externo, ou seja, a magnetização é fácil nessas direções.

Ao se aplicar um campo magnético em um material, a orientação dos spins em direções alternativas é expressa em termos da energia necessária para reorientar os spins em eixos de magnetização distintos dos preferenciais. Tal energia é conhecida como energia de anisotropia magnetocristalina e é expressa em termos de expansões em séries de potências onde se considera a simetria da estrutura cristalina com expressões para diferentes sistemas cristalográficos.

Para sistemas com simetria cúbica, como é o caso das ferritas cúbicas, a energia de anisotropia magnetocristalina, E_K , é representada em termos de uma expansão em série de senos e cossenos diretores relacionados às direções de fácil e difícil magnetização de acordo com a EQ. (2.1),

$$E_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.1)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia cúbica em J/m^3 ; $\alpha_1 = \text{sen}\varphi\text{cos}\theta$, $\alpha_2 = \text{sen}\varphi\text{sen}\theta$ e $\alpha_3 = \text{cos}\theta$.

Na EQ. (2.1), o termo K_0 usualmente é ignorado por ser independente do ângulo, enquanto que as demais constantes de anisotropia, K_1 e K_2 , assumem valores que variam com a temperatura e o tipo de material (CULLITY e GRAHAM, 2009). Quando a energia de anisotropia, E_K , assume valor mínimo, a direção particular referida por α_1 , α_2 e α_3 é dita direção de fácil magnetização.

Para os casos em que a constante K_2 é muito menor que K_1 , a constante de anisotropia K_1 é responsável por determinar a direção para qual ocorre a fácil magnetização. Assim, quando K_1 tem valor positivo, a direção de fácil magnetização é a direção $\langle 100 \rangle$, enquanto que para K_1 negativo, a direção $\langle 111 \rangle$ é a direção de fácil magnetização, como mostra a TAB. 2.3. Mas, em situações nas quais a constante de anisotropia K_2 possui um valor comparável ao de K_1 , K_1 e K_2 determinam em conjunto a direção de fácil magnetização do material (CULLITY e GRAHAM, 2009; GOLDMAN, 2006).

A TAB. 2.3 traz algumas direções do sistema cúbico acompanhadas dos respectivos valores de α_1 , α_2 , α_3 e E_K .

TAB. 2.3 Energia de anisotropia magnetocristalina para algumas direções de uma estrutura cúbica.

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

2.3 A FERRITA DE NÍQUEL

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) é um espinélio invertido, com os íons Ni^{2+} ocupando os sítios octaédricos e os íons Fe^{3+} distribuídos igualmente entre os sítios tetraédricos e octaédricos (HASHIM, ALIMUDDIN, KUMAR, SHIRSATH, KOTNALA, SHAH, KUMAR, 2013; CARTA, CASULA, FALQUI, LOCHE, MOUNTJOY, SANGREGORIO, CORRIAS, 2009). Assim, em uma célula unitária da estrutura, os íons Fe^{3+} ocupam os oito sítios tetraédricos disponíveis, enquanto os íons Ni^{2+} e Fe^{3+} restantes vão para os sítios octaédricos. Os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} e Ni^{2+} nos sítios octaédricos alinham-se antiparalelamente aos momentos dos íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos, o que gera um cancelamento entre os momentos de Fe^{3+} e faz com que o momento magnético líquido da ferrita de níquel se deva apenas aos íons Ni^{2+} (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A TAB. 2.4 traz um esquema da distribuição dos íons Ni^{2+} e Fe^{3+} e de seus respectivos momentos magnéticos nos sítios da ferrita de níquel.

TAB.2.4 Esquema da distribuição dos íons Ni^{2+} e Fe^{3+} em NiFe_2O_4 .

	Sítios Tetraédricos		Sítios Octaédricos		Momento Magnético Resultante
	Íons	Momentos	Íons	Momentos	
NiFe_2O_4	Fe^{3+}	↓	Fe^{3+}	↑	0
			Ni^{2+}	↑	↑

Magneticamente, a ferrita de níquel é considerada um material macio, ou seja, um material de baixa coercividade, cuja direção de fácil magnetização é dada por $\langle 111 \rangle$ (MAAZ, KARIM, MASHIATULLAH, LIU, HOU, SUN, DUAN, YAO, MO, CHEN, 2009; CULLITY e GRAHAM, 2009).

Segundo MAHMOUD, ELSHAHAWY, MAKHLOUF e HAMDEH (2013), as propriedades físicas, químicas e eletromagnéticas das nanopartículas de NiFe_2O_4 são diferentes das apresentadas por amostras macroscópicas do mesmo material, o que amplia e intensifica as investigações acerca do potencial de aplicações deste material em diversos setores como mídias de gravação, armazenamento de dados e em dispositivos magneto ópticos.

2.4 A FERRITA DE COBALTO

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um material que possui grande potencial de aplicação em sistemas de liberação controlada de medicamentos, agentes de contraste, sensores e catalisadores. Na forma macroscópica, apresenta uma

estrutura do tipo espinélio invertido, na qual os íons de Co^{2+} ocupam metade dos sítios octaédricos e os íons Fe^{3+} dividem-se entre os sítios tetraédricos e octaédricos (SLATINEANU, IORDAN, OANCEA, PALAMARU, DUMITRU, CONSTANTIN, CALTUN, 2013).

Com o ordenamento antiparalelo dos momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura, o momento magnético líquido da ferrita de cobalto macroscópica é atribuído apenas aos íons Co^{2+} presentes nos sítios octaédricos, como ilustra a TAB. 2.5.

TAB. 2.5 Esquema da distribuição dos íons Co^{2+} e Fe^{3+} na estrutura espinélio inverso da ferrita de cobalto macroscópica.

Sítios Tetraédricos		Sítios Octaédricos		Momento Magnético Resultante
Íons	Momentos	Íons	Momentos	
CoFe_2O_4	Fe^{3+}		Fe^{3+}	0
			Co^{2+}	↑

Quanto ao comportamento magnético, a ferrita de cobalto é um material magneticamente duro, com elevada coercividade e moderada saturação de magnetização, com uma constante de anisotropia K_1 positiva, o que faz com que a direção $\langle 100 \rangle$ seja a direção de fácil magnetização. Como a maioria das ferritas possui uma constante de anisotropia negativa, a ferrita de cobalto é frequentemente usada para compensar a anisotropia de outras ferritas (BRICEÑO, BRÄMER-ESCAMILLA, SILVA, DELGADO, PLAZA, PALACIOS, CAÑIZALES, 2012; CULLITY e GRAHAM, 2009; GOLDMAN, 2006).

SINGHAL, SINGH, BARTHWAL e CHANDRA (2005) observaram que, diferentemente da ferrita macroscópica, nanopartículas de ferrita de cobalto apresentavam uma estrutura parcialmente inversa, com os íons de cobalto ocupando 40% dos sítios tetraédricos e 30% dos sítios octaédricos.

2.5 A FERRITA MISTA DE NÍQUEL E COBALTO

O estudo da ferrita mista de níquel e cobalto é importante porque permite, pela combinação de ferritas magneticamente distintas, um ajuste preciso das propriedades magnéticas de acordo com a aplicação que se tenha em vista.

MAAZ e KIM (2012) sintetizaram nanopartículas com tamanhos de 8 a 52 nanômetros de $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ com x variando entre 0 e 1 pelo método químico de coprecipitação. As propriedades magnéticas das nanopartículas produzidas foram estudadas em função do tamanho de partícula e da concentração de níquel no material. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e, também, por magnetometria de amostra vibrante (VSM). As análises apontaram que o tamanho crítico de partícula para o qual todas as nanopartículas são monodomínios bloqueados diminuiu à medida que a concentração de níquel aumentou na amostra, assim como os valores para a temperatura de bloqueio e a magnetização de saturação também decresceram com o aumento de x .

KHAN, MAQSOOD, ANIS-UR-REHMAN, MALIK e AKRAM (2012) produziram nanopartículas de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$) pelo método de coprecipitação. A formação da fase ferrita, o tamanho de cristalito e os valores para o parâmetro de rede foram determinados através da técnica de difração de raios X. O tamanho de cristalito, calculado pela fórmula de Scherrer, variou na faixa de 15 a 33 nanômetros e os valores para o parâmetro de rede aumentaram com a concentração de cobalto na estrutura. Os efeitos da concentração de cobalto em relação às propriedades magnéticas foram investigados através de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). A magnetização de saturação e a coercividade das amostras aumentaram com a concentração de cobalto. A

constante dielétrica e a perda dielétrica foram medidas à temperatura ambiente em função da frequência numa faixa de 100 Hz a 3 MHz.

KAMBALE, SHAIKH, KAMBLE e KOLEKAR (2009) produziram amostras de ferrita de níquel dopadas com cobalto $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x variando de 0,0 a 0,8 em passos de 0,2 preparadas pela mistura de pós de NiCO_3 , CoCO_3 e Fe_2O_3 em proporções estequiométricas. Tais misturas foram moídas por cerca de 3 a 4 horas, calcinadas a 1000°C por 10 horas em ar atmosférico e, então, lentamente resfriadas a temperatura ambiente. Através da técnica de difração de raios X foi confirmada a formação da fase ferrita e observada uma variação do parâmetro de rede de 8.33 a 8.38 Å com o aumento de Co^{2+} . Os estudos referentes à resistividade como função da temperatura mostraram que todas as amostras seguiam o comportamento semicondutor. Curvas de histerese obtidas à temperatura ambiente sob um campo de 2,4 kOe mostraram aumentos da magnetização de saturação e do momento magnético com a elevação da concentração do íon Co^{2+} nas amostras. A taxa de magnetização residual e a coercividade aumentaram apenas em amostras com baixas concentrações de cobalto ($x \leq 0,4$).

MAAZ, KARIM, MASHIATULLAH, LIU, HOU, SUN, DUAN, YAO, MO e CHEN (2009) produziram nanopartículas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 1$ pelo método de coprecipitação. O tamanho de cristalito encontrado variou na faixa de 18 a 28 nanômetros e foi estimado por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Análises com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) confirmaram a presença dos elementos cobalto, níquel, ferro e oxigênio bem como a formação da fase ferrita. A técnica de difração eletrônica de área selecionada (SAED) atestou a natureza cristalina das nanopartículas e os dados coletados das curvas de histerese mostraram que, à temperatura ambiente, as nanopartículas eram altamente magnéticas com valores para a coercividade e magnetização de saturação decrescendo linearmente com o aumento da concentração de níquel nas ferritas. A temperatura de bloqueio superparamagnético foi determinada a partir do resfriamento a campo nulo (ZFC) com um padrão de decréscimo da curva de magnetização para o aumento da concentração de níquel nas nanopartículas de ferrita de cobalto.

SINGHAL, SINGH, BARTHWAL e CHANDRA (2005) sintetizaram nanopartículas de $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x variando de 0,0 a 1,0 em passos de 0,2 pelo método aerossol. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectroscopia magnética e, também, por espectroscopia Mössbauer. Foi observado que o parâmetro de rede diminuía linearmente com a concentração de níquel e que os valores para a saturação de magnetização das amostras aquecidas a 1200 °C variou entre 47,6 e 84,5 emu/g. As distribuições catiônicas das amostras estimadas por DRX e Mössbauer revelaram um decréscimo da fração $\text{Fe}^{3+}(\text{octaédrico})/\text{Fe}^{3+}(\text{tetraédrico})$ com o aumento da concentração de níquel no composto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FABRICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

As amostras de ferrita mista de níquel e cobalto de composição $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com x variando de 0 a 1 em passos de 0,2 foram produzidas pelo método sol-gel/combustão (HUANG, TANG, WANG, CHEN, 2006), que envolve as seguintes etapas:

- 1) Preparo de soluções precursoras em água deionizada a partir da diluição dos compostos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ em proporções estequiométricas.
- 2) Obtenção de solução homogênea pela mistura das soluções do item 1.
- 3) Aquecimento da solução do item 2 em placa quente à temperatura de 60 °C com auxílio de agitador magnético até que se inicie a fase gel.
- 4) Alteração da temperatura da placa para 80 °C até que haja formação completa do gel.
- 5) Aumento da temperatura da placa para 200 °C a fim de que se inicie a combustão.
- 6) Obtenção de uma espécie de cinza após a queima de toda a solução homogênea.

A FIG.3.1 apresenta um diagrama esquemático dos passos descritos nos itens 1 e 2.

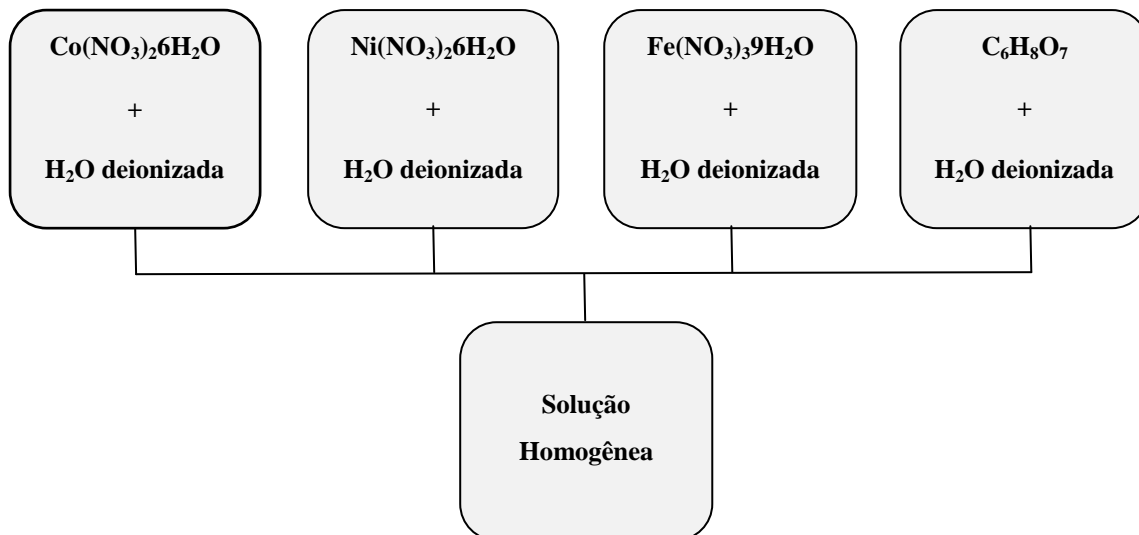
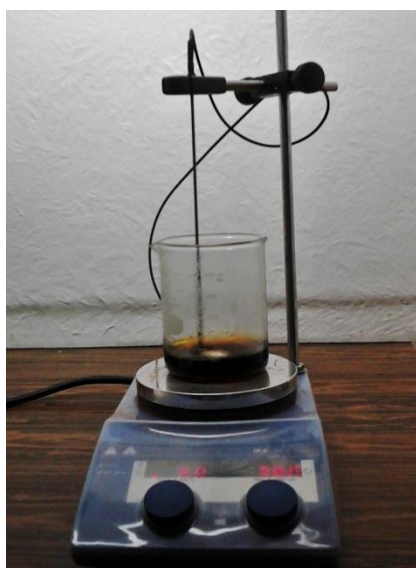
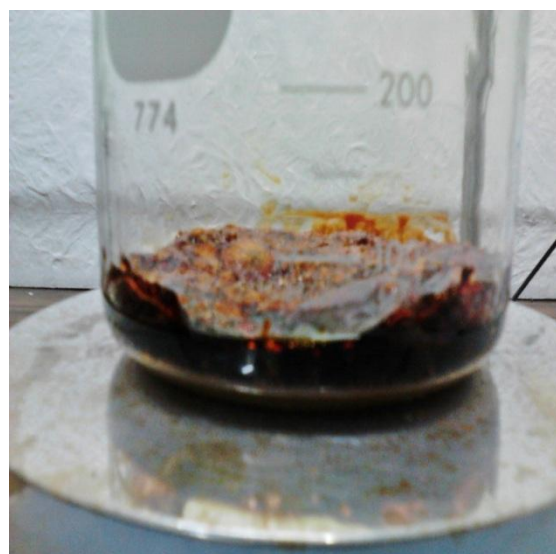


FIG. 3.1 Esquema da combinação das soluções precursoras dos nitratos de cobalto, níquel, ferro e do ácido cítrico para a obtenção da solução homogênea.

As imagens da FIG. 3.2 ilustram as etapas do processo para a produção de nanopartículas de níquel-cobalto, onde (a) mostra a solução homogênea em placa quente à temperatura de 60 °C, enquanto (b) e (c) ilustram o início da fase gel e (d) o processo de queima.



(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 3.2 Etapas para a produção das nanopartículas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Neste trabalho, as nanopartículas de ferrita mista de níquel e cobalto foram caracterizadas por medidas de difração de raios X e ressonância magnética.

3.2.1 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) é um fenômeno de interferência construtiva relacionado ao espalhamento de feixes de raios X por átomos de planos cristalinos. A técnica fundamenta-se na exposição de amostras à radiação X para a obtenção de espectros com a intensidade dos feixes difratados em função dos ângulos de difração.

A técnica é muito útil para análises de compostos cristalinos ao passo que fornece, através de seus espectros, parâmetros importantes para a estimativa do tamanho de cristalito, determinação do parâmetro de rede e identificação da fase cristalina do material.

A FIG. 3.3 ilustra a condição de Bragg para a obtenção de espectros de difração com a incidência de raios X de comprimentos de onda λ e ângulo θ em interação com dois planos cristalinos de distância interplanar d .

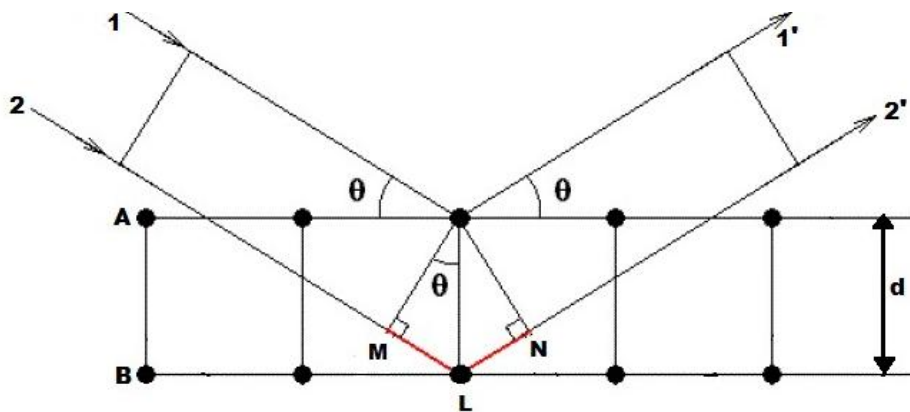


FIG. 3.3 Geometria da condição de Bragg.

Pela condição de Bragg, para que haja detecções de feixes difratados, as diferenças entre os caminhos dos feixes incidentes (1 e 2) e difratados (1' e 2') devem ser iguais a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, de modo que:

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (3.1)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

onde n é a ordem da difração.

Os espectros de DRX deste trabalho foram obtidos do difratômetro XPERT PRO PANALYTICAL com radiação de cobre do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado pelo método Debye-Scherrer que, em sua versão mais simples, utiliza a equação (3.3), onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente, B a largura a meia altura dos picos, t o diâmetro médio dos cristalitos e, θ o ângulo central do pico:

$$B = \frac{0,9\lambda}{t \cos \theta} \quad (3.3)$$

Os parâmetros de rede foram determinados pelo método de extrapolação de NELSON e RILEY (1945) que propõe uma plotagem do parâmetro de rede, a , de cada pico de difração do espectro com os valores obtidos para uma relação $f(\theta)$. Os parâmetros de rede, a , foram calculados pela EQ. (3.4), enquanto a relação $f(\theta)$ é dada pela EQ. (3.5), onde:

$$a = \frac{\lambda (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2 \sin \theta} \quad (3.4)$$

com h, k, l representando os índices de Miller de um plano cristalino e

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3.5)$$

com θ igual ao ângulo de difração do pico.

3.2.2 MEDIDAS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

A técnica de ressonância magnética baseia-se no fato de que algumas partículas elementares, como os elétrons, por exemplo, se comportam como se fossem pequenos ímãs em presença de campo magnético, tornando-se paralelos ou antiparalelos ao campo magnético aplicado. Tal efeito de alinhamento dos spins com um campo magnético externo está associado ao torque que o próprio campo exerce sobre o momento magnético associado ao spin, onde:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.6)$$

$$\vec{\tau} = g\beta\vec{S} \times \vec{H} \quad (3.7)$$

A posição de equilíbrio do spin é encontrada quando o torque da EQ. (3.7) é nulo, uma vez que a menor energia do momento magnético no campo é associada a esta posição.

$$E = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (3.8)$$

Quando o campo magnético aplicado desvia o spin da posição de equilíbrio, é exercido sobre o mesmo um torque que o faz executar um movimento de precessão em torno deste campo \vec{H} , com uma frequência, ω_0 , conhecida como frequência de Larmor, dada por:

$$\omega_0 = \gamma H \quad (3.9)$$

O fator γ da EQ. (3.9) corresponde ao fator giromagnético, dado pela relação:

$$\gamma = \frac{g\beta}{\hbar} \quad (3.10)$$

onde:

g é o fator de Landé;

β é o magnéton de Bohr;

$\hbar = h/2\pi$, onde h é a constante de Planck.

Para o caso da exposição de um material ferrimagnético a uma região de campo magnético intenso, os spins se alinharão paralelamente uns aos outros de modo a formar um único domínio em relação ao campo aplicado.

A partir daí, o princípio básico da ressonância magnética eletrônica em um material ferrimagnético consiste em aplicar um campo de micro-ondas em uma dada amostra, fazendo com que os spins da mesma abandonem a posição de equilíbrio (estado de menor energia) a que estão submetidos pela ação de um campo magnético H_0 e que, posteriormente, realizem um movimento de precessão,

absorvendo energia da radiação de micro-ondas e, portanto, assumindo a configuração de maior energia, de acordo com a FIG. 3.4.

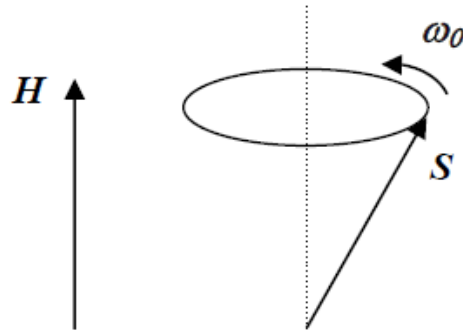


FIG. 3.4 Spin executando uma precessão em um campo magnético.

As transições de spins entre os estados de energia inferior e superior, por meio da absorção de micro-ondas, só se torna possível no caso especial em que a intensidade da radiação é exatamente igual à diferença de energia entre os níveis. Ou seja,

$$h\nu = \Delta U = g\beta B \quad (3.11)$$

Assim, a EQ. (3.11) expressa a condição de ressonância para o experimento de RME, uma vez que especifica a frequência necessária de radiação para que ocorra a transição dos spins, ou ainda, expressa o valor que o campo magnético aplicado à amostra tem que possuir, com a frequência de radiação fixa, para que ocorra a ressonância.

Entretanto, o campo magnético externo que é aplicado ao sistema e que possibilita a ressonância não é o único fator que pode caracterizar uma amostra analisada. Pode-se utilizar o fator g para uma análise mais objetiva, uma vez que, ao contrário do campo magnético, ele é independente da frequência da radiação utilizada. Experimentalmente, o cálculo de g pode ser realizado pela EQ. (3.11) aplicando os valores encontrados para o campo magnético externo e para a frequência.

Na espectroscopia de RME a informação sobre a absorção das micro-ondas, em termos do campo magnético externo, é dada sob a forma de um espectro capaz de fornecer informações muito importantes através da análise da largura e da forma da linha correspondente à primeira derivada da curva de absorção.

As curvas de absorção das micro-ondas pelos spins podem ser gaussianas ou lorentzianas, mas as linhas que são comumente utilizadas no espectro de RME são as primeiras derivadas da curva de absorção, as quais apresentam linhas bem definidas com picos individuais bem marcados.

Em um espectrômetro de ressonância magnética eletrônica, as micro-ondas são produzidas por um oscilador e conduzidas, por meio de guias de onda, até a cavidade ressonante que é submetida a um campo magnético externo produzido por duas bobinas paralelas à cavidade. Entre as bobinas do eletroímã, também pode ser encontrado um dispositivo conhecido como modulador, que é responsável por superpor o campo magnético gerado pelas bobinas ao campo magnético da micro-onda, fornecendo a primeira derivada da curva de absorção (POOLE, 1967).

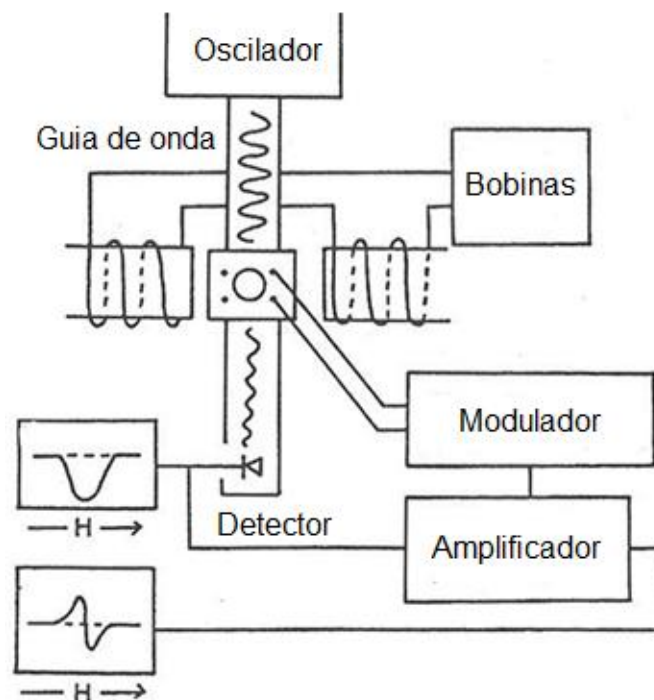


FIG. 3.5 Espectrômetro de ressonância magnética eletrônica.

A variação da anisotropia magnetocristalina das ferritas mistas de níquel e cobalto com a concentração de cobalto foi estudada por medidas de campos de anisotropia a partir de espectros experimentais de ressonância ferromagnética.

Um programa computacional escrito em linguagem FORTRAN 77 possibilitou a comparação dos espectros experimentais de ressonância com espectros simulados. A intenção do método concentrou-se na obtenção de campos de anisotropia capazes de gerar espectros simulados de perfeita concordância com os espectros experimentais.

O programa utilizado para as simulações tem como base os algoritmos desenvolvidos para ressonância paramagnética por TAYLOR e BRAY (1970) e adaptados para a ressonância ferromagnética e ferrimagnética por GRISCOM (1984), com o cálculo da soma dos espectros de ressonância para todas as orientações possíveis das partículas de um pó, usando como parâmetros o fator g , o campo de anisotropia e a largura de linha intrínseca (CARDOSO, 2011).

De acordo com CARDOSO (2011), o fator vital das simulações computacionais dos espectros é a satisfação da condição de ressonância das ferritas, dada por:

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

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;

H_a é o campo de anisotropia.

O campo de anisotropia, H_a , é expresso por:

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

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

Os espectros experimentais de ressonância magnética foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia (IME) com um espectrômetro de ressonância magnética eletrônica Varian, modelo E-12, operante na banda X à frequência de aproximadamente 9,5 GHz, com 100 kHz de frequência de modulação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 1$ em passos de 0,2 produzidas pelo método sol-gel/combustão foram analisadas pela técnica de difração de raios X com o objetivo de se confirmar a formação da fase ferrita, estimar o tamanho médio dos cristalitos e determinar os respectivos parâmetros de rede.

4.1.1 FASE FERRITA

Os espectros de DRX das amostras fabricadas são apresentados na FIG. 4.1.

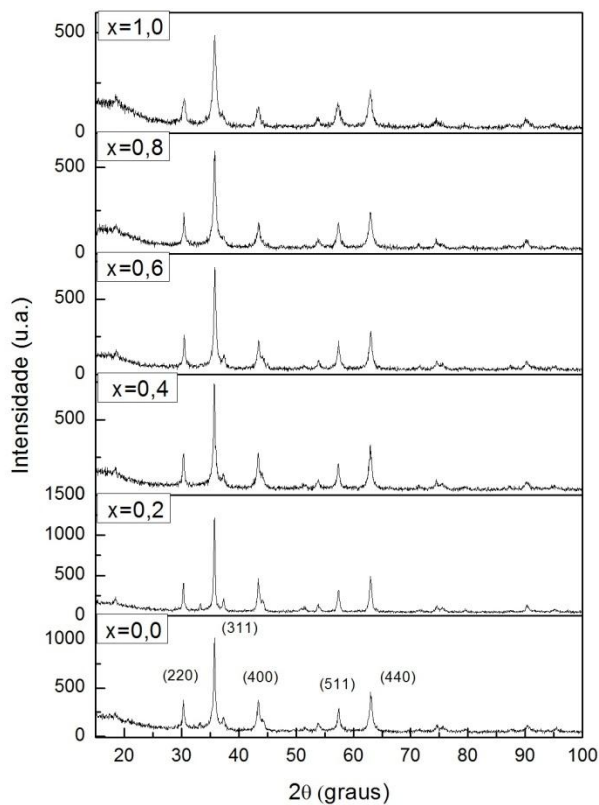


FIG. 4.1 Comparação dos difratogramas de amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Os padrões de difração obtidos dos espectros de DRX confirmaram, em todas as amostras produzidas, a formação de fase ferrita, uma vez que os picos da FIG 4.1 estão em conformidade com os apresentados pelas fichas cristalográficas dos compostos NiFe_2O_4 (ISCD-084677) e CoFe_2O_4 (ISCD-066759).

4.1.2 TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado pelo método de Debye-Scherrer, EQ. (3.3), a partir dos picos mais intensos de difração característicos da fase ferrita, com exceção do pico referente ao plano (311) que, apesar de ser o mais intenso para a fase ferrita, encontra-se na mesma região de 2θ de um pico intenso da fase hematita, de acordo com a ficha ISCD-082904. (Esta fase pode estar presente, em pequenas concentrações, em todas as amostras).

Os valores estimados para o tamanho médio dos cristalitos são apresentados na TAB. 4.1.

TAB. 4.1 Tamanho médio dos cristalitos das amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

x	Composição	t (nm)
0,0	NiFe_2O_4	18,8
0,2	$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	22,2
0,4	$\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	18,9
0,6	$\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	17,9
0,8	$\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	16,1
1,0	CoFe_2O_4	8,7

4.1.3 PARÂMETRO DE REDE

O parâmetro de rede, a , de cada amostra, foi calculado através do método de extrapolação de NELSON e RILEY (1945) de acordo com as EQS. (3.4) e (3.5).

As FIGS. 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 mostram os valores do parâmetro de rede calculados a partir de cada pico de difração do espectro de DRX em função da relação $f(\theta)$, cuja estimativa de a para cada amostra foi dada pelo ajuste linear dos pontos obtidos.

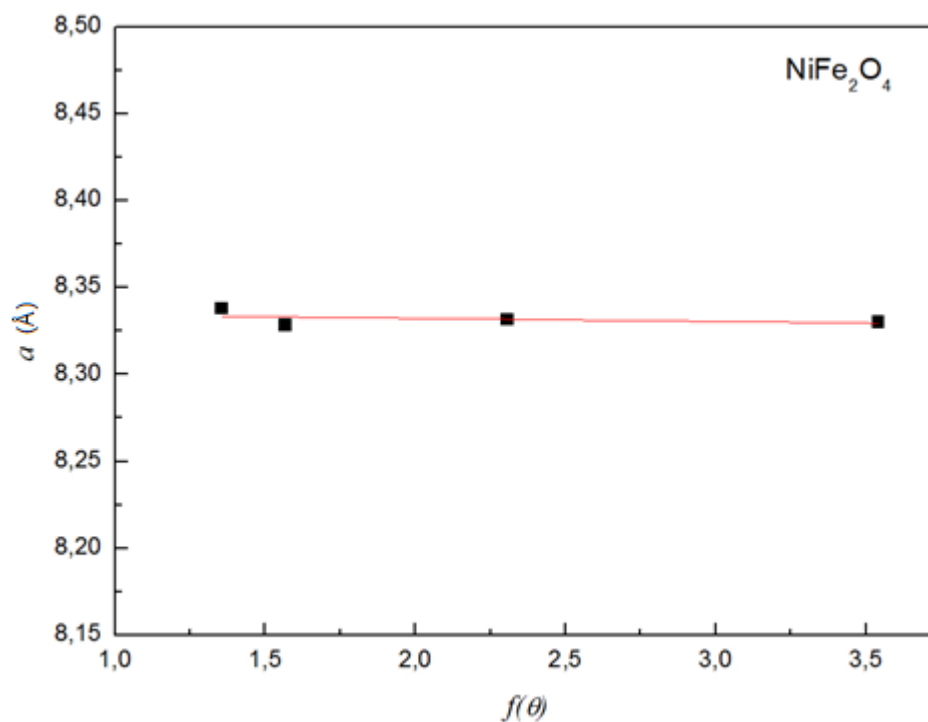


FIG. 4.2 Parâmetros de rede para cada pico de difração de NiFe_2O_4 .

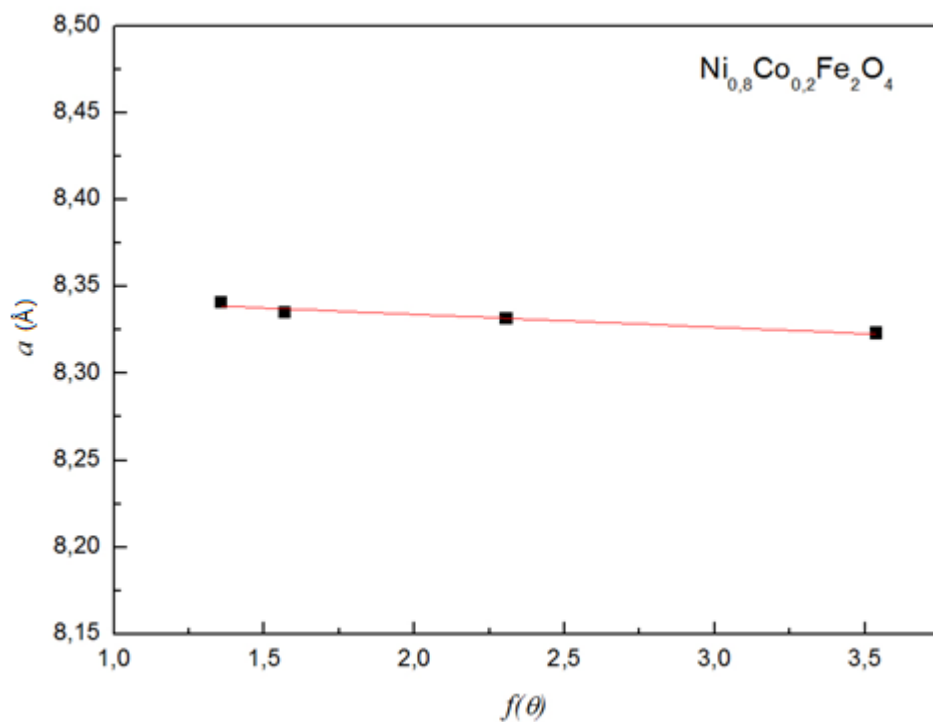


FIG. 4.3 Parâmetros de rede para cada pico de difração de $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

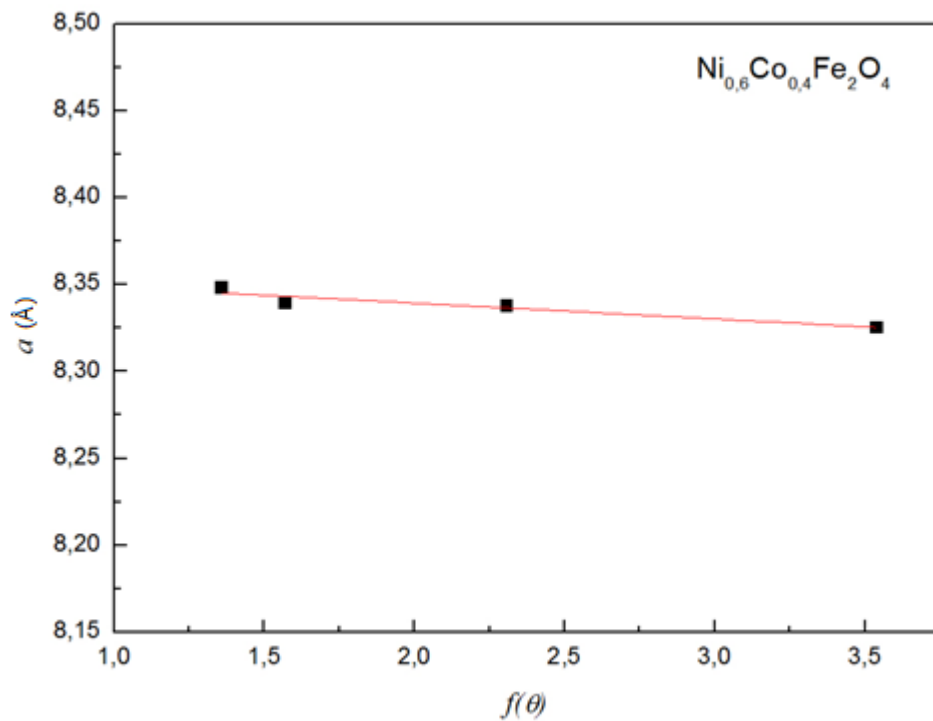


FIG. 4.4 Parâmetros de rede para cada pico de difração de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

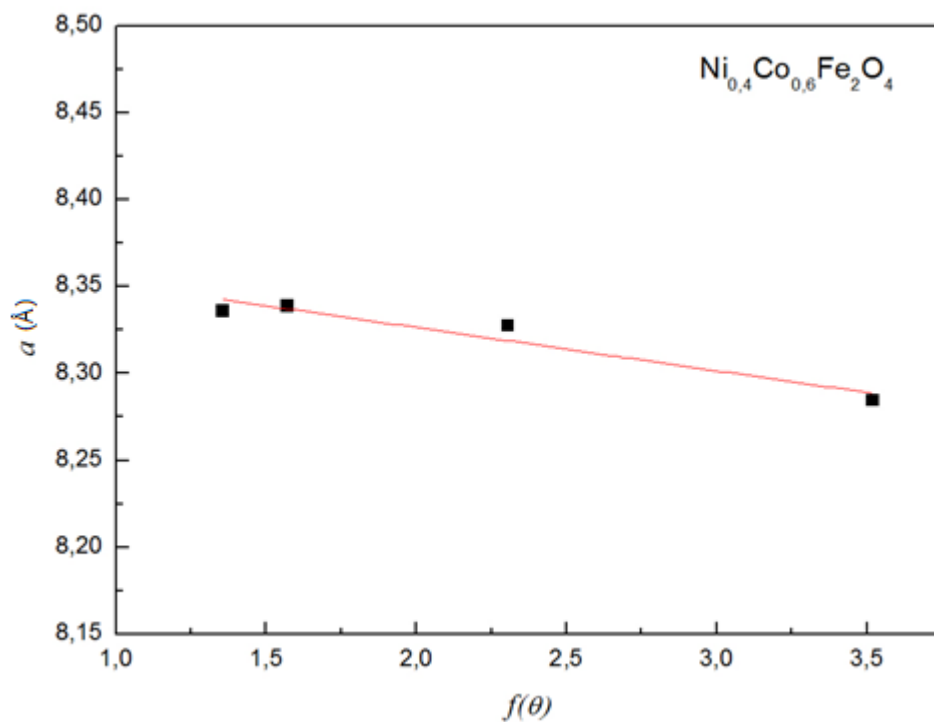


FIG. 4.5 Parâmetros de rede para cada pico de difração de $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

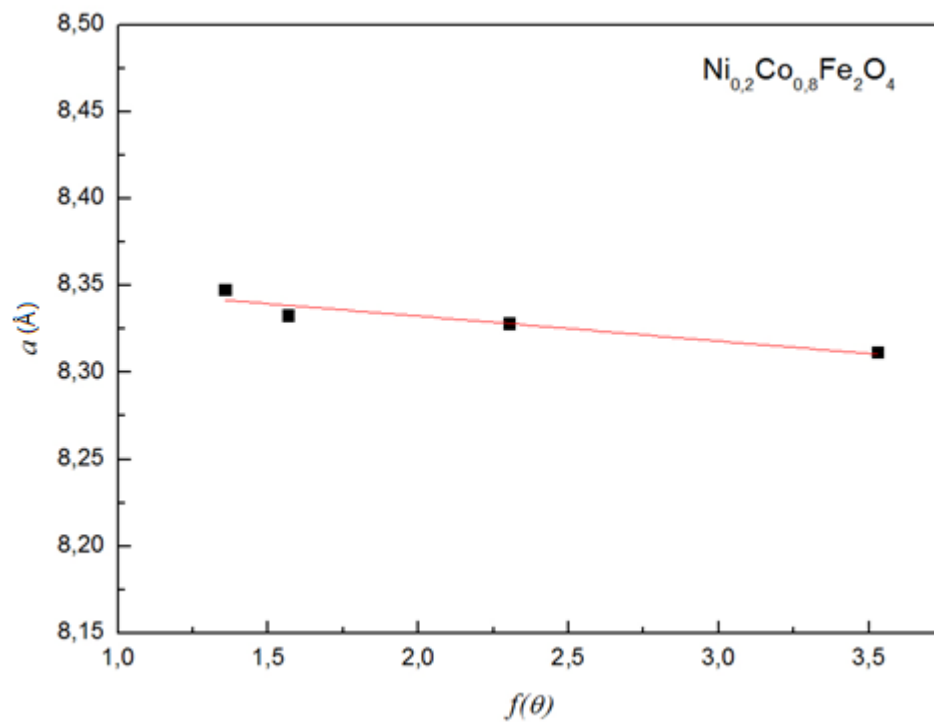


FIG. 4.6 Parâmetros de rede para cada pico de difração de $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

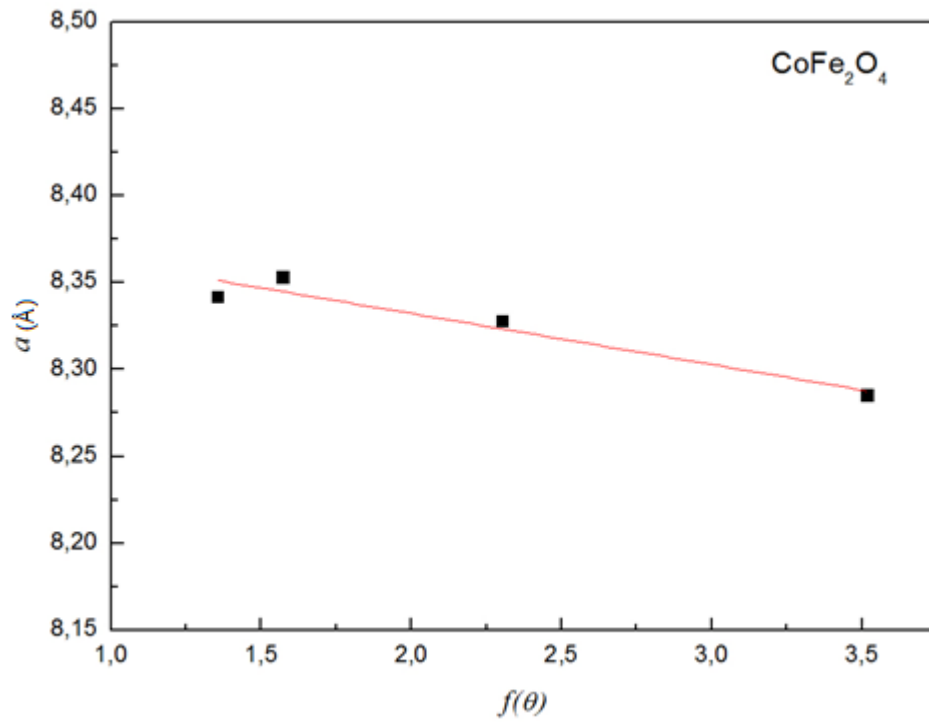


FIG. 4.7 Parâmetros de rede para cada pico de difração de CoFe_2O_4 .

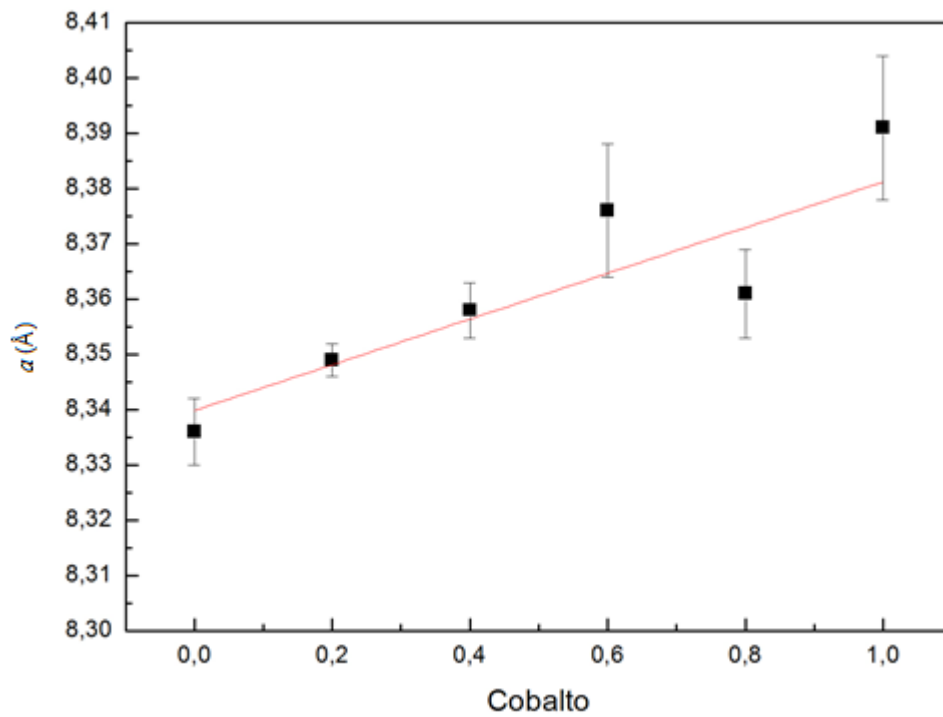


FIG. 4.8 Variação do parâmetro de rede com a concentração de cobalto.

Como pode se ver na FIG 4.8, o parâmetro de rede aumenta com a concentração de cobalto, o que está relacionado à expansão da rede pela substituição do íon Ni^{2+} , de raio iônico 0,74 Å, pelo íon Co^{2+} , cujo raio iônico vale 0,78 Å.

A TAB. 4.2 apresenta os valores estimados para o parâmetro de rede, a , provenientes do ajuste linear dos pontos da relação de a com $f(\theta)$.

TAB. 4.2 Parâmetro de rede das amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

x	Composição	a (Å)
0,0	NiFe_2O_4	$8,336 \pm 0,006$
0,2	$\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,349 \pm 0,003$
0,4	$\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,358 \pm 0,005$
0,6	$\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,376 \pm 0,012$
0,8	$\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$8,361 \pm 0,008$
1,0	CoFe_2O_4	$8,391 \pm 0,013$

4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

4.1.2 CAMPO DE ANISOTROPIA

Os espectros experimentais de ressonância magnética das amostras de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$ são exibidos nas FIGS.4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14.

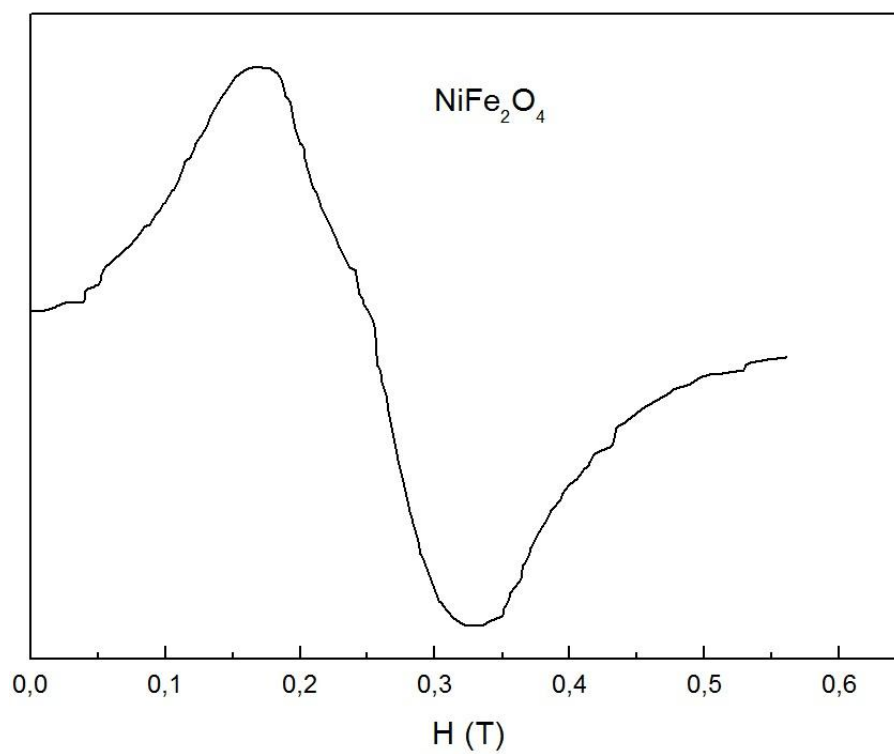


FIG. 4.9 Espectro de ressonância magnética da amostra de NiFe_2O_4 .

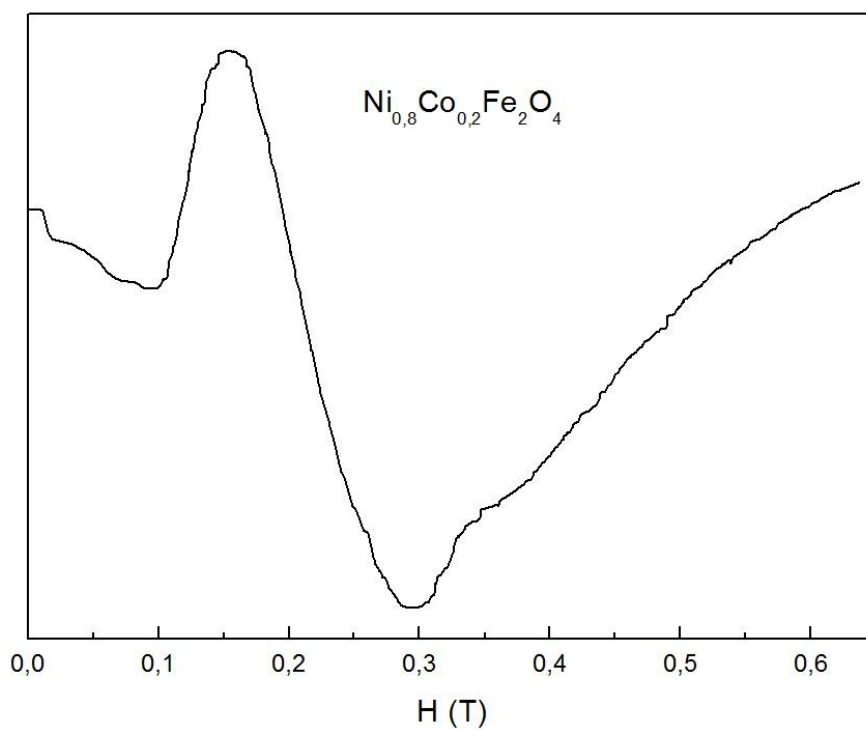


FIG. 4.10 Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

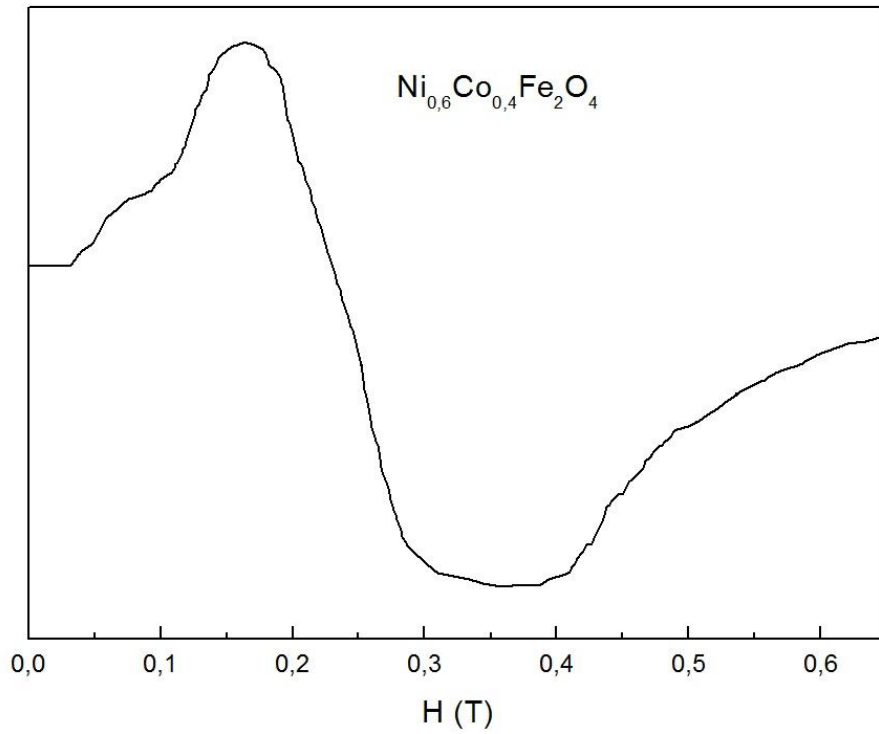


FIG. 4.11 Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

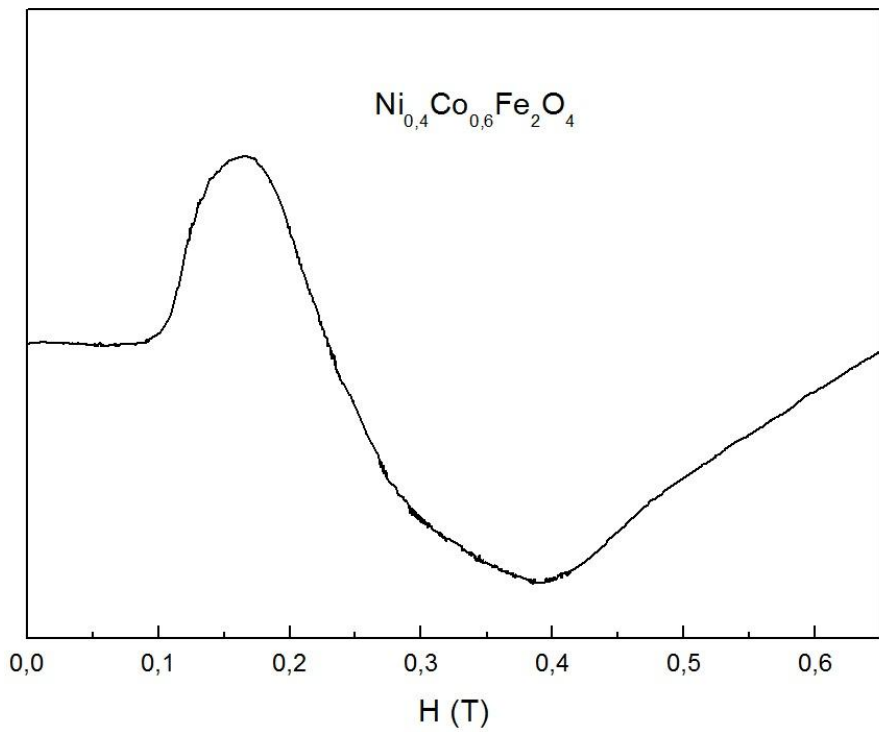


FIG. 4.12 Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

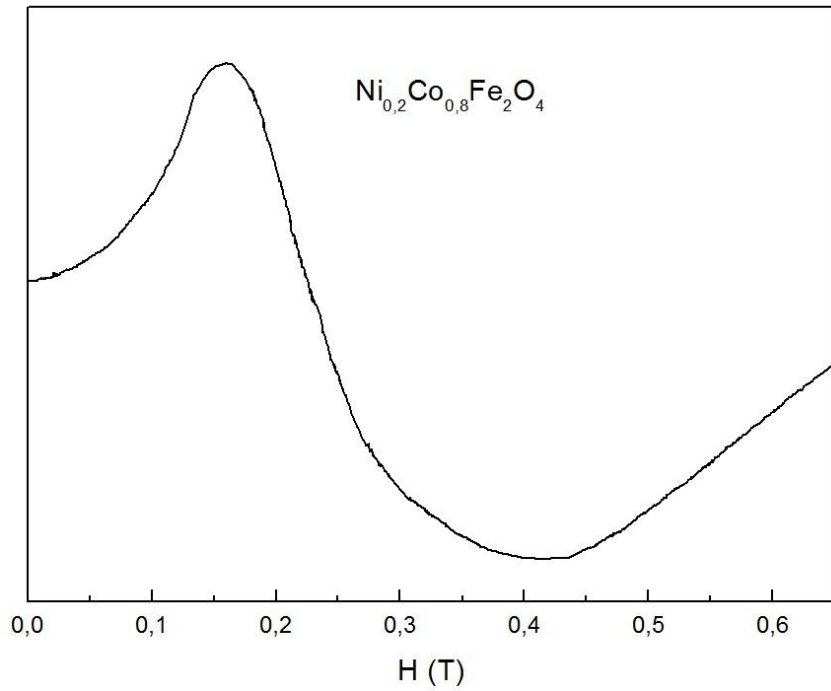


FIG. 4.13 Espectro de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

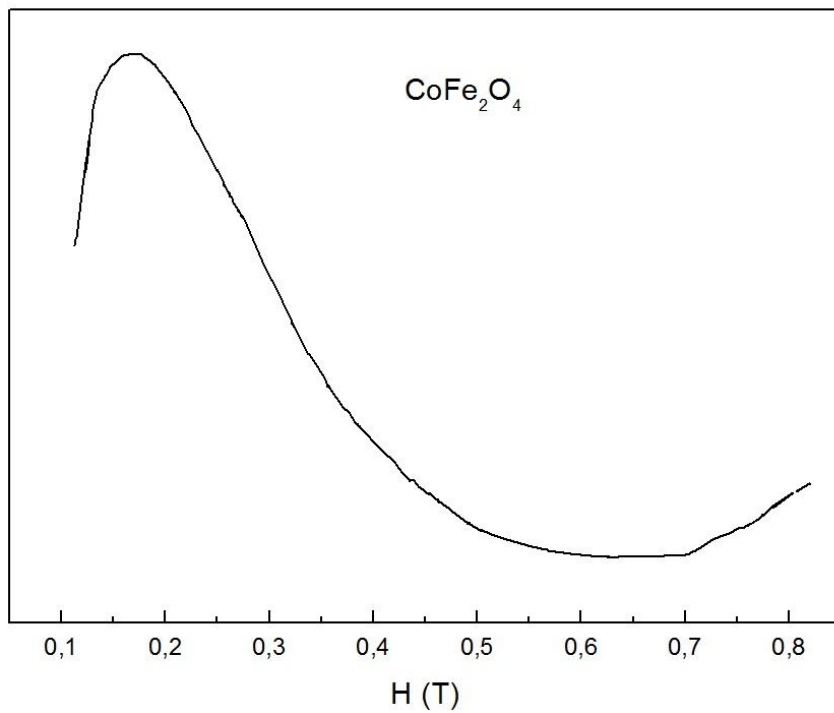


FIG. 4.14 Espectro de ressonância magnética da amostra de CoFe_2O_4 .

As FIGS. 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 ilustram as simulações de ressonância magnética obtidas a partir dos espectros experimentais.

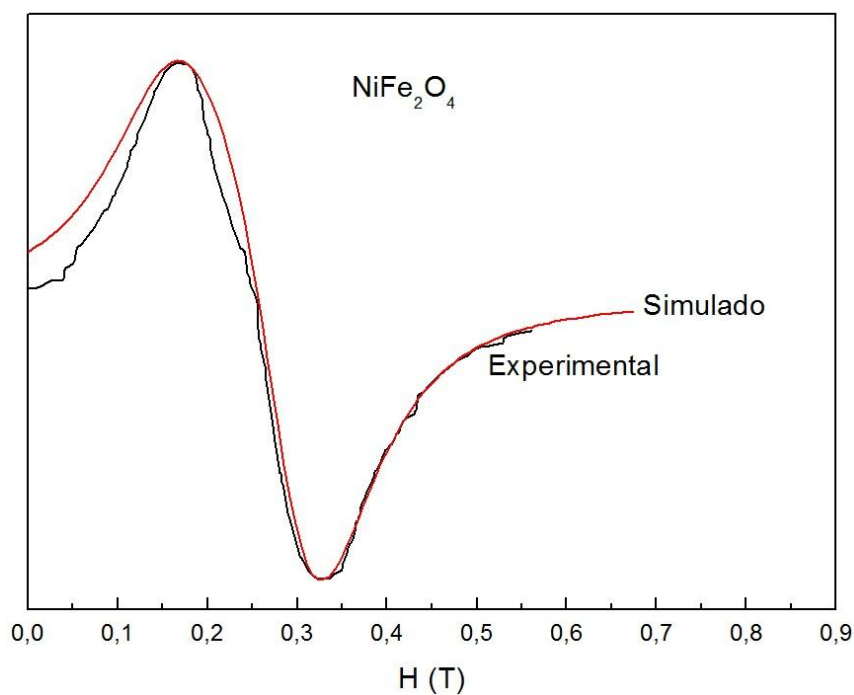


FIG. 4.15 Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de NiFe_2O_4 .

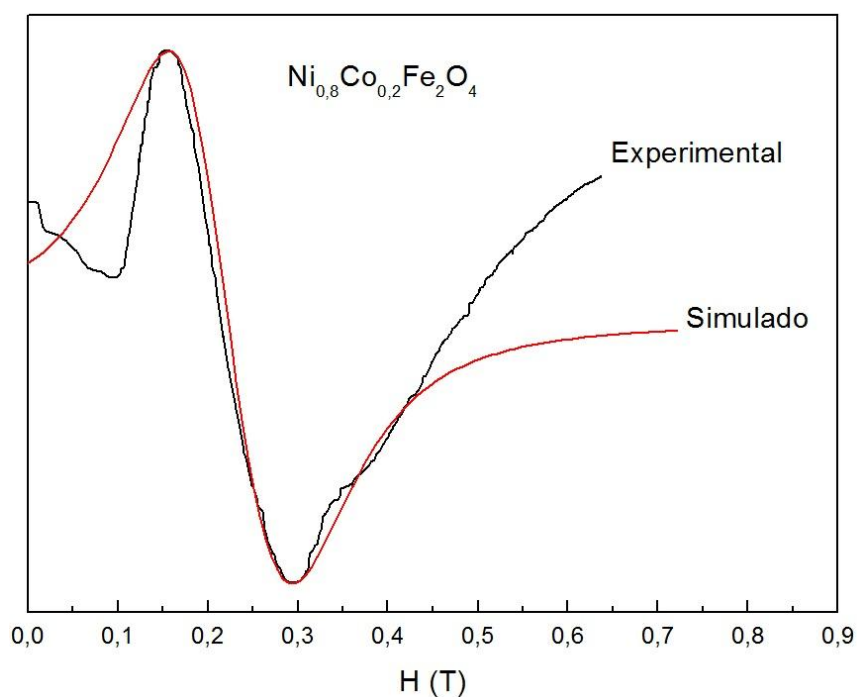


FIG.4.16 Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

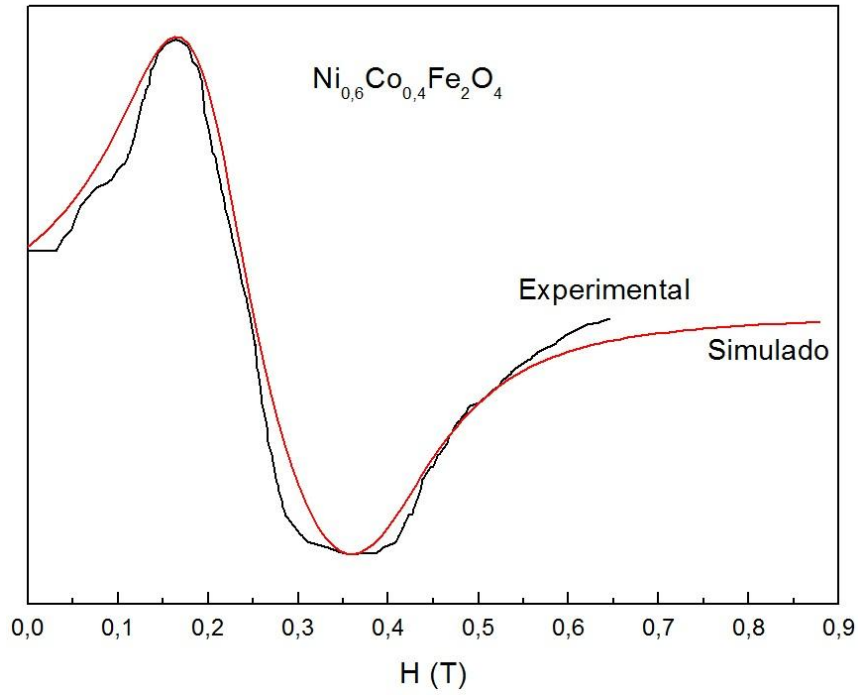


FIG.4.17 Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

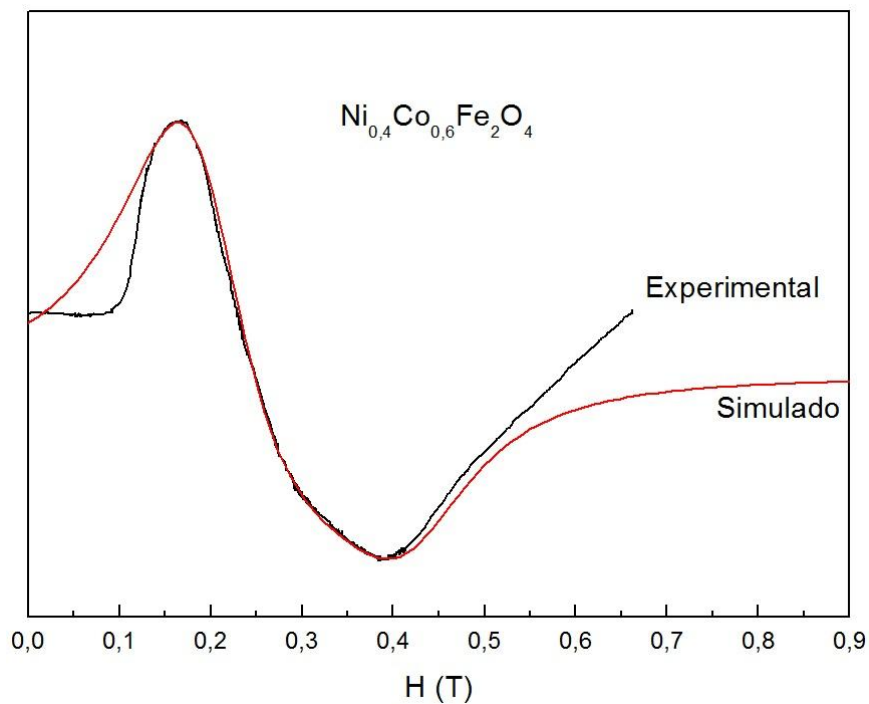


FIG.4.18 Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

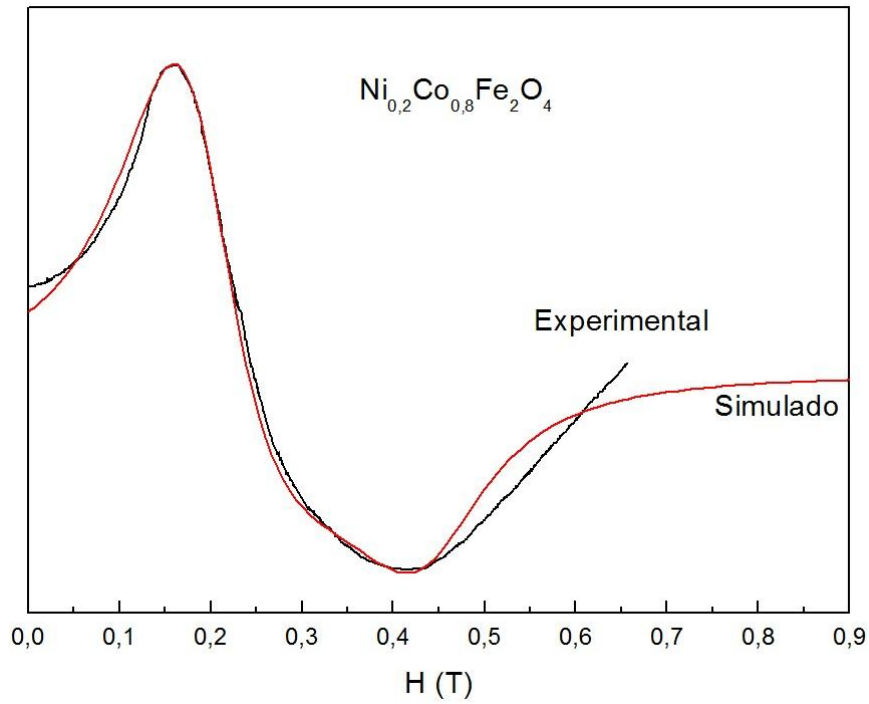


FIG. 4.19 Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

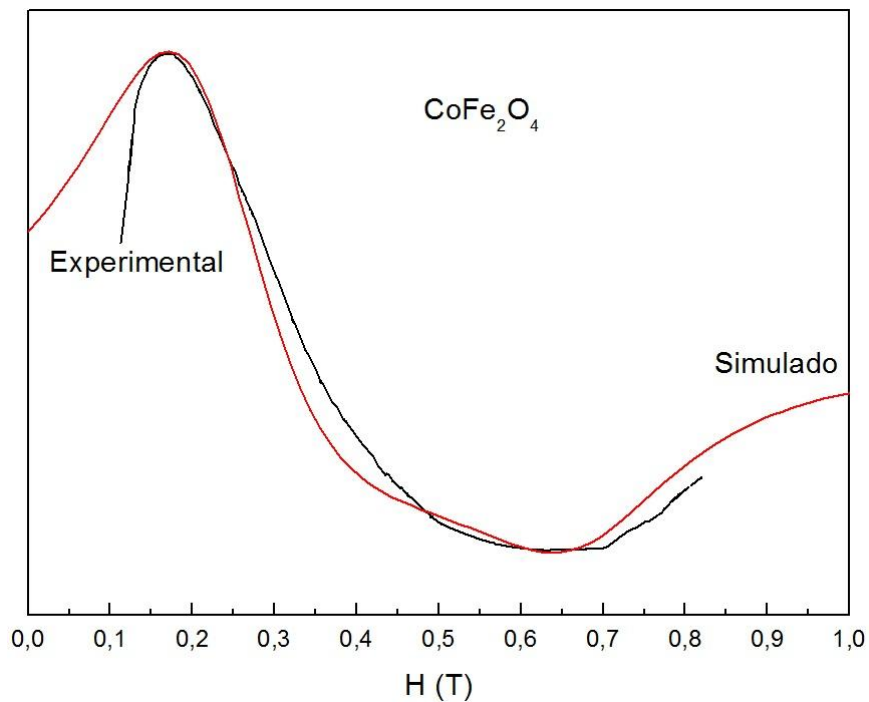


FIG. 4.20 Comparação entre os espectros experimental e simulado de ressonância magnética da amostra de CoFe_2O_4 .

TAB. 4.3 Parâmetros da simulação dos espectros de ressonância magnética das amostras $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Concentração de cobalto (x)	Fator g	Campo de anisotropia (T)	Largura de linha intrínseca (T)
0,0	2,10	-0,0715	0,2950
0,2	2,10	0,0400	0,2690
0,4	2,10	0,0600	0,2448
0,6	2,10	0,0752	0,2100
0,8	2,10	0,0782	0,1820
1,0	2,10	0,0800	0,1800

A FIG.4.21 exibe o comportamento do campo de anisotropia com o aumento da concentração relativa de cobalto nas amostras.

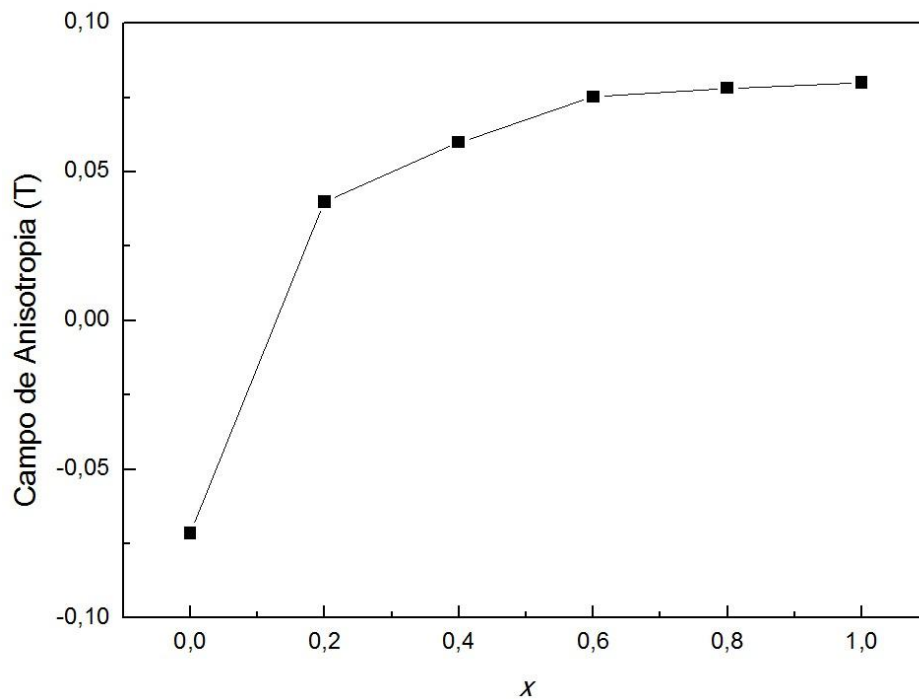


FIG.4.21 Variação do campo de anisotropia com a concentração de cobalto nas amostras $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Pela FIG. 4.21 constata-se que o campo de anisotropia assume valores cada vez maiores à medida que se aumenta a concentração de cobalto, fato diretamente relacionado à anisotropia positiva do cobalto em face da anisotropia negativa do níquel.

4.1.3 CÁLCULO DAS CONSTANTES DE ANISOTROPIA

As constantes de anisotropia magnetocristalina das amostras deste trabalho foram obtidas através da EQ. (3.13). Para tal, foram utilizados os campos de anisotropia da TAB. 4.3 e os resultados experimentais de SINGHAL, SINGH, BARTHWAL e CHANDRA (2005) para a magnetização de saturação.

A TAB. 4.4 apresenta os valores da constante de anisotropia calculados para todas as amostras.

TAB. 4.4 Parâmetros usados nos cálculos da constante de anisotropia de amostras de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

x	Massa Específica (g/cm³)	M_s (emu/g)	M_s (A/m)	Campo de Anisotropia (T)	Constante de Anisotropia (J/m³)
0	5,380	47,6	2,56 x 10 ⁵	-0,0715	-1,15 x 10 ⁵
0,2	5,362	53,9	2,89 x 10 ⁵	0,0400	0,73 x 10 ⁵
0,4	5,344	61,5	3,28 x 10 ⁵	0,0600	1,24 x 10 ⁵
0,6	5,326	69,3	3,69 x 10 ⁵	0,0752	1,74 x 10 ⁵
0,8	5,308	74,7	3,96 x 10 ⁵	0,0782	1,95 x 10 ⁵
1,0	5,290	84,5	4,47 x 10 ⁵	0,0800	2,25 x 10 ⁵

Partindo dos resultados experimentais de SINGHAL, SINGH, BARTHWAL e CHANDRA (2005) para as densidades de NiFe_2O_4 e de CoFe_2O_4 , as densidades das demais amostras foram calculadas a fim de se promover a conversão da magnetização de saturação de emu/g para A/m.

4.1.4 CONSTANTE DE ANISOTROPIA DOS ÍONS NOS SÍTIOS A E B

De acordo com DE BIASI e CARDOSO (2012), a constante de anisotropia total de um composto pode ser expressa por meio de uma combinação linear das anisotropias de todos os íons envolvidos. Neste sentido, ao se considerar a fração de ocupação dos íons de níquel, cobalto e ferro nos sítios A e B, a constante de anisotropia magnetocristalina relacionada a cada íon nos sítios da estrutura pode ser estimada.

A partir dos valores para a constante de anisotropia da TAB. 4.4, dos resultados experimentais de SINGHAL, SINGH, BARTHWAL e CHANDRA (2005) para a fração de ocupação dos íons de Ni^{2+} , Co^{2+} e Fe^{3+} nos sítios A e B e do método proposto por DE BIASI e CARDOSO (2012), as seguintes equações foram obtidas:

$$K_{0,0} = 1,0K_{Fe}^A + 1,0K_{Ni}^B + 1,0K_{Fe}^B = -1,15 \times 10^5 \text{ J} / \text{m}^3 \quad (4.1)$$

$$K_{0,2} = 0,16K_{Co}^A + 0,84K_{Fe}^A + 0,04K_{Co}^B + 0,8K_{Ni}^B + 1,16K_{Fe}^B = 0,73 \times 10^5 \text{ J} / \text{m}^3 \quad (4.2)$$

$$K_{0,4} = 0,24K_{Co}^A + 0,76K_{Fe}^A + 0,16K_{Co}^B + 0,6K_{Ni}^B + 1,24K_{Fe}^B = 1,24 \times 10^5 \text{ J} / \text{m}^3 \quad (4.3)$$

$$K_{0,6} = 0,32K_{Co}^A + 0,68K_{Fe}^A + 0,28K_{Co}^B + 0,4K_{Ni}^B + 1,32K_{Fe}^B = 1,74 \times 10^5 \text{ J} / \text{m}^3 \quad (4.4)$$

$$K_{0,8} = 0,36K_{Co}^A + 0,64K_{Fe}^A + 0,44K_{Co}^B + 0,2K_{Ni}^B + 1,36K_{Fe}^B = 1,95 \times 10^5 \text{ J} / \text{m}^3 \quad (4.5)$$

$$K_{1,0} = 0,4K_{Co}^A + 0,6K_{Fe}^A + 0,6K_{Co}^B + 1,4K_{Fe}^B = 2,25 \times 10^5 \text{ J / m}^3 \quad (4.6)$$

Os resultados experimentais DE BIASI e CARDOSO (2012) para $K_{Co}^A, K_{Fe}^A, K_{Co}^B$ e K_{Fe}^B , aliados à distribuição catiônica estimada por SINGHAL, SINGH, BARTHWAL e CHANDRA (2005), possibilitaram, para o caso da ferrita de cobalto pura, um novo cálculo da constante de anisotropia, como mostra a EQ.(4.7).

$$K_{1,0} = 4,89 \times 10^5 \text{ J / m}^3 \quad (4.7)$$

A partir deste resultado, com o propósito de compatibilizar os valores das constantes de anisotropia da TAB. 4.4 estimadas pela magnetização de saturação e expressas nas EQS. (4.1), (4.2), (4.3), (4.4), (4.5) e (4.6) com a anisotropia obtida pelas constantes DE BIASI e CARDOSO (2012), foi realizado um cálculo de proporcionalidade entre os valores de $K_{1,0}$ das EQS. (4.7) e (4.6).

$$\frac{4,89 \times 10^5 \text{ J / m}^3}{2,25 \times 10^5 \text{ J / m}^3} = 2,17 \quad (4.8)$$

Desta maneira, a multiplicação das anisotropias da TAB. 4.4 pelo fator da EQ. (4.8) garante a compatibilização dos dados e permite o cálculo da constante de anisotropia K_{Ni}^B a partir das constantes $K_{Co}^A, K_{Fe}^A, K_{Co}^B$ e K_{Fe}^B estimadas por DE BIASI e CARDOSO (2012).

Assim, as novas equações para as $K_{0,0}, K_{0,2}, K_{0,4}, K_{0,6}, K_{0,8}$ e $K_{1,0}$ são:

$$K_{0,0} = 1,0K_{Fe}^A + 1,0K_{Ni}^B + 1,0K_{Fe}^B = -2,50 \times 10^5 \text{ J / m}^3 \quad (4.9)$$

$$K_{0,2} = 0,16K_{Co}^A + 0,84K_{Fe}^A + 0,04K_{Co}^B + 0,8K_{Ni}^B + 1,16K_{Fe}^B = 1,58 \times 10^5 \text{ J / m}^3 \quad (4.10)$$

$$K_{0,4} = 0,24K_{Co}^A + 0,76K_{Fe}^A + 0,16K_{Co}^B + 0,6K_{Ni}^B + 1,24K_{Fe}^B = 2,69 \times 10^5 \text{ J / m}^3 \quad (4.11)$$

$$K_{0,6} = 0,32K_{Co}^A + 0,68K_{Fe}^A + 0,28K_{Co}^B + 0,4K_{Ni}^B + 1,32K_{Fe}^B = 3,78 \times 10^5 \text{ J / m}^3 \quad (4.12)$$

$$K_{0,8} = 0,36K_{Co}^A + 0,64K_{Fe}^A + 0,44K_{Co}^B + 0,2K_{Ni}^B + 1,36K_{Fe}^B = 4,23 \times 10^5 J / m^3 \quad (4.13)$$

$$K_{1,0} = 0,4K_{Co}^A + 0,6K_{Fe}^A + 0,6K_{Co}^B + 1,4K_{Fe}^B = 4,89 \times 10^5 J / m^3 \quad (4.14)$$

Os valores calculados para K_{Ni}^B em cada caso foram:

$$K_{0,0} : K_{Ni}^B = 7,52 \times 10^5 J / m^3 \quad (4.15)$$

$$K_{0,2} : K_{Ni}^B = 9,72 \times 10^5 J / m^3 \quad (4.16)$$

$$K_{0,4} : K_{Ni}^B = 9,83 \times 10^5 J / m^3 \quad (4.17)$$

$$K_{0,6} : K_{Ni}^B = 10,00 \times 10^5 J / m^3 \quad (4.18)$$

$$K_{0,8} : K_{Ni}^B = 9,48 \times 10^5 J / m^3 \quad (4.19)$$

O que nos dá uma média para K_{Ni}^B igual a $9,31 \times 10^5 J / m^3$.

4 CONCLUSÕES

A partir de nitratos de níquel, cobalto e ferro, nanopartículas de ferritas mistas de níquel e cobalto ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) com concentrações de cobalto, x , iguais a 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 foram produzidas pelo método sol-gel/combustão.

Pela técnica de difração de raios X foi confirmada, em todas as amostras, a formação da fase ferrita, assim como foram estimados tamanhos médios de cristalitos de ordem nanométrica, com dimensões abaixo de 23 nanômetros.

As medidas de ressonância magnética mostraram um aumento do campo de anisotropia com a elevação da concentração de cobalto nas amostras e também possibilitaram o cálculo da constante de anisotropia dos íons Ni^{2+} em sítios de simetria octaédrica.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Uma das sugestões para a continuação da pesquisa relatada neste trabalho relaciona-se à obtenção de espectros Mössbauer em baixas temperaturas como forma de confirmar a distribuição catiônica dos íons Ni^{2+} , Co^{2+} e Fe^{3+} nos sítios da estrutura, tendo em vista que, à temperatura ambiente, não foi possível a obtenção de espectros dotados de sextetos bem definidos que possibilitassem ajustes confiáveis por este método.

Outra sugestão diz respeito ao uso de outros métodos de caracterização, como a microscopia eletrônica, para determinar a distribuição de tamanho das nanopartículas.

Medidas de magnetometria de amostra vibrante seriam interessantes, por possibilitarem a confirmação dos dados usados neste trabalho para a magnetização de saturação, além de permitirem a medida de outras propriedades como coercividade e remanência.

Fichas cristalográficas de ferritas mistas de níquel e cobalto ($\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) poderiam também ser criadas a fim de utilizar o método de Rietveld para quantificar todas as fases que venham estar presentes nas amostras, calcular os tamanhos médios de cristalitos, parâmetros de rede e densidade.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLANCO-GUTIÉRREZ, V.; GALLASTEGUI, J.A.; BONVILLE, P.; TORRALVO-FERNAND FERNANDÉZ, M.J.; SÁEZ-PUCHE, R. MFe_2O_4 (M: Co^{2+} , Ni^{2+}) Nanoparticles: Mössbauer and X-ray Absorption Spectroscopies Studies and High-Temperature Superparamagnetic Behavior. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 24331-24339, 2012.
- BRICEÑO, S.; BRÄMER-ESCAMILLA, W.; SILVA, P.; DELGADO, G.E.; PLAZA, E.; PALACIOS, J.; CAÑIZALES, E. Effects of synthesis variables on the magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 2926-2931, 2012.
- CARDOSO, L.H.G. **Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Mistas De Cobalto e Zinco**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- CARTA, D.; CASULA, M.F.; FALQUI, A.; LOCHE, D.; MOUNTJOY, G.; SANGREGORIO, C.; CORRIAS, A. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 8606-8615, 2009.
- CULLITY, B.D.; GRAHAM, C.D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2nd ed. New Jersey: Wiley, 2009. 550 p.
- DE BIASI, R.S.; CARDOSO, L.H.G. A simple model for the magnetocrystalline anisotropy in mixed ferrite nanoparticles. **Physica B**, v. 407, p. 3893-3896, 2012.
- GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2nd ed. Pittsburgh: Springer, 2006. 445p.
- GRISCOM, D.L. Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 67, p. 81-118, 1984.
- HANKARE, P.P.; SANADI, K.R.; GARADKAR, K.M.; PATIL, D.R.; MULLA, I.S. Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 383-388, 2013.
- HASHIM, M.; ALIMUDDIN; KUMAR, S.; SHIRSATH, S.E.; KOTNALA R.K.; SHAH, J.; KUMAR, R. Synthesis and characterization of Ni^{2+} substituted cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, p. 364-374, 2013.
- HUANG, Y.; TANG, Y.; WANG, J.; CHEN, Q. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 394-397, 2006.

- KAMBALE, R.C.; SHAIKH, P.A.; KAMBLE, S.S.; KOLEKAR, Y.D. Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 478, p. 599-603, 2009.
- KHAN, K.; MAQSOOD, A.; ANIS-UR-REHMAN, M.; MALIK, M.A.; AKRAM, M. Structural, Dielectric, and Magnetic Characterization of Nanocrystalline Ni-Co Ferrites. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 25, p. 2707-2711, 2012.
- MAAZ, K.; KARIM, S.; MASHIATULLAH, A.; LIU, J.; HOU, M.D.; SUN, Y.M.; DUAN, J.L.; YAO, H.J.; MO, D.; CHEN, Y.F. Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. **Physica B**, v. 404, p. 3947-3951, 2009.
- MAAZ, K.; KIM, G.H. Single domain limit for $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles synthesized by coprecipitation route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, p. 359-364, 2012.
- MAHMOUD, M.H.; ELSHAHAWY, A.M.; MAKHLOUF, S.A.; HAMDEH, H.H. Mössbauer and magnetization studies of nickel ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 343, p. 21-26, 2013.
- 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**, v. 212, p. 80-88, 2011.
- NELSON, J.B.; RILEY, D.P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. **Proceedings of the Physical Society**, 57, 1945. 160.
- NGOMSIK, A.F.; BEE, A.; DRAYE, M.; COTE, G.; CABUIL, V. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, p. 963-970, 2005.
- O'HANDLEY, R.C. **Modern Magnetic Materials Principles and Applications**. Wiley, 2000. 740 p.
- PANKHURST, Q.A.; CONNOLLY, J.; JONES, S.K.; DOBSON, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, p. 167-181, 2003.
- POOLE, C.P. **Electron Spin Resonance**. 1st ed. New York: Wiley, 1967. 922p.
- SINGHAL, S.; SINGH, J.; BARTHWAL, S.K.; CHANDRA, K. Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites ($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 3183-3189, 2005.

SLATINEANU, T.; IORDAN, A.R.; OANCEA, V.; PALAMARU, M.N.; DUMITRU, I.; CONSTANTIN, C.P.; CALTUN, O.F. Magnetic and dielectric properties of Co-Zn ferrite. **Materials Science and Engineering B**, v. 178, p. 1040-1047, 2013.

TAYLOR, P.C.; BRAY, P.J. Computer Simulations of Magnetic Resonance Spectra Observed in Polycrystalline and Glassy Samples. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 2, p. 305-331, 1970.