

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

LUCIA HELENA GUIMARÃES CARDOSO

**NANOPARTÍCULAS DE MAGNESIOFERRITA PRODUZIDAS
PELO MÉTODO SOL-GEL/COMBUSTÃO**

Rio de Janeiro

2008

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

LUCIA HELENA GUIMARÃES CARDOSO

**NANOPARTÍCULAS DE MAGNESIOFERRITA PRODUZIDAS PELO
MÉTODO SOL-GEL/COMBUSTÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

Rio de Janeiro

2008

C2008

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.

C268n Cardoso, Lucia Helena Guimarães
Nanopartículas de Magnetoferrita produzidas pelo
método Sol-Gel/Combustão / Lucia Helena Guimarães
Cardoso. - Rio de Janeiro: IME, 2008.

120f.:il.,graf.,tab.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de
Engenharia – 2008.

1. Magnetoferrita 2. Materiais Nanoestruturados
I. Título II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 620.187

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

LUCIA HELENA GUIMARÃES CARDOSO

**NANOPARTÍCULAS DE MAGNESIOFERRITA PRODUZIDAS PELO
MÉTODO SOL-GEL/COMBUSTÃO**

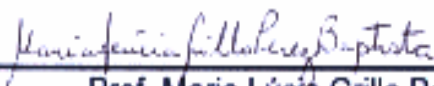
Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

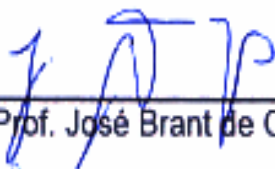
Aprovada em 15 de abril pela seguinte Banca Examinadora:



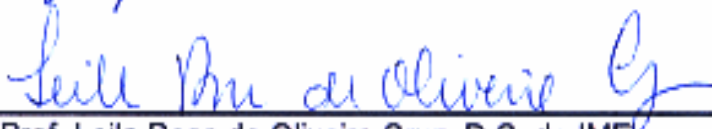
Prof. Ronaldo Sergio de Biasi, Ph. D. do IME - Presidente



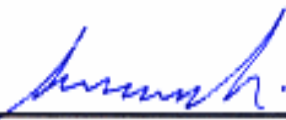
Prof. Maria Lúcia Grillo Perez Baptista, D.C. da UERJ



Prof. José Brant de Campos, D.C. do INT



Prof. Leila Rosa de Oliveira Cruz, D.C. do IME



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

Rio de Janeiro
2008

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus por me dar vida, saúde e coragem para concluir com êxito o meu curso de mestrado, enfrentando todas as adversidades encontradas pelo caminho ao longo deste período.

Agradeço ao meu grande e admirável orientador, Prof. Dr. Ronaldo Sergio de Biasi pelos conselhos, amizade, incentivo, compreensão e, sobretudo, por acreditar em mim, mesmo quando eu não entendia suas explicações e por contribuir ao longo deste período de convivência de forma decisiva e crucial para a minha formação.

Agradeço ao Prof. Dr. José Brant de Campos pela obtenção e principalmente por sua dedicação na análise dos espectros de raios X, bem como as discussões construtivas sobre o meu trabalho, inclusive depois de seu expediente de trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Dalber Candela por toda a sua atenção na obtenção dos espectros Mössbauer, na análise dos mesmos, nas discussões que promoveram o progresso desta dissertação e por me ensinar a utilizar o software NORMOS, que foi de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Meus agradecimentos especiais ao Prof. Dr. João Batista da UFRGS por abrir as portas da universidade para mim mesmo sem me conhecer pessoalmente, realizando medidas Mössbauer em seu laboratório com a rapidez que meus prazos exigiam.

Toda a minha gratidão para o Prof. Dr. André Ben-Hur pela amizade, conversas, “cafés”, atenção e assistência no uso do laboratório desde o cálculo dos reagentes até a obtenção dos primeiros espectros de ressonância que foi de inestimável valor durante a elaboração da minha proposta de dissertação.

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Luiz Ferreira pela idéia genial e confecção da ferramenta que otimizou o sistema de trabalho do laboratório. Serei eternamente grata por sua idéia fantástica.

Meus agradecimentos tanto para a equipe do laboratório de cerâmica, principalmente ao engenheiro Carlos Roberto Corrêa da Costa, quanto para a equipe do laboratório de biomateriais por disponibilizar equipamentos e utensílios dos respectivos laboratórios para a preparação das amostras.

Agradeço aos professores: Major André Luiz Pinto, Carlos Luiz Ferreira, Cláudio Rios Maria, Leila Rosa de Oliveira Cruz, Luís Henrique Leme Louro, Luiz Paulo Mendonça Brandão, Ronaldo Sergio de Biasi, pelos cursos por eles ministrados, os quais contribuíram em grande parte para a minha formação acadêmica e construção do meu pensamento científico.

Agradeço especialmente aos meus pais, Julio Cesar e Maria Helena, que nunca deixaram faltar nada desde a minha infância e me deram todo o apoio e incentivo durante o meu período de mestrado em todos os momentos, contribuindo com tudo o que foi necessário para que eu tivesse a serenidade de me dedicar integralmente à minha dissertação.

Agradeço ao meu amado noivo, amigo e cúmplice Alexandre Ramos pela compreensão durante o período da escrita deste trabalho, pelo carinho, paciência e apoio não só nos estudos como também em todos os momentos importantes da minha vida.

Agradeço à Dora Cristina que foi não só minha companheira de laboratório, mas também companheira de comemorações, frustrações e expectativas a cada resultado obtido ao longo do período de desenvolvimento desta dissertação.

Por último, agradeço ao CNPQ pelo apoio financeiro fornecido durante todo o tempo decorrido até a conclusão do mestrado.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	8
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	13
LISTA DE SIGLAS	16
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Motivação para a Pesquisa	19
1.2 Escolha do Tema.....	21
1.3 Objetivos da Pesquisa	22
1.4 Organização do Trabalho	22
2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	23
2.1 Superparamagnetismo	23
2.2 Estrutura Cristalina	28
2.3 Magnésioferrita	30
3 TÉCNICAS DE MEDIDA	33
3.1 Difração de Raios X.....	33
3.1.1 Método de Rietveld.....	35
3.2 Espectroscopia Mössbauer	37
3.2.1 A Forma dos Espectros Mössbauer.....	43
3.2.1.1 Deslocamento Isomérico	45
3.2.1.2 Efeito Zeeman	46
3.2.1.3 Desdobramento Quadrupolar	48
3.2.2 O Superparamagnetismo na Espectroscopia Mössbauer.....	49
4 TRABALHOS ANTERIORES.....	51
4.1 Nanopartículas de Magnésioferrita	51
4.2 Os Métodos Sol-Gel, Combustão e Sol-Gel/Combustão	53

5	MATERIAIS E MÉTODOS	55
5.1	Fabricação de Nanopartículas de Magnetioferrita	55
5.1.1	Nomenclatura das Amostras	59
5.2	Métodos de Medida	61
5.2.1	Tamanho Médio dos Cristalitos	61
5.2.2	Distribuição de Tamanhos	61
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1	Espectros de Raios X	63
6.1.1	Série A.....	63
6.1.2	Série B.....	67
6.1.3	Série C.....	70
6.1.4	Série D.....	73
6.1.5	Série E.....	76
6.2	Espectros Mössbauer	81
6.2.1	Espectros Mössbauer à Temperatura Ambiente	81
6.2.2	Espectros Mössbauer à Temperatura do Hélio Líquido.....	86
6.2.3	Variação dos Espectros Mössbauer com a Temperatura.....	87
6.2.3.1	Determinação da Distribuição de Tamanhos.....	98
7	CONCLUSÕES	108
8	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	110
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
10	APÊNDICE	114

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	Esquema de remoção de agentes contaminantes por nanopartículas	20
FIG. 2.1	Domínios de um material ferromagnético ou ferrimagnético.	23
FIG. 2.2	Gráfico da função log-normal	26
FIG. 2.3	Gráfico da função $f(T)$	27
FIG. 2.4	Sítios catiônicos em uma ferrita (a) Sítio tetraédrico; (b) sítio octaédrico.....	29
FIG. 2.5	Estrutura da magnesioferrita (GATESHKI, PETKOV, PRADHAN e VOGHT, 2005).....	32
FIG. 2.6	Diagrama de fases do sistema $MgO-Fe_2O_3$	32
FIG. 3.1	Geometria da condição de Bragg.	34
FIG. 3.2	Efeito Mössbauer.....	37
FIG. 3.3	(a) Emissão de um fóton; (b) absorção do fóton.....	38
FIG. 3.4	Espectro de emissão nuclear.	40
FIG. 3.5	Comparação esquemática entre os espectros de emissão e absorção nuclear.....	41
FIG. 3.6	Esquema simplificado de um experimento Mössbauer.....	43
FIG. 3.7	Espectro Mössbauer de uma amostra com partículas superparamagnéticas de magnesioferrita.....	44
FIG. 3.8	Decaimento esquemático do ^{57}Co em ^{57}Fe	45
FIG. 3.9	Espectro mostrando um deslocamento isomérico.....	46
FIG. 3.10	Representação esquemática do sexteto associado ao efeito Zeeman....	47
FIG. 3.11	Espectro Mössbauer de uma amostra de magnesioferrita, mostrando o sexteto hiperfino.	47
FIG. 3.12	Representação esquemática do dublete associado ao desdobramento quadrupolar.	48
FIG. 4.1	Auto-combustão da amostra (THOMPSON, SHIRTCLIFFE, O'KEEFE, APPLETON e PERRY, 2005).....	54
FIG. 5.1	Fabricação de nanopartículas de magnesioferrita pelo método sol- gel/combustão.....	57

FIG. 5.2	Diagrama de blocos das séries A e B.....	58
FIG. 5.3	Diagrama de blocos das séries C, D e E.....	59
FIG. 5.4	Espaço amostral.....	60
FIG. 6.1	Espectro de difração de raios X da amostra MFA.....	64
FIG. 6.2	Espectro de difração de raios X da amostra MF400A.....	64
FIG. 6.3	Espectro de difração de raios X da amostra MF500A.....	65
FIG. 6.4	Espectro de difração de raios X da amostra MF600A.....	65
FIG. 6.5	Espectro de difração de raios X da amostra MF700A.....	66
FIG. 6.6	Comparação de espectros de raios X da série A.....	66
FIG. 6.7	Espectro de difração de raios X da amostra MFB.....	67
FIG. 6.8	Espectro de difração de raios X da amostra MF400B.....	68
FIG. 6.9	Espectro de difração de raios X da amostra MF500B.....	68
FIG. 6.10	Espectro de difração de raios X da amostra MF700B.....	69
FIG. 6.11	Comparação de espectros de raios X da série B.....	69
FIG. 6.12	Espectro de difração de raios X da amostra MFC.....	70
FIG. 6.13	Espectro de difração de raios X da amostra MF400C.....	71
FIG. 6.14	Espectro de difração de raios X da amostra MF500C.....	71
FIG. 6.15	Espectro de difração de raios X da amostra MF700C.....	72
FIG. 6.16	Comparação de espectros de raios X da série C.....	72
FIG. 6.17	Espectro de difração de raios X da amostra MFD.....	73
FIG. 6.18	Espectro de difração de raios X da amostra MF400D.....	74
FIG. 6.19	Espectro de difração de raios X da amostra MF700D.....	74
FIG. 6.20	Comparação de espectros de raios X da série D.....	75
FIG. 6.21	Espectro de difração de raios X da amostra MFE.....	76
FIG. 6.22	Espectro de difração de raios X da amostra MF400E.....	76
FIG. 6.23	Espectro de difração de raios X da amostra MF500E.....	77
FIG. 6.24	Espectro de difração de raios X da amostra MF700E.....	77
FIG. 6.25	Comparação de espectros de raios X da série E.....	78
FIG. 6.26	Comparação de diâmetros médios dos cristalitos: (a) Solução em banho-maria e (b) solução diretamente na placa-quente	80
FIG. 6.27	Porcentagem da fase hematita presente em cada série.....	80
FIG. 6.28	Espectros Mössbauer de amostras da série A à temperatura ambiente.....	82

FIG. 6.29	Espectros Mössbauer de amostras da série B à temperatura ambiente.	83
FIG. 6.30	Espectros Mössbauer de amostras da série C à temperatura ambiente.	83
FIG. 6.31	Espectros Mössbauer de amostras da série D à temperatura ambiente.	84
FIG. 6.32	Espectros Mössbauer de amostras da série E à temperatura ambiente.	84
FIG. 6.33	Espectros Mössbauer à temperatura do hélio líquido para as amostras não tratadas termicamente.	86
FIG. 6.34	Espectros Mössbauer da amostra MFA para várias temperaturas.	88
FIG. 6.35	Gráfico da área magnética em função da temperatura de medida para a amostra MFA.	90
FIG. 6.36	Espectros Mössbauer da amostra MF400A para várias temperaturas.	91
FIG. 6.37	Gráfico da área magnética em função da temperatura de medida para a amostra MF400A.	93
FIG. 6.38	Espectros Mössbauer da amostra MF500A para várias temperaturas.	94
FIG. 6.39	Espectros Mössbauer da amostra MF600A para várias temperaturas.	95
FIG. 6.40	Gráfico da área magnética em função da temperatura de medida para a amostra MF500A.	97
FIG. 6.41	Gráfico da área magnética em função da temperatura de medida para a amostra MF600A.	97
FIG. 6.42	Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(T)$ para a amostra MFA.	98
FIG. 6.43	Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(T)$ para a amostra MF400A.	99
FIG. 6.44	Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(T)$ para a amostra MF500A.	99
FIG. 6.45	Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(T)$ para a amostra MF600A.	100
FIG. 6.46	Curvas $P(T)$ não normalizadas de amostras da série A: (a) MFA, (b) MF400A, (c) MF500 e (d) MF600A.	101
FIG. 6.47	Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(D)$ para a amostra MFA.	102
FIG. 6.48	Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(D)$ para a amostra MF400A.	103

FIG. 6.49 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(D)$ para a amostra MF500A	103
FIG. 6.50 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(D)$ para a amostra MF600A	104
FIG. 6.51 Curvas $P(D)$ não normalizadas de amostras da série A: (a) MFA, (b) MF400A, (c) MF500 e (d) MF600A.....	105
FIG. 6.52 Curvas de $P(T)$ normalizadas de amostras da série A.	106
FIG. 6.53 Distribuições de tamanho dos cristalitos para amostras da série A.....	107

LISTA DE TABELAS

TAB. 6.1	Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série A	67
TAB. 6.2	Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série B	70
TAB. 6.3	Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série C	73
TAB. 6.4	Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série D	75
TAB. 6.5	Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série E	78
TAB. 6.6	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente de amostras da série A	82
TAB. 6.7	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente de amostras das séries B, C, D e E	85
TAB. 6.8	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer da amostra MFA para várias temperaturas de medida	89
TAB. 6.9	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer da amostra MF400A para várias temperaturas de medida	92
TAB. 6.10	Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras MF500A e MF600A para várias temperaturas de medida	96
TAB. 6.11	Parâmetros de ajuste da função $f(T)$ da EQ. (2.7)	100
TAB. 6.12	Temperaturas de desbloqueio de amostras da série A	102
TAB. 6.13	Parâmetros de ajuste da função $f(D)$ da EQ. (2.7)	104
TAB. 6.14	Constantes de normalização de amostras da série A	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

ΔE_P	– energia da parede de Bloch
ΔE_m	– energia magnetostática
KV	– energia de barreira
k_B	– constante de Boltzmann
T	– temperatura
t_m	– tempo característico de uma medida
T_d	– temperatura crítica de desbloqueio
C	– constante
A	– amplitude
w	– Largura do pico
x_c	– ponto de máximo da curva
R	– constante de integração
$\langle D \rangle$	– diâmetro médio dos cristalitos
M	– íon metálico divalente
M_S	– Magnetização de saturação
M_M	– momento magnético
T_c	– temperatura de Curie
T_T	– temperatura de tratamento
E	– energia de transferência catiônica entre sítios A e B
d_{hkl}	– distância interplanar
n'	– ordem da difração
R_h	– função residual
h_i^{obs}	– intensidade observada
h_i^{calc}	– intensidade calculada
w_i	– vetor n -dimensional
R_f	– indicador estatístico R -fator de estrutura
R_B	– indicador estatístico R -Bragg

R_p	– indicador estatístico R -perfil
R_{Wp}	– indicador estatístico R -perfil ponderado
R_e	– indicador estatístico R -esperado
I_K	– intensidade da reflexão de Bragg
n	– número de parâmetros ajustados
P	– número de observações
H_L	– alargamento lorentziano
H_G	– alargamento gaussiano
Δt	– tempo de vida finito
ΔE	– incerteza da energia
E_0	– diferença de energia entre dois níveis nucleares
E_R	– energia de recuo
E_γ	– energia de emissão do fóton
E_D	– diferença de energia devido ao efeito Doppler
v	– velocidade do átomo no movimento de vibração
c	– velocidade da luz
p	– momento linear do fóton
f	– fração dos núcleos que não recuam
$\langle x^2 \rangle$	– média quadrática da amplitude de vibração do átomo emissor
T_m	– temperatura máxima
I_e	– spin nuclear total do estado excitado
I_f	– spin nuclear total do estado fundamental
m	– número quântico
S	– spin nuclear
T_1	– temperatura de agitação da solução
T_2	– temperatura de formação da fase gel
T_3	– temperatura de ignição
B_{hf}	– campo magnético hiperfino
ISO	– deslocamento isomérico
QUA	– desdobramento quadrupolar
WID	– largura de linha
r^2	– coeficiente de correlação

SÍMBOLOS

$E(\theta)$	– energia da anisotropia magnetocristalina
θ	– ângulo entre o eixo de anisotropia e o eixo de magnetização
τ	– tempo de relaxação magnética
$P(T)$	– distribuição das temperaturas de desbloqueio
$f(T)$	– função distribuição de tamanhos das partículas
$y(x)$	– função log-normal
$D_c(T)$	– diâmetro crítico na temperatura T
$P^*(D)$	– distribuição de diâmetros não normalizada
$P(D)$	– distribuição de diâmetros normalizada
λ	– grau de inversão
α	– constante
η	– fração de íons de magnésio em sítios tetraédricos
μ_B	– magnéton de Bohr
θ	– direção de difração
λ	– comprimento de onda
Γ	– largura dos espectros de emissão
λ	– comprimento de onda do fóton emitido
ν_m	– frequência máxima dos modos de vibração da rede
σ	– seção de choque
σ_0	– máxima seção de choque
α	– coeficiente de conversão interna total
δ	– deslocamento isomérico
δR	– diferença do raio nuclear médio entre os estados excitado e fundamental
$ \psi_A(0) $	– módulo da densidade de probabilidade da distribuição eletrônica do núcleo absorvedor
$ \psi_F(0) $	– módulo da densidade de probabilidade da distribuição eletrônica do núcleo emissor
τ	– tempo de relaxação spin-rede
τ_L	– constante de tempo da amostra

LISTA DE SIGLAS

- GOF* – indicador estatístico *Goodness of fit*
DRX – difração de raios X
SQUID – *superconducting quantum interference device*
MET – microscopia eletrônica de transmissão
MEV – microscopia eletrônica de varredura
CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

RESUMO

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

Este trabalho teve por objetivo estudar as propriedades de nanopartículas magnéticas de magnetoferrita (MgFe_2O_4) produzidas pelo método sol-gel/combustão usando os métodos de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer, tendo em vista a determinação do tamanho médio dos cristalitos e a distribuição de tamanhos dos mesmos.

O tamanho médio dos cristalitos em cada amostra foi determinado por difração de raios X. Os espectros Mössbauer confirmaram a presença de cristalitos de dimensões nanométricas nas amostras com características superparamagnéticas e foram usados para determinar a distribuição de tamanhos dos cristalitos a partir de espectros medidos em várias temperaturas entre 4 K e temperatura ambiente. Os resultados mostraram que o método sol-gel/combustão permite produzir nanopartículas de magnetoferrita cujas dimensões podem ser controladas através de tratamentos térmicos sem alterar significativamente a distribuição de tamanhos.

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 study the properties of nanoparticles of magnesioferrite (MgFe_2O_4) prepared by the sol-gel/combustion technique, using, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, in order to determine the average size and the size distribution of the crystallites.

The average size of the crystallites in each sample was determined by X-ray diffraction. Mössbauer spectra confirmed the presence of nanometric-sized crystallites in the samples with superparamagnetic behavior and were used to determine the size distribution of the crystallites from spectra obtained at several temperatures between 4 K and room temperature. The results showed that the sol-gel/combustion method can be used to make magnesioferrite nanoparticles whose dimensions can be controlled by annealing without appreciably changing the size distribution of the crystallites.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

O domínio de processos para a fabricação de materiais de forma economicamente viável e o desenvolvimento de materiais cada vez melhores para aplicações específicas vêm sendo objeto de muitas pesquisas por parte de cientistas e engenheiros de materiais.

Um campo de pesquisa que tem recebido uma atenção considerável nos últimos anos é o que envolve os materiais magnéticos nanoestruturados, devido às suas propriedades especiais e suas aplicações de grande importância na engenharia, na medicina e no meio ambiente.

Entre as aplicações tecnológicas dos nanomateriais pode-se citar o armazenamento de informações, o processamento de imagens coloridas, o bioprocessamento, a refrigeração magnética e a fabricação de lasers mais eficientes.

Na área ambiental, nanopartículas encapsuladas por um polímero (NUÑEZ, KAMINSKI e VISSER, 2002) com propriedades absorvedoras de substâncias tóxicas podem ser utilizadas para remover agentes contaminantes e assim possibilitar a despoluição de mares, rios e lagos, beneficiando a sociedade como um todo. O esquema deste processo está representado na FIG. 1.1 e está dividido nas seguintes etapas (BUCHHOLZ, NUÑEZ e VANDEGRIFT, 1996):

- (a) Introdução das nanopartículas magnéticas em local contendo metais em concentrações de aproximadamente 10^{-4} a 10^{-8} mol/L, que serão retirados da solução em questão.
- (b) Aplicação de um campo magnético para agregar os íons metálicos às nanopartículas e separar este conjunto dos íons não metálicos.

- (c) Os íons metálicos permanecem adsorvidos na superfície das nanopartículas e as mesmas podem ser reaproveitadas após a retirada destes íons.
- (d) A solução sem íons metálicos que pode ser descartada ou reutilizada.
- (e) Adição de uma solução com a finalidade de fazer os íons adsorvidos regressarem ao meio líquido para que as nanopartículas magnéticas possam ser reaproveitadas.
- (f) Aplicação de um campo magnético para separar as nanopartículas magnéticas dos íons metálicos.
- (g) A solução concentrada pode ser descartada, reaproveitada ou armazenada.
- (h) As nanopartículas magnéticas estão prontas para serem utilizadas em outro processo.

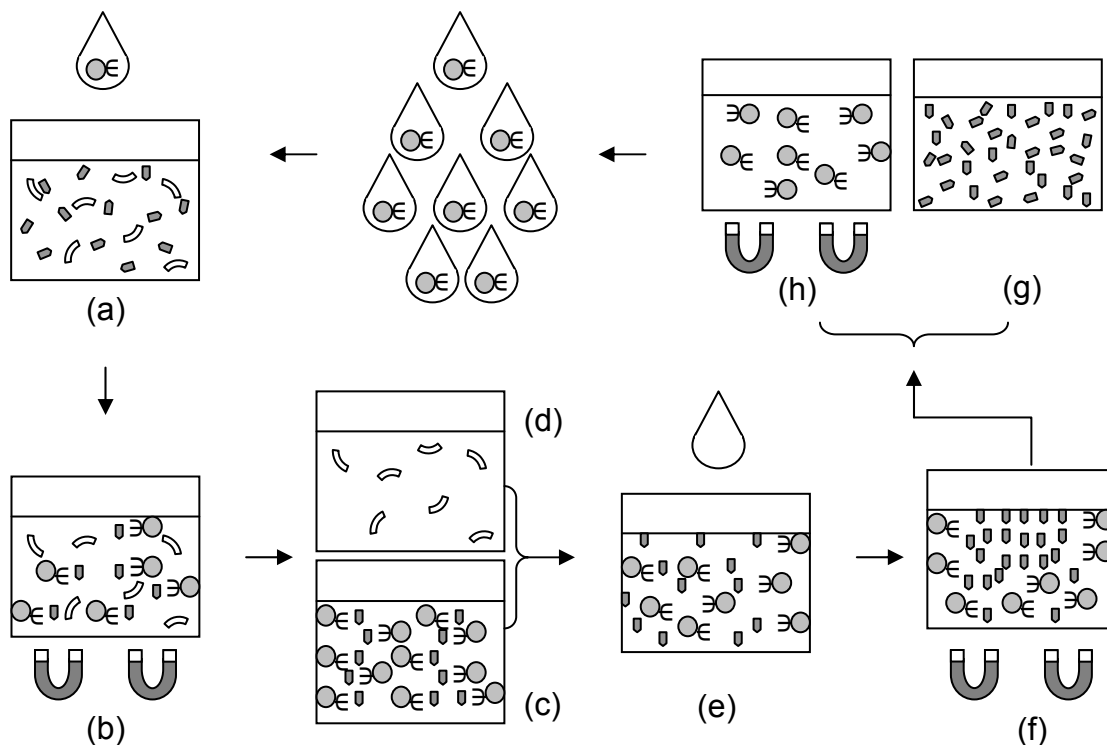


FIG. 1.1 Esquema de remoção de agentes contaminantes por nanopartículas

Na medicina, uma aplicação de grande destaque está associada ao tratamento do câncer. Um dos métodos de tratamento que está sendo atualmente investigado consiste em acoplar nanopartículas magnéticas a anticorpos e injetá-las na corrente sanguínea do paciente. Depois que as nanopartículas se concentram no tumor, é aplicado um campo magnético alternado que provoca vibrações e aquecimento das nanopartículas, destruindo o tumor.

1.2 ESCOLHA DO TEMA

Os nanomateriais são fabricados geralmente pela agregação de moléculas ou átomos apresentando dimensões na faixa entre 1 e 100 nanômetros. Esta faixa de dimensões influencia nas propriedades magnéticas, elétricas e ópticas destes materiais, assim estas propriedades são diferentes das apresentadas por estes materiais no estado macroscópico, como por exemplo, o aparecimento do fenômeno de superparamagnetismo em nanopartículas magnéticas.

Uma classe importante de nanomateriais magnéticos são as ferritas e em particular a magnesioferrita ($MgFe_2O_4$). A magnesioferrita é um material magnético macio utilizado em catálise, dispositivos de microondas e células de combustível. As nanopartículas de magnesioferrita apresentam várias propriedades desejáveis para certas aplicações, como uma magnetização de saturação moderada e uma anisotropia magnetocristalina relativamente pequena.

Devido às propriedades úteis da magnesioferrita nanocristalina, este material apresenta um ótimo potencial para aplicações inovadoras, como o uso em equipamentos fotoeletrônicos e o transporte de medicamentos, entre outras aplicações.

A necessidade de um maior conhecimento das propriedades das nanopartículas e, principalmente, do desenvolvimento de formas de produção simples e economicamente viáveis é evidente. Por isso, o Instituto Militar de Engenharia desenvolve há bastante tempo pesquisas sobre nanopartículas magnéticas obtidas por vários processos, de forma a estudar suas propriedades e assim contribuir para a comunidade científica através de teses e artigos sobre o assunto.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

Os objetivos principais deste trabalho foram a produção de nanopartículas de magnetoferrita (MgFe_2O_4) utilizando o método sol-gel/combustão e o estudo de suas propriedades por difração de raios X e espectroscopia Mössbauer, tendo em vista principalmente determinar os seguintes parâmetros:

- Tamanho médio de cristalito
- Distribuição de tamanho dos cristalitos

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No próximo capítulo, serão discutidas as propriedades das nanopartículas em geral, como o superparamagnetismo e a estrutura cristalina com ênfase na magnetoferrita, por ser o material estudado deste trabalho. O terceiro capítulo examinará as duas técnicas experimentais utilizadas para caracterizar as amostras. No quarto capítulo, serão apresentados alguns trabalhos realizados nos últimos anos relacionados ao assunto em questão. No quinto capítulo, será descrito todo o procedimento experimental utilizado neste trabalho, enquanto no sexto capítulo serão mostrados e discutidos os resultados experimentais. Finalmente, no sétimo capítulo serão apresentadas as conclusões da pesquisa e no oitavo capítulo serão apresentadas sugestões para futuras pesquisas.

2 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

A resposta magnética das nanopartículas está relacionada principalmente ao efeito do tamanho de cristalito que se torna cada vez mais significativa com a diminuição do mesmo. O principal efeito devido ao tamanho de cristalito é o superparamagnetismo.

2.1 SUPERPARAMAGNETISMO

As amostras macroscópicas de substâncias ferromagnéticas ou ferrimagnéticas apresentam regiões conhecidas como domínios, nas quais os dipolos magnéticos estão todos alinhados (FIG. 2.1). Os domínios vizinhos estão separados pelas denominadas paredes de Bloch, nas quais a direção da magnetização varia gradualmente.

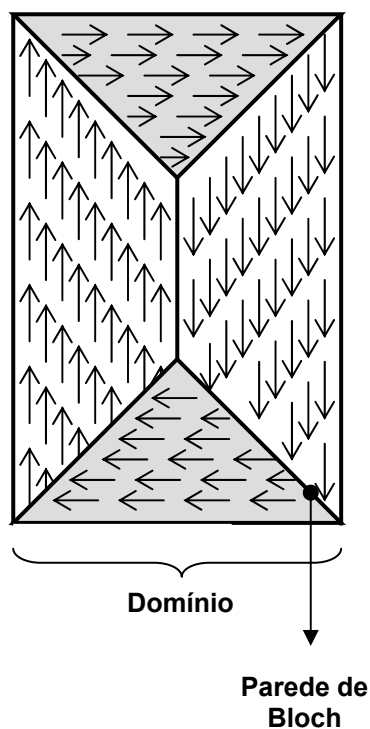


FIG. 2.1 Domínios de um material ferromagnético ou ferrimagnético.

A formação das paredes de Bloch acontece devido ao equilíbrio entre a energia da parede de Bloch (ΔE_p), que aumenta com o aumento da área interfacial entre os domínios e a energia magnetostática (ΔE_m), que aumenta com o volume dos domínios. Se o tamanho dos cristalitos da amostra é reduzido, existe um volume crítico para o qual a energia necessária para formar uma parede de domínio é igual à redução correspondente da energia magnetostática. Para cristalitos com um volume menor que o volume crítico, a formação das paredes de Bloch não é energeticamente favorável e, portanto, a amostra apresenta um único domínio.

Uma partícula com um único domínio está magnetizada uniformemente, com todos os spins alinhados na mesma direção. Nesse caso, a magnetização só pode ser modificada pela rotação simultânea de todos os spins da partícula. Quando as partículas são tão pequenas que a energia térmica é comparável à energia necessária para mudar a orientação dos spins, o momento magnético da partícula como um todo passa a sofrer os efeitos da agitação térmica. Este fenômeno é conhecido como superparamagnetismo.

Para uma partícula com um único domínio, a energia da anisotropia magnetocristalina $E(\theta)$, responsável por manter o momento magnético alinhado em uma certa direção, é dada pela equação (BRANDL, 2004)

$$E(\theta) = KV\text{sen}^2\theta \quad (2.1)$$

onde K é a constante de anisotropia, V é o volume do cristalito e KV representa a energia de barreira que separa duas direções de fácil magnetização e θ é o ângulo entre o eixo de anisotropia e o eixo de magnetização.

No caso de partículas muito pequenas, a energia térmica que é dada pela EQ. (2.2), supera a energia KV e a magnetização é revertida facilmente.

$$E = k_B T \quad (2.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta,

Se $k_B T > KV$, o sistema se comporta como se fosse paramagnético, mas com um alto momento magnético. Quando essa relação ocorre, a energia térmica é grande o suficiente para induzir flutuações da magnetização da partícula em um tempo (τ) chamado de tempo de relaxação magnética.

Se o tempo característico de uma medida (t_m) é muito maior que o tempo de relaxação em uma determinada temperatura, o sistema se encontra no estado desbloqueado, ou seja, superparamagnético e seus momentos magnéticos assumem uma orientação independente do campo magnético aplicado devido a perturbações da agitação térmica. Caso contrário, se $t_m < \tau$, os momentos magnéticos da partícula se mantêm bloqueados durante o período de observação, ou seja, estes momentos adquirem a orientação do campo magnético aplicado. A temperatura que separa esses dois regimes é chamada de temperatura crítica de desbloqueio (T_d) e o cálculo desta temperatura média pode ser feito por meio da equação (DE BIASI e FOLLY, 2002 e GONDIM, 2004)

$$\langle T_d \rangle = \frac{\int_0^{\infty} T \cdot P(T) dT}{\int_0^{\infty} P(T) dT} \quad (2.3)$$

onde T é a temperatura da medida e $P(T)$ é a distribuição das temperaturas de desbloqueio das partículas do sistema, que é dada por

$$P(T) = C \sqrt[3]{\frac{1}{T}} \frac{df(T)}{dT} \quad (2.4)$$

onde C é uma constante a ser determinada, T é a temperatura da medida e $f(T)$ é a integral da função distribuição de temperaturas, em geral considerada uma função log-normal dada por

$$y(x) = \frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} e^{-\frac{\left(\ln\frac{x}{x_c}\right)^2}{2w^2}} \quad (2.5)$$

onde A é a amplitude, w é o parâmetro de forma adimensional e x_c é o ponto de máximo da curva, que tem a forma mostrada na FIG. 2.2.

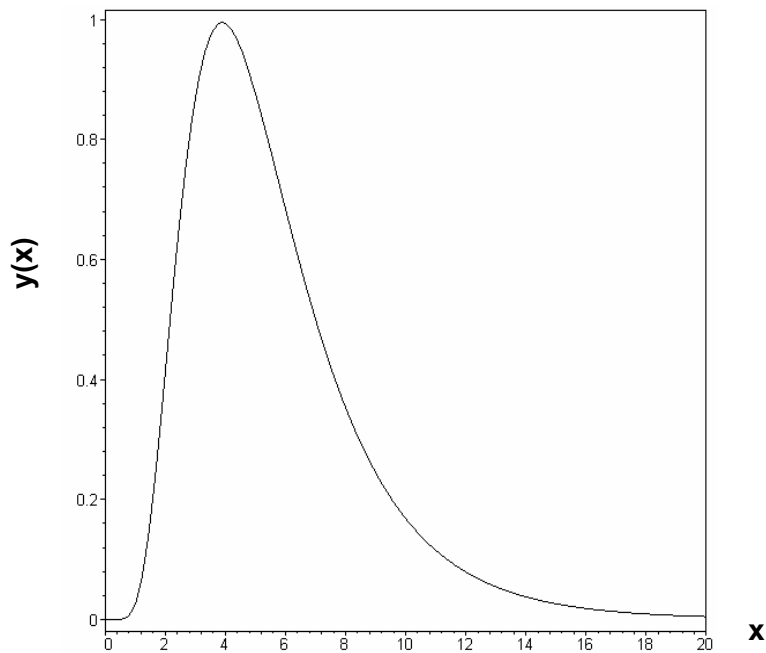


FIG. 2.2 Gráfico da função log-normal

Integrando a EQ. (2.5) tem-se

$$f(x) = 0,5.A.erf\left(\frac{\sqrt{2} \ln\left(\frac{x}{x_c}\right)}{2 w}\right) + R \quad (2.6)$$

onde R é uma constante de integração.

Reescrevendo a EQ. (2.6) com $\ln(x_c) = \mu$ e substituindo a variável x por T para a obtenção da expressão em função da temperatura, tem-se

$$f(T) = 0,5.A.\text{erf}\left(\frac{\ln(T)}{\sqrt{2w}} - \frac{\mu}{\sqrt{2w}}\right) + R \quad (2.7)$$

A curva da EQ. (2.7) tem a forma mostrada no gráfico abaixo e é a função de ajuste aos pontos experimentais cuja derivada será substituída na EQ. (2.4).

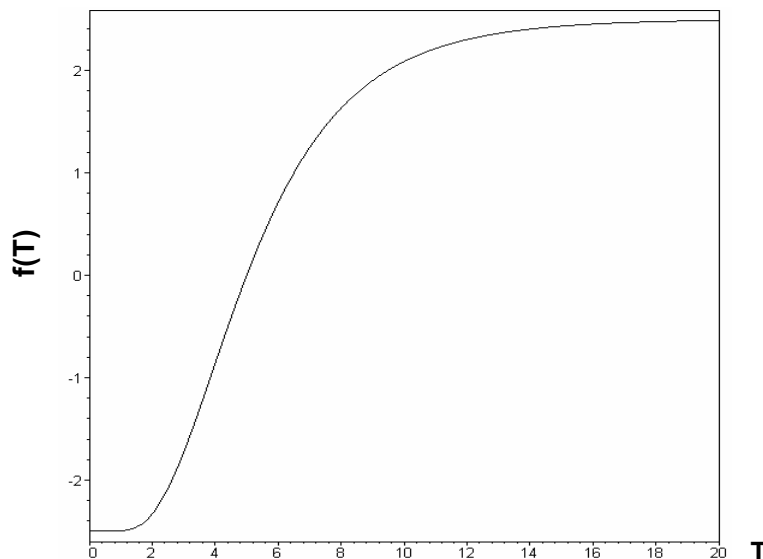


FIG. 2.3 Gráfico da função $f(T)$

A EQ. (2.8) relaciona o diâmetro crítico às temperaturas de medida e de desbloqueio considerando que os cristalitos tenham simetria esférica, na qual permite a conversão da escala de temperaturas para diâmetros críticos quando o diâmetro médio dos cristalitos é conhecido (DE BIASI e FOLLY, 2002 e GONDIM, 2004).

$$D_c(T) = \langle D \rangle_3 \sqrt[3]{\frac{T}{\langle T_d \rangle}} \quad (2.8)$$

onde $D_c(T)$ é o diâmetro crítico na temperatura T e $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio dos cristalitos.

A constante da EQ. (2.4) pode ser determinada a partir de uma distribuição de diâmetros não normalizada $P^*(D)$ tal que

$$P(T) \equiv P[D_c(T)] \equiv P(D) \equiv C.P^*(D) \quad (2.9)$$

Para abranger todos os diâmetros possíveis é necessário ter

$$\int_0^{\infty} P(D)dD = 1 \quad (2.10)$$

Assim:

$$C \int_0^{\infty} P^*(D)dD = 1 \quad (2.11)$$

Finalmente, pode-se obter a constante a partir de

$$C = \frac{1}{\int_0^{\infty} P^*(D)dD} \quad (2.12)$$

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA

As estruturas cristalinas são fundamentais para a formação de domínios em nanopartículas magnéticas. As ferritas são materiais ferrimagnéticos formados por óxidos de ferro cuja fórmula química é representada por



onde M é um metal divalente.

A estrutura cristalina das ferritas é do tipo espinélio, uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) que pertence ao grupo espacial $Fd3m$, com 56 átomos por célula unitária. No interior desta célula existem dois tipos de sítios catiônicos: os sítios A, cujos vizinhos mais próximos são íons de oxigênio que ocupam posições equivalentes em coordenação tetraédrica (FIG. 2.4 (a)), e os sítios B, cujos vizinhos mais próximos são íons de oxigênio que ocupam posições equivalentes em coordenação octaédrica (FIG. 2.4 (b)).

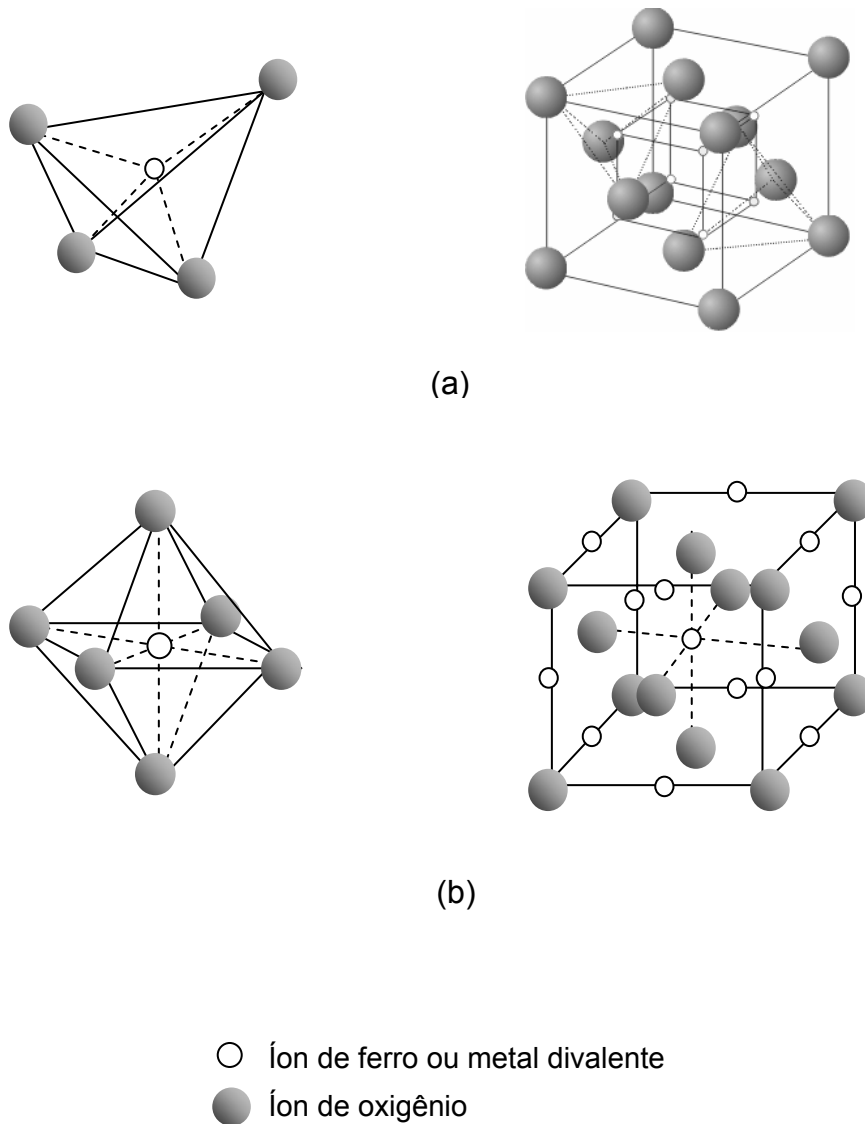
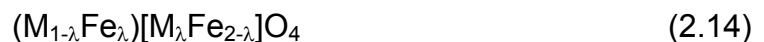


FIG. 2.4 Sítios catiônicos em uma ferrita
(a) Sítio tetraédrico; (b) sítio octaédrico.

A estrutura espinélio das ferritas pode ser normal, invertida ou parcialmente invertida. A estrutura é dita normal quando os íons divalentes ocupam os sítios A e os íons de ferro ocupam os sítios B. A estrutura é dita invertida quando os sítios A e metade dos sítios B são ocupados pelos íons de ferro enquanto a outra metade dos sítios B é ocupada pelos íons divalentes. Finalmente, nas ferritas parcialmente invertidas, o número de sítios A ocupados por íons divalentes está compreendido entre 0 e 1. Todos os casos descritos podem ser representados por uma expressão geral da forma



onde os parênteses e colchetes representam, respectivamente, os sítios tetraédricos (A) e os sítios octaédricos (B). Já o parâmetro λ é conhecido como grau de inversão, sendo 0 para um espinélio normal e 1 para um espinélio invertido.

A preferência pela ocupação de sítios tetraédricos ou octaédricos pelos íons metálicos divalentes depende do íon e, algumas vezes, do método de preparação. Em algumas ferritas, o grau de inversão é variável e depende do tratamento térmico sofrido pela amostra.

2.3 MAGNESIOFERRITA

A magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) é um material ferrimagnético à temperatura ambiente. Este ferrimagnetismo pode ser explicado pelo fato de que sua estrutura é ferrita parcialmente invertida e, portanto, os momentos magnéticos dos íons de ferro em sítios tetraédricos e octaédricos não se cancelam totalmente. A magnetização de saturação neste material é máxima para a temperatura de 0 K e diminui gradualmente com o aumento da temperatura. Na temperatura de Curie (T_C), a magnetização de saturação cai abruptamente para zero; acima de T_C , que para a magnesioferrita é de 713 K (440 °C), o material passa a apresentar um comportamento paramagnético.

A célula unitária da magnesioferrita possui parâmetro de rede na faixa de 8,37 – 8,39 Å, volume de 589,87 Å³, massa específica medida entre 4,55 e 4,65 g/cm³ e a massa específica calculada igual a 4,556 (MINERAL DATA PUBLISHING, 2001-2005). No caso da magnesioferrita, o grau de inversão varia consideravelmente com a temperatura de tratamento. Resultados experimentais (DE BIASI, 1983) mostram que a fração de íons de magnésio em sítios tetraédricos, η , obedece de perto à equação:

$$\frac{\eta(1+\eta)}{(1-\eta)^2} = e^{\frac{-E}{k_B T_T}} \quad (2.15)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T_T é a temperatura de tratamento e E é a energia necessária para transferir um cátion Mg²⁺ de um sítio B para um sítio A, dada por

$$E = k_B(\theta_0 - \theta_1 \eta) \quad (2.16)$$

com $\theta_0 = 2116$ K e $\theta_1 = 4426$ K.

Fazendo $T \rightarrow \infty$ na EQ (2.15) observa-se que, para a magnesioferrita, o menor grau de inversão possível é $\lambda = 1 - \eta = 2/3$, que corresponde a uma distribuição de cátions aleatória.

Como o cátion divalente Mg²⁺ não possui momento magnético, o momento magnético por fórmula molecular da magnesioferrita no zero absoluto é dado por (KRIESSMAN e HARRISON, 1956)

$$M_M = 10\mu_B(1-\lambda) \quad (2.17)$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr e λ é o grau de inversão.

A FIG. 2.5 obtida na literatura mostra a estrutura da magnesioferrita onde os cátions Fe³⁺ e Mg²⁺ nas coordenações tetraédricas e octaédricas são representados respectivamente pelos tetraedros e octaedros da figura, e os pequenos círculos localizados em seus vértices representam o O²⁻. A FIG. 2.6 mostra o diagrama de fases do sistema MgO -Fe₂O₃ onde pode ser localizada a fase da magnesioferrita.

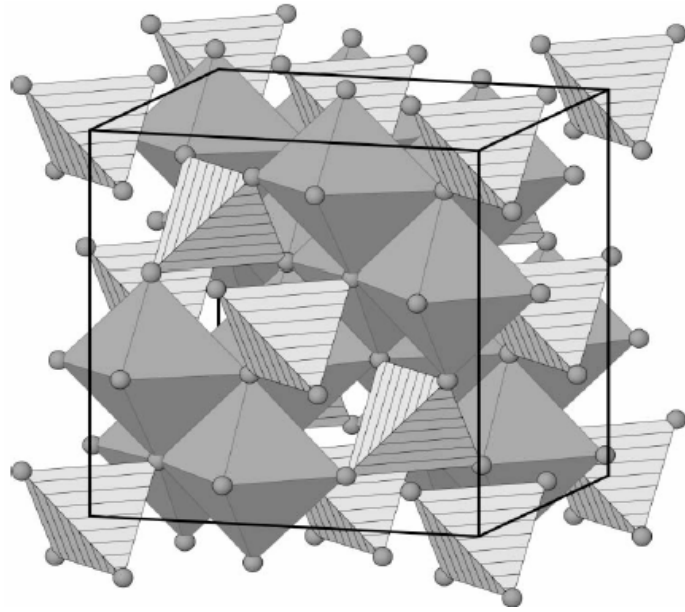


FIG. 2.5 Estrutura da magnesioferrita
(GATESHKI, PETKOV, PRADHAN e VOGHT, 2005).

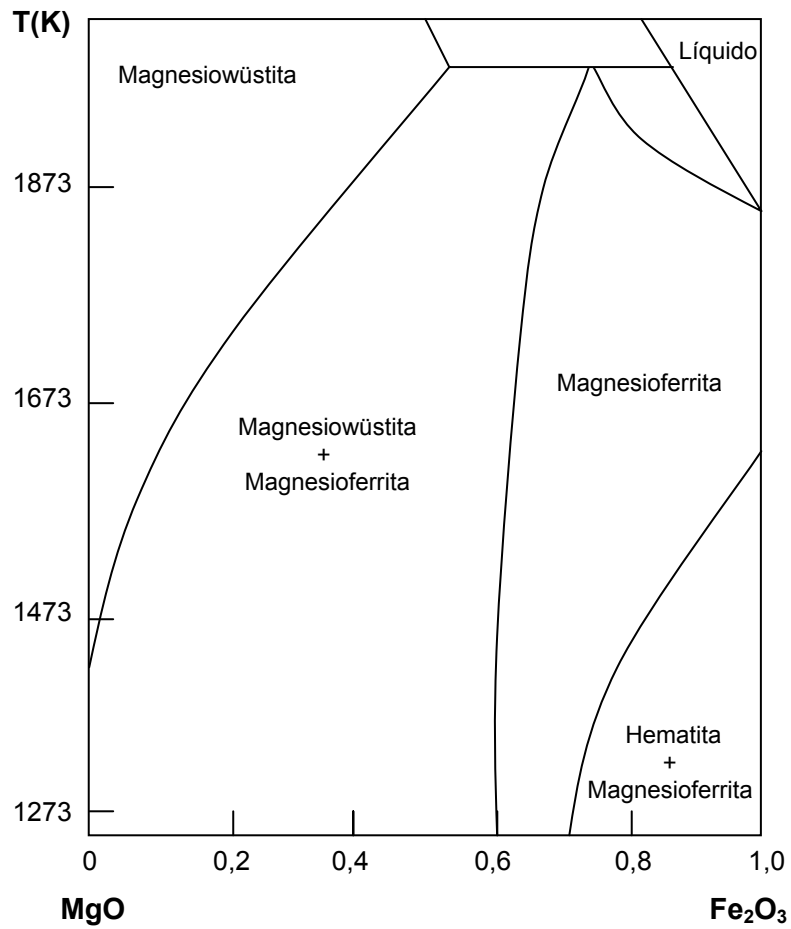


FIG. 2.6 Diagrama de fases do sistema MgO-Fe₂O₃.

3 TÉCNICAS DE MEDIDA

As principais técnicas experimentais para a caracterização de nanopartículas utilizadas neste trabalho foram a difração de raios X e a espectroscopia Mössbauer. A seguir essas técnicas são discutidas de forma sucinta.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é usada para estudar a estrutura dos materiais, pois fornece informações sobre a natureza e os parâmetros da rede cristalina, que se comporta como uma rede de difração tridimensional, produzindo uma figura de difração a partir de um feixe incidente.

As principais informações obtidas por esta técnica são o tamanho, a morfologia e a orientação dos cristalitos e ainda, no caso de uma mistura de compostos cristalinos, a natureza e concentração relativa dos componentes da mistura (CULLITY, STOCK S.R. e STOCK S., 2001).

As linhas de um espectro de difração de raios X são observadas nas orientações para as quais a condição de Bragg é satisfeita. Esta condição pode ser determinada a partir de simples relações trigonométricas, de acordo com o raciocínio apresentado a seguir.

A FIG. 3.1 (a) mostra esquematicamente os feixes difratados na direção θ por vários planos cristalinos (hkl) com distância interplanar d . A FIG. 3.1 (b) mostra a diferença entre as distâncias percorridas pelos feixes difratados por dois planos vizinhos, que é dada pela equação

$$AB+BC = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (3.1)$$

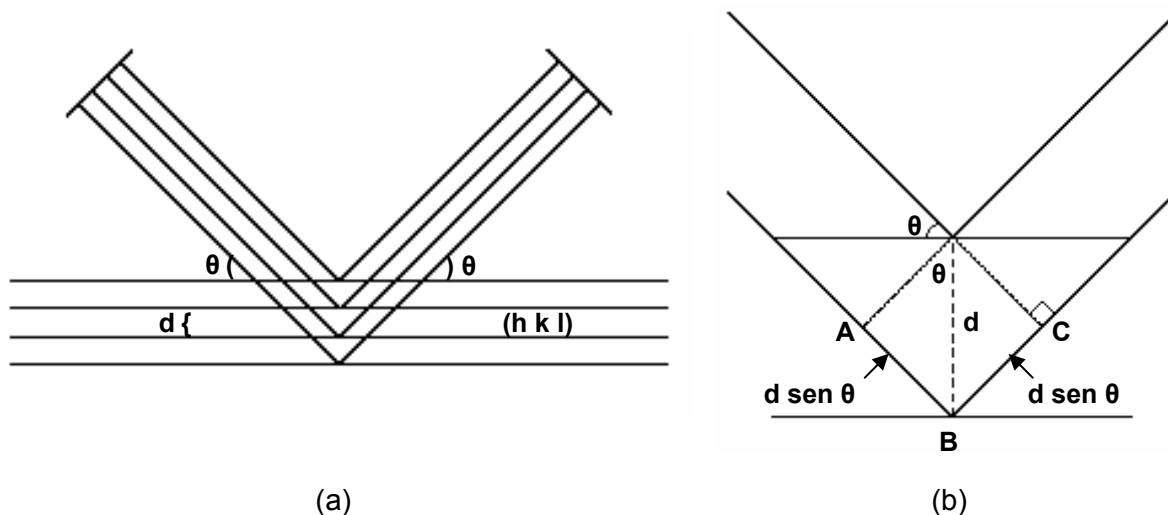


FIG. 3.1 Geometria da condição de Bragg.

Para que os dois feixes difratados estejam em fase, é preciso que esta diferença seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), o que leva à Lei de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

onde n é a ordem da difração.

Maiores informações podem ser extraídas de um difratograma de raios X usando o método de Rietveld, cuja base é o ajuste do espectro de difração a partir das estruturas cristalinas das fases presentes na amostra. Ao analisar o espectro de difração como um todo e levar em conta as intensidades de todas as linhas, este método permite o refinamento de estruturas cristalinas simples ou complexas e pode proporcionar informações quantitativas com certa precisão, como será visto a seguir.

3.1.1 MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld (YOUNG, 1995), desenvolvido por Hugo Rietveld em 1969, permite o refinamento dos parâmetros geométricos de todas as fases presentes, levando em conta fatores instrumentais e outras características cristalográficas do material, a partir do ajuste de todo o espectro de difração. O método, desenvolvido inicialmente para ser aplicado em espectros de difração de nêutrons, foi depois adaptado para o uso em difração de raios X. Informações quantitativas são obtidas a partir de comparações entre o espectro experimental da amostra com o espectro ajustado. Esta comparação é realizada ponto a ponto e as diferenças existentes em cada ponto são ajustadas com o método dos mínimos quadrados. Assim, para aplicar este tipo de refinamento é preciso conhecer as fases presentes na amostra e dispor de espectros de difração de boa qualidade.

A grandeza a ser minimizada no método de Rietveld é a função residual R_y dada por:

$$R_h(x) = \sum w_i (h_i^{obs} - h_i^{calc})^2 \quad (3.3)$$

onde h_i^{obs} e h_i^{calc} são as intensidades observada e calculada no i -ésimo passo na escala 2θ , respectivamente, $w_i = 1/h_i^{obs}$ e x é o vetor n -dimensional cujas coordenadas são os parâmetros a serem refinados.

O refinamento de Rietveld é feito com o auxílio de programas computacionais. A versão do software desenvolvida pelo próprio Rietveld em 1969 foi extensamente modificada nos últimos tempos. Atualmente, vários programas estão disponíveis, como TOPAS, RIETAN, XRS-82, GSAS, FullProof, X-Fit, Koalariet, sendo os quatro últimos gratuitos.

A metodologia de refinamento começa com um difratograma experimental e se a amostra contiver mais de uma fase, devem-se inserir modelos de estruturas atômicas para cada fase conhecida.

A observação das discrepâncias entre os espectros experimental e teórico é extremamente importante para eliminar erros grosseiros como fases que não

tenham sido incluídas no refinamento e calibração incorreta do instrumento. Para um ajuste perfeito, a linha do espectro calculado deve superpor à linha do espectro experimental e a linha que representa a diferença entre os dois espectros deve equivaler a uma reta.

A qualidade do ajuste é avaliada por meio de indicadores estatísticos utilizados tanto durante os cálculos quanto no final do processo para verificar se o refinamento está satisfatório. Os indicadores estatísticos mais comumente utilizados no processo de ajuste são os seguintes:

$$R\text{-fator de estrutura: } R_F = \frac{\sum (|\sqrt{I_K^{obs}} - \sqrt{I_K^{calc}}|)}{\sum \sqrt{I_K^{obs}}} \quad (3.4)$$

$$R\text{-Bragg: } R_B = \frac{\sum (|I_K^{obs} - I_K^{calc}|)}{\sum I_K^{obs}} \quad (3.5)$$

$$R\text{-perfil: } R_p = \frac{\sum (|h_i^{obs} - h_i^{calc}|)}{\sum h_i^{obs}} \quad (3.6)$$

$$R\text{-perfil ponderado: } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (h_i^{obs} - h_i^{calc})^2}{\sum w_i (h_i^{obs})^2}} \quad (3.7)$$

$$\text{Goodness of fit: } GOF = \sqrt{\frac{R_h}{(n-P)}} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (3.8)$$

$$R\text{-esperado: } R_e = \sqrt{\frac{(n-P)}{\sum w_i (h_i^{obs})^2}} \quad (3.9)$$

onde os índices superiores *obs* e *calc* representam o parâmetro em questão observado e calculado, respectivamente, I_K é a intensidade da reflexão de Bragg K no final de cada cálculo de ajuste, n é o número de parâmetros ajustados e P é o número de observações.

Dos indicadores estatísticos apresentados, o R-perfil ponderado e o GOF parecem ser os que melhor representam um refinamento satisfatório, uma vez que o R-perfil ponderado possui em seu numerador o resíduo que deve ser minimizado e o GOF para um ajuste perfeito, deve ser igual a 1,0 (YOUNG, 1995).

É necessário também conhecer a largura da linha do instrumento; este parâmetro é calculado pelo programa de ajuste por meio de um polinômio do quinto grau nas variáveis H_L e H_G que representam os alargamentos lorentziano e gaussiano respectivamente, e são dadas por

$$H_L = x \tan(\theta) + \frac{y}{\cos(\theta)} \quad (3.10)$$

e

$$H_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G \left(\frac{I}{\cos^2(\theta)} \right) \quad (3.11)$$

As variáveis x , U , y e I_G são os alargamentos isotrópicos da linha, sendo os dois primeiros causados por microdeformações e os dois últimos pelo tamanho dos cristalitos; as variáveis V e W são as contribuições dos efeitos instrumentais. Todas as variáveis mencionadas são ajustadas pelo programa de refinamento.

3.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

O efeito Mössbauer (FUJITA, GONSER, GRANT, GÜTLICH, HAFNER, JOHNSON, 1975) envolve a transição de um núcleo de um estado excitado para o estado fundamental, emitindo um raio γ que é absorvido por um outro núcleo de mesmo número atômico (Z) e mesma massa atômica (A) do núcleo emissor que está no estado fundamental e sofre uma transição para um estado excitado igual ao estado inicial do núcleo emissor (FIG. 3.2).

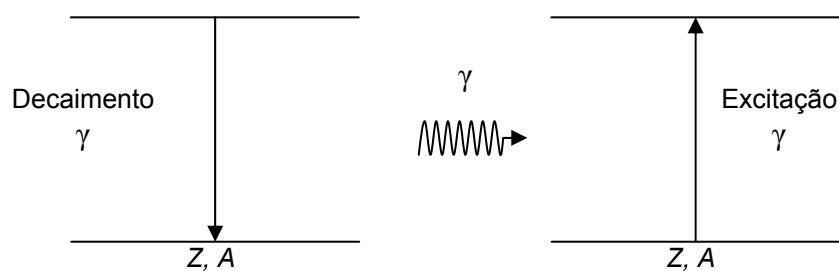


FIG. 3.2 Efeito Mössbauer.

Em uma situação real, deve ser considerada a incerteza relacionada ao princípio de Heisenberg, pois o estado excitado possui um tempo de vida finito (Δt) que implica em uma incerteza da energia da ordem de $\Delta E = \hbar / \Delta t$. Se houver uma variação de energia no núcleo emissor, do núcleo absorvedor ou mesmo do raio γ em trânsito, não haverá absorção, mesmo que essa variação de energia seja apenas de algumas partes em 10^{11} .

A energia do raio γ emitido depende de fatores como o estado de ligação do átomo que contém o núcleo emissor e a forma como responde ao decaimento. A absorção do raio γ , por sua vez, depende de fatores como o movimento relativo dos núcleos absorvedor e emissor, a direção de propagação do raio gama e a seção de choque da interação. Assim, dada a natureza quântica dos fenômenos envolvidos, a ressonância entre emissão e absorção ocorre apenas em condições muito particulares.

Ao emitir um fóton, o núcleo deve sofrer um recuo para que o momento linear seja conservado e, conseqüentemente, se move no sentido contrário ao da emissão. Para haver conservação de energia, o fóton sofre uma perda da energia igual à energia E_R fornecida ao núcleo. O mesmo efeito acontece quando o raio γ é absorvido (FIG. 3.3)



FIG. 3.3 (a) Emissão de um fóton; (b) absorção do fóton.

Por esta discussão, pode-se notar que um fóton emitido por um núcleo em um nível excitado de energia E_0 em relação ao nível fundamental não é absorvido por um núcleo igual ao núcleo emissor devido ao problema de recuo. Para resolver este problema, a solução é colocar os átomos em uma rede cristalina; pois nesse caso o

núcleo não tem liberdade para recuar e a energia de recuo se torna desprezível. Em suma, o efeito Mössbauer pode ser definido como *o fenômeno de emissão ou absorção de um fóton sem perda de energia devido ao recuo do núcleo*. Abaixo segue a descrição matemática deste fenômeno.

Considerando a emissão de um fóton por um núcleo atômico inicialmente em repouso, a energia de emissão do fóton (E_γ) é dada por:

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (3.12)$$

onde E_0 é a diferença de energia entre dois níveis nucleares e E_R a energia de recuo, dada por

$$E_R = \frac{Mv_R^2}{2} = \frac{(Mv_R)^2}{2M} = \frac{p^2}{2M} \quad (3.13)$$

onde M é a massa do núcleo, v_R é a velocidade de recuo e p é o momento linear do fóton que é igual ao momento associado ao recuo.

No caso de um material sólido, o movimento do átomo deve ser tratado estatisticamente e relacionado tanto à temperatura quanto às forças às quais o átomo está submetido devido às interações com os átomos vizinhos da rede cristalina. Também pelo fato de estar ligado, deve ser considerado que inicialmente o átomo não estava em repouso, já que há vibrações (fônons) determinadas pelos parâmetros de toda a rede. Isto leva a uma diferença de energia devido ao efeito Doppler (E_D):

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma \quad (3.14)$$

onde v é a velocidade do átomo no movimento de vibração e c a velocidade da luz.

Assim, a EQ. (3.12) deve ser escrita na forma

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D \quad (3.15)$$

Como o tratamento correto deve ser feito em função de uma distribuição gaussiana de possíveis velocidades para um átomo em uma rede cristalina a uma dada temperatura, o efeito Doppler causa um alargamento do espectro de emissão em que a largura ($\Delta\Gamma$), considerando apenas a primeira ordem, é dada aproximadamente por:

$$\Delta\Gamma \gg 2E_\gamma \sqrt{\frac{k_B T}{Mc^2}} \quad (3.16)$$

onde M é a massa do átomo emissor.

A FIG. 3.4 mostra esquematicamente um espectro de emissão exibindo os alargamentos devido ao efeito Doppler e ao princípio da incerteza.

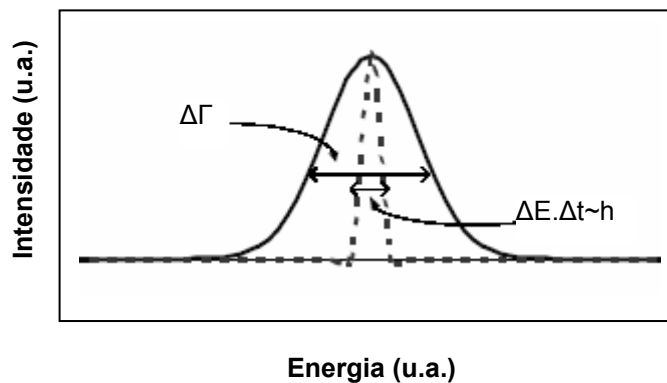


FIG. 3.4 Espectro de emissão nuclear.

Comparando o espectro de emissão de um núcleo com o espectro de absorção de outro núcleo igual ao primeiro, tem-se uma superposição dos espectros como mostra a FIG. 3.5. Para haver absorção ressonante, as energias de recuo devem ser minimizadas para aumentar a área de superposição dos espectros.

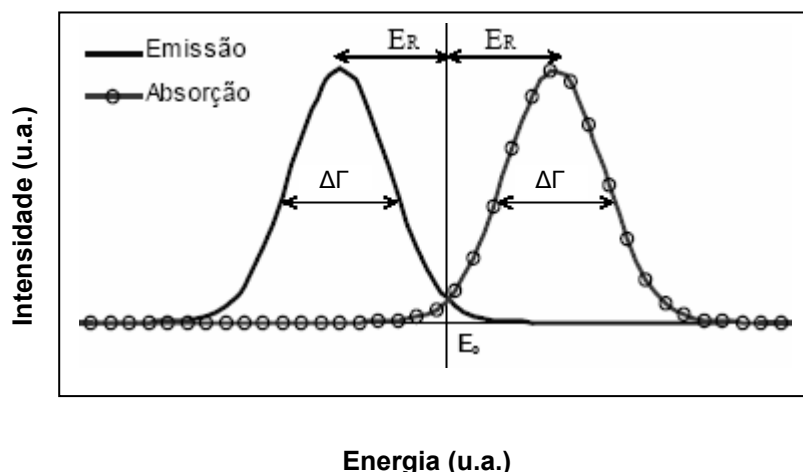


FIG. 3.5 Comparação esquemática entre os espectros de emissão e absorção nuclear.

Para circunstâncias em que é preciso considerar ordens superiores do efeito Doppler, é necessário conhecer os valores da freqüência de vibração na rede cristalina e a duração do estado nuclear envolvido, para saber com quanto cada ordem de v/c contribuirá.

As vibrações na rede sólida onde se encontram os núcleos emissores e absorvedores não levam apenas ao efeito Doppler, mas também determinam se um núcleo recua ou não quando emite ou absorve um fóton. Os modos de vibração, por sua vez, são determinados pelas dimensões do sólido, pela temperatura e pelas forças às quais está submetido, entre outras causas. Se x é a posição do núcleo em relação à posição de equilíbrio, a fração ou fator f dos núcleos que não recuam é dada por:

$$f = \exp\left[\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right] \quad (3.17)$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é a média quadrática da amplitude de vibração do átomo emissor na direção do fóton e λ é o comprimento de onda do fóton emitido.

De acordo com o modelo de Debye, os modos de vibração da rede têm uma frequência máxima ν_m e uma temperatura correspondente, dada por

$$T_m = \frac{h\nu_m}{k} \quad (3.18)$$

Assim, aplicando a função de distribuição de Bose-Einstein, pode-se calcular o valor de $\langle x^2 \rangle$ e obter a fração dos núcleos que não recuam.

Como foi dito anteriormente, a absorção do raio γ depende da seção de choque do núcleo absorvedor. Para os espectros de emissão com largura Γ , a seção de choque é dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E_\gamma - E_0)^2} \quad (3.19)$$

onde σ_0 é a máxima seção de choque, dada por

$$\sigma_0 = 2\pi \left(\frac{\hbar c}{E_\gamma} \right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \left(\frac{1}{1 + \alpha} \right) \quad (3.20)$$

onde I_e e I_f são os spins nucleares totais dos estados excitado e fundamental respectivamente, e α é o coeficiente de conversão interna total.

A conversão interna é um processo que compete com o decaimento γ , no qual a energia de decaimento é absorvida pelo próprio átomo e resulta na liberação de um elétron.

3.2.1 A FORMA DOS ESPECTROS MÖSSBAUER

Da discussão anterior, percebe-se que o experimento Mössbauer é realizado a partir da exposição à radiação γ de uma amostra contendo núcleos absorvedores no estado fundamental, enquanto os raios γ são emitidos por uma fonte que possui os mesmos núcleos que a amostra absorvedora, mas que se encontram inicialmente em um estado excitado.

Para produzir uma variação efetiva na frequência da radiação incidente, a amostra é colocada em movimento em relação à fonte. Um detector de radiação γ é colocado do outro lado da amostra absorvedora; o sinal produzido pelo detector é processado e usado para gerar uma curva da intensidade da radiação que atravessa a amostra absorvedora em função da velocidade relativa entre a amostra e a fonte (FIG. 3.6). A curva apresenta um mínimo quando a velocidade relativa é nula e sua forma é o inverso da EQ. (3.19), como pode ser observado na FIG. 3.7.

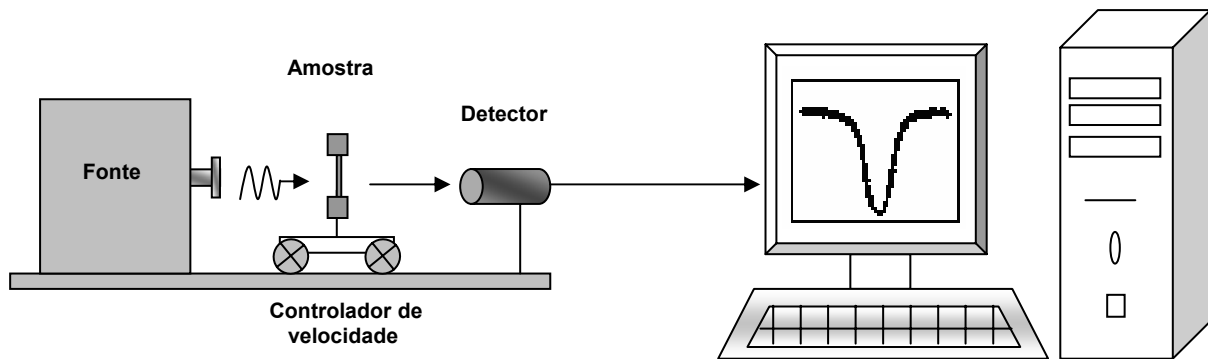


FIG. 3.6 Esquema simplificado de um experimento Mössbauer.

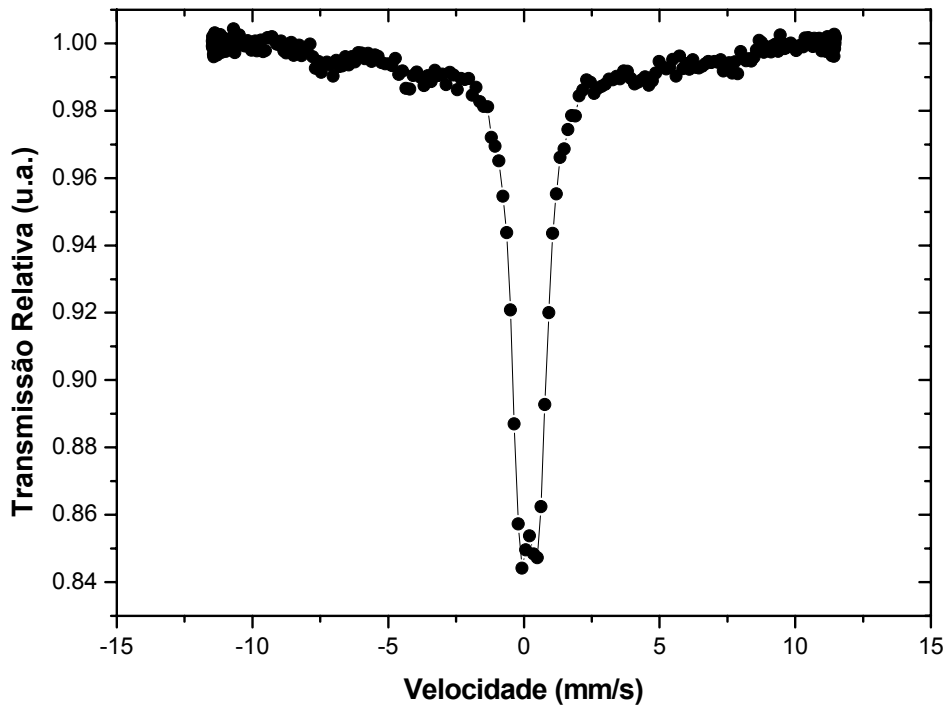


FIG. 3.7 Espectro Mössbauer de uma amostra com partículas superparamagnéticas de magnetoferrita.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica extremamente sensível para amostras contendo ferro, cuja energia de transição é 14,4 keV. Núcleos de ferro em um estado excitado produzidos pelo decaimento de outros núcleos, podem ser usados como fontes emissoras. Um exemplo deste tipo de fonte é o cobalto 57, uma das fontes mais utilizadas em experimentos Mössbauer, cujo decaimento está representado a seguir de forma esquemática.

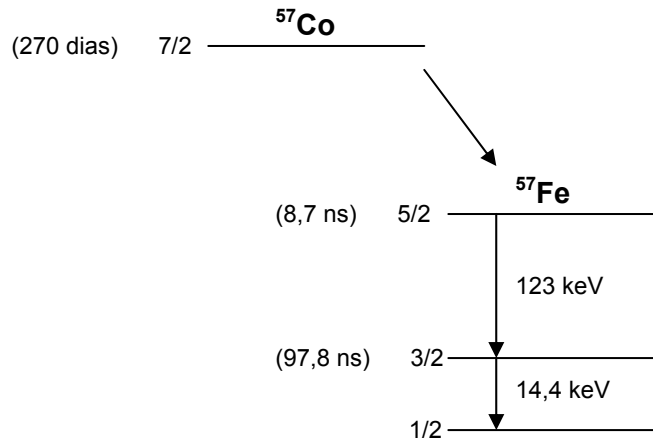


FIG. 3.8 Decaimento esquemático do ^{57}Co em ^{57}Fe .

Para retirar informações a partir da observação da forma do espectro, além de entender o experimento é necessário também conhecer as interações relevantes do processo. São elas:

3.2.1.1 DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

É um deslocamento do valor da energia para a qual ocorre a absorção ressonante. Este deslocamento é provocado por pequenas diferenças entre as energias de cada estado nuclear quando os núcleos emissores e absorvedores são ligeiramente diferentes, uma vez que as densidades de probabilidade das funções de onda dos elétrons podem ter valores diferentes de zero no interior do núcleo (a chamada interação hiperfina). O deslocamento isomérico (δ) é dado por

$$\delta = C \frac{\delta R}{R} (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_F(0)|^2) \quad (3.21)$$

onde C é uma constante que varia de acordo com o núcleo considerado, δR é a diferença do raio nuclear médio (R) entre os estados excitado e fundamental e $|\Psi_A(0)|$ e $|\Psi_F(0)|$ são os módulos das densidades de probabilidade da distribuição eletrônica do núcleo absorvedor e do núcleo emissor, respectivamente.

A consequência do deslocamento isomérico em um espectro Mössbauer é o afastamento do ponto de mínimo do centróide espectral, como pode ser observado a na FIG. 3.9. Um espectro como o mostrado na FIG. 3.9 é denominado singleto.

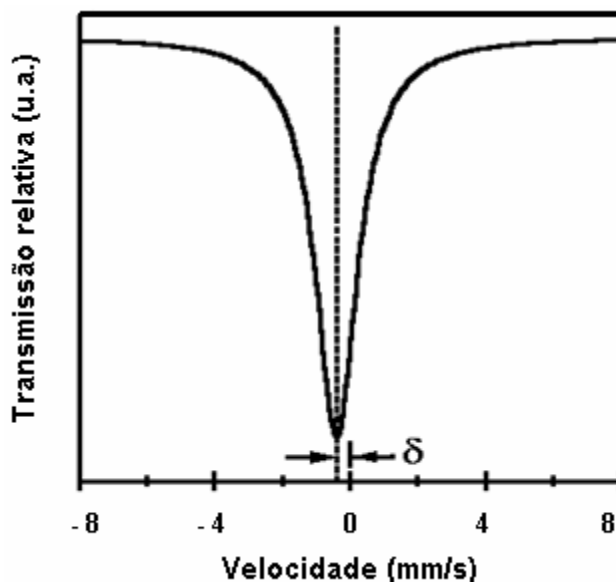


FIG. 3.9 Espectro mostrando um deslocamento isomérico.

Estudando sistematicamente o deslocamento isomérico, é possível determinar as diferenças entre os parâmetros nucleares de diferentes isótopos de um mesmo elemento, uma vez que a fonte e a amostra absorvedora estão contidas no mesmo ambiente mas os núcleos são diferentes.

3.2.1.2 EFEITO ZEEMAN

Se o número quântico (m) do spin nuclear (S) for positivo e diferente de zero, o núcleo apresentará um momento de dipolo magnético. Este momento de dipolo poderá interagir com um campo magnético externo e o efeito deste campo é de desdobrar a degenerescência dos estados de energia nucleares, ou seja, ocorre o denominado efeito Zeeman nuclear. O desdobramento do estado fundamental e do primeiro estado excitado do ^{57}Fe apresenta seis transições permitidas, dando origem a um espectro Mössbauer com seis linhas chamado sexteto.

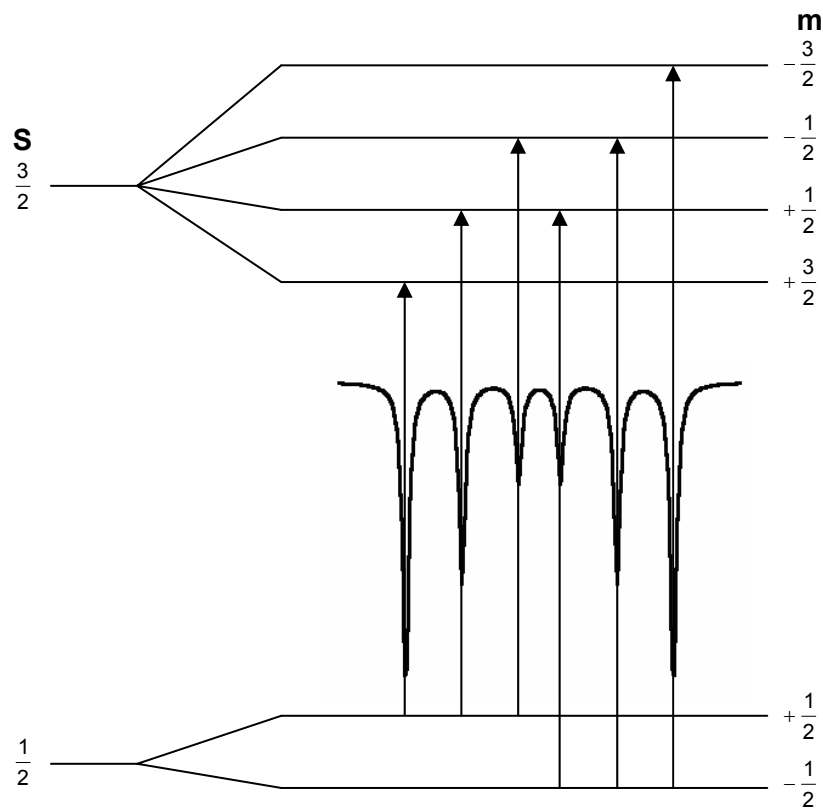


FIG. 3.10 Representação esquemática do sexteto associado ao efeito Zeeman.

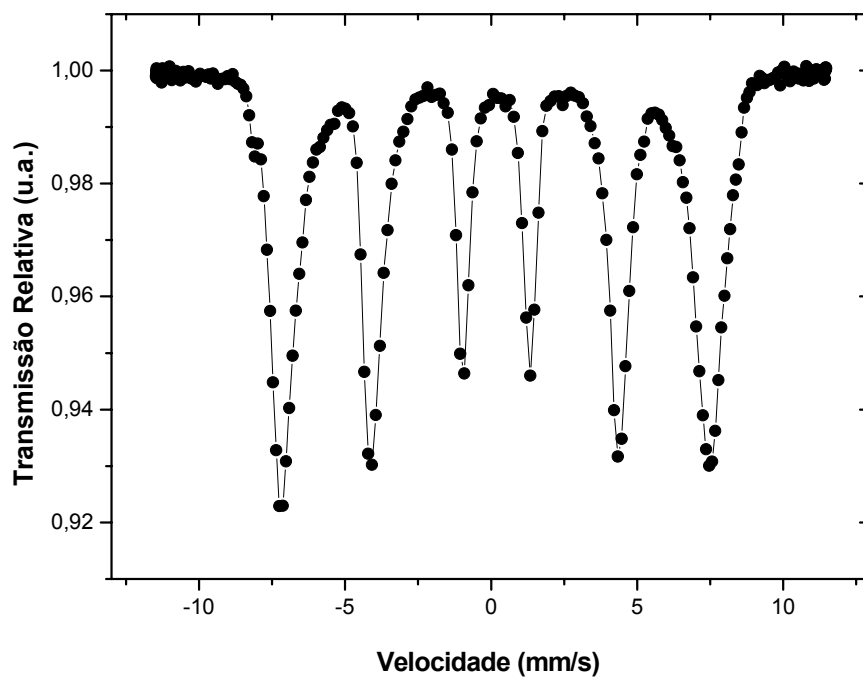


FIG. 3.11 Espectro Mössbauer de uma amostra de magnesioferrita, mostrando o sexteto hiperfino.

3.2.1.3 DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR

Para o estado excitado com spin $3/2$ do núcleo de ^{57}Fe , a distribuição de cargas é assimétrica devido à existência de um gradiente de campo elétrico que gera um momento quadrupolar no núcleo. Esta interação quadrupolar não altera o nível fundamental do núcleo de ^{57}Fe , mas causa um desdobramento que pode ser total ou parcial do primeiro estado energético deste núcleo, ou seja, o estado que tem spin $3/2$.

O efeito deste desdobramento quadrupolar em um espectro Mössbauer é a separação total ou parcial do centróide espectral em dois, formando um espectro denominado dubleto (FIG. 3.12). Esta interação permite medir a distorção da simetria cúbica tanto do arranjo dos ligantes ao redor do átomo absorvedor quanto da distribuição da densidade eletrônica.

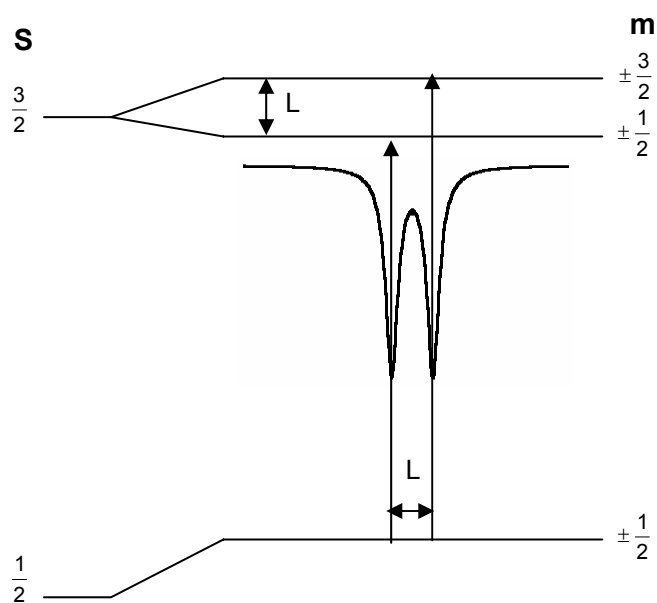


FIG. 3.12 Representação esquemática do dubleto associado ao desdobramento quadrupolar.

3.2.2 O SUPERPARAMAGNETISMO NA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

O tamanho dos cristalitos contidos em uma amostra e a temperatura a que a mesma está submetida são os fatores preponderantes para o aparecimento do superparamagnetismo no sistema em estudo. O dubleto em um espectro Mössbauer para partículas nanométricas está relacionado ao superparamagnetismo, todavia, para o dubleto característico deste efeito ser observado, duas condições devem ser satisfeitas.

A primeira condição é que o tempo de relaxação spin-rede (τ) deve ser menor que a constante de tempo da amostra (τ_L) (HAMDEH, XIA, FOEHRWEISER, McCORMICK, WILLEY, BUSCA, 1994), sendo esta igual a 10^{-9} s para o ferro. O tempo de relaxação spin-rede e a constante de tempo estão relacionados pela seguinte equação (CAIZER e TURA, 2006):

$$\tau = \frac{\tau_L}{n} e^{\left(\frac{KV}{k_B T}\right)} \quad (3.22)$$

onde n é o número de direções de fácil magnetização das partículas, K é a constante de anisotropia, V é o volume da partícula, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura da amostra.

Na equação acima, o termo KV representa a barreira de energia com relação à inversão da magnetização entre os estados ferrimagnéticos e superparamagnéticos, como mencionado anteriormente. Em uma determinada temperatura, uma redução no volume da partícula tem como consequência uma redução do tempo de relaxação spin-rede, fazendo com que esta seja menor que a constante de tempo da amostra ($\tau \leq \tau_L$), assim, não é observado o sexteto magnético nos espectros Mössbauer, apenas o dubleto (LEE e KIM, 2006).

A segunda condição para a observação do dubleto na espectroscopia Mössbauer é que o tempo de relaxação spin-rede deve ser maior que o tempo de vida do estado nuclear excitado (Δt) como definido no item 3.2.

Os dados experimentais fornecidos pelos espectros Mössbauer podem ser analisados a partir de uma distribuição log-normal para os volumes das partículas definindo-se a fração de partículas superparamagnéticas presentes na amostra que está associada à temperatura de bloqueio, ou seja, ponto de máximo da distribuição lorentziana. A temperatura de bloqueio e a fração superparamagnética formam as bases quantitativas para correlacionar o tamanho das partículas presentes na amostra e o efeito Mössbauer.

4 TRABALHOS ANTERIORES

4.1 NANOPARTÍCULAS DE MAGNESIOFERRITA

ŠEPELÁK, BERGMANN, MENZEL, FELDHOFF, HEITJANS, LITTERST e BECKER (2007) produziram nanopartículas esféricas de magnesioferrita por mecanossíntese. Este método consiste em misturar pós estequiométricos de alta pureza de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MgO em um moinho de bolas por várias horas à temperatura ambiente. Ao final do processo as partículas como fabricadas, de diâmetro médio de 8,5 nm determinado por difração de raios X (DRX), foram tratadas termicamente a várias temperaturas até 923 K por 30 minutos para investigar a variação das propriedades magnéticas com o tamanho dos cristalitos. Os pesquisadores observaram um aumento da magnetização de saturação de aproximadamente 50% nas partículas como fabricadas em relação ao valor para partículas de dimensão infinita e uma redução da magnetização de saturação com o aumento da temperatura de tratamento.

ICHIYANAG, KUBOTA, MORITAKE, KANAZAWA, YAMADA, UEHASHI (2007) utilizaram um método químico de via úmida para fabricar nanopartículas de MgFe_2O_4 encapsuladas em SiO_2 amorfo com o objetivo de estudar suas propriedades magnéticas. Foram misturados $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{SiO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa e o precipitado resultante foi lavado várias vezes com água destilada e tratado a 350 K. O sólido resultante foi tratado termicamente a temperaturas entre 873 e 1073 K e as amostras obtidas foram caracterizadas por DRX e *superconducting quantum interference device* (SQUID). O método produziu nanopartículas superparamagnéticas com diâmetro médio na faixa de 2,2 a 8,2 nm e temperatura de bloqueio de 50 K.

RASHAD (2007) sintetizou magnesioferrita em dimensões nanométricas usando o método de co-precipitação química com e sem a técnica de irradiação ultra-sônica. O processo envolveu a dissolução de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água bidestilada na razão molar de 2:1 de Fe/Mg com e sem irradiação ultra-sônica

aplicada durante 2 a 6 h. As amostras como fabricadas sem irradiação e com a aplicação de irradiação durante 2 h foram tratadas em temperaturas entre 600 e 1000 °C e todas as amostras foram caracterizadas por DRX, MEV e SQUID para a investigação dos efeitos do tempo de exposição à irradiação, da influência do tratamento térmico na formação de fase e das propriedades magnéticas. Rashad observou uma alta magnetização e a formação da fase pura e cristalina da magnesioferrita para a amostra tratada a 1000 °C e exposta à irradiação ultra-sônica por 2 h. Acima de 2 h, foi observada uma diminuição da fase magnesioferrita. O diâmetro médio dos cristalitos para a amostra como fabricada e sem irradiação foi de 49,3 nm enquanto para as amostras submetidas à irradiação ultra-sônica de 2 a 6 h, a faixa de diâmetros estava compreendida entre 27,2 e 39,7 nm.

HU, LO E CHEN (2007) publicaram um estudo do comportamento de seis tipos de nanopartículas magnéticas, entre elas a magnesioferrita, para a remoção do Cr(VI) por adsorção em águas sintéticas contaminadas, uma vez que este elemento é extremamente tóxico aos seres vivos. As nanopartículas foram produzidas pelo método de co-precipitação química e posteriormente tratadas a 400 °C por 2 h para garantir a completa cristalização e para a formação da fase $MgFe_2O_4$. Todas as ferritas foram caracterizadas por MET, DRX e SQUID para a investigação dos efeitos das propriedades magnéticas na remoção do Cr(VI). Os resultados mostraram que o método produz nanopartículas de magnesioferrita de alta pureza com aproximadamente 20 nm de diâmetro e é adequado para a remoção do Cr(VI), uma vez que o tempo de adsorção é de 45 minutos.

FOLLY, SORIANO, SINNECKER E NOVAK (2006) estudaram um sistema de partículas nanométricas iso-orientadas de magnesioferrita precipitadas a partir de uma solução sólida de Fe em MgO. Neste processo, monocristais de MgO envolvidos em Fe_2O_3 em pó foram tratados em alta temperatura para que houvesse a formação da solução sólida, resfriados bruscamente e depois tratados termicamente a 700 °C para que houvesse a formação dos precipitados. O tratamento térmico foi feito durante 2, 3, 8 e 1400 h para observar algumas propriedades magnéticas dinâmicas do sistema e sua relação com a evolução do tamanho de partícula e com o tempo de tratamento térmico.

4.2 OS MÉTODOS SOL-GEL, COMBUSTÃO E SOL-GEL/COMBUSTÃO

FIGUEIREDO (2007) produziu partículas nanométricas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) usando o método de sol-gel e também o método de combustão, no qual uma mistura de nitrato de cobalto, nitrato de ferro e glicina é aquecida até ocorrer uma reação de combustão. Existem dois modos básicos de reação de combustão: a reação homogênea e a reação de propagação. A primeira ocorre quando a amostra é aquecida rapidamente até que a combustão ocorra simultaneamente em toda a sua extensão. A reação de propagação acontece quando a mistura reagente sofre uma ignição local seguida por uma onda de combustão que se propaga através da amostra.

LIU, LI, CUI, HUANG, TIAN, LIN e MI (2007) realizaram um estudo comparativo da fabricação de nanopartículas pelos métodos do co-precipitação e sol-gel. No método sol-gel, quantidades estequiométricas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram diluídas em 20 mL de água deionizada para formar uma mistura aquosa. Posteriormente, adicionou-se a esta mistura 0,036 mols de ácido cítrico e a solução resultante foi submetida a uma agitação magnética à temperatura de 60 °C. Para equilibrar o pH da solução em 7, foram gotejados 12 mL de amônia formando a fase sol. Após 10 h de agitação, o sol tornou-se um gel negro que foi seco a 120 °C por 12 h e seu volume sofreu uma expansão de aproximadamente 10 vezes. Finalmente, o gel seco foi tratado termicamente a temperaturas entre 400 e 800 °C durante 2 h até um produto sólido ser formado. Comparado com o método de co-precipitação, o método sol-gel facilitou a formação lamelar de nanopartículas de MgFe_2O_4 a temperaturas inferiores com boa homogeneidade, alta pureza, maior magnetização de saturação e propriedades superparamagnéticas.

THOMPSON, SHIRTCLIFFE, O'KEEFE, APPLETON e PERRY (2005) produziram hexaferrita de estrôncio dopada com titânio-cobalto, cuja fórmula química é representada por $\text{SrCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$, utilizando o processo sol-gel convencional e o método sol-gel/combustão. Como agente complexante, o primeiro usa o etilenoglicol enquanto o segundo usa o ácido cítrico. Os autores afirmam que a temperatura para dar início à reação de combustão foi de 240 °C e durante o processo a temperatura chegou a 712 °C (FIG. 4.1), mas uma vez terminada a

reação, o pó tornou-se frio quase imediatamente. As amostras foram caracterizadas por MET, DRX e ressonância ferromagnética para comparar a frequência de ressonância das amostras. Os pesquisadores observaram que os dois métodos produziram partículas com monodomínios; entretanto, em comparação com o método sol-gel/combustão, para o qual o diâmetro médio foi de 200 nm e não houve contaminação, o método sol-gel convencional produziu partículas mais esféricas com 100 nm de diâmetro e uma contaminação da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_4$. Os cientistas concluíram que o método sol-gel/combustão permite a fabricação de materiais mais puros, uma vez que o ácido cítrico tem um grande potencial na síntese de nanopartículas de óxidos metálicos devido a sua alta afinidade com os íons metálicos da solução, podendo ser usado na sinterização de vários outros tipos diferentes de ferritas.



FIG. 4.1 Auto-combustão da amostra
(THOMPSON, SHIRTCLIFFE, O'KEEFE, APPLETON e PERRY, 2005).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 FABRICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNESIOFERRITA

Neste trabalho, utilizou-se o método sol-gel/combustão proposto por HUANG, TANG, WANG e CHEN em 2006 para a fabricação de nanopartículas de magnetoferrita. A fabricação consiste nas seguintes etapas:

1. Prepara-se uma solução dos precursores químicos $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada nas respectivas concentrações molares de 0,5 M e 0,25 M.
2. Prepara-se uma solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em água deionizada na concentração molar de 0,75 M.
3. As soluções obtidas nos itens 1 e 2 são misturadas, produzindo uma solução homogênea.
4. Coloca-se a solução preparada no item 3 sobre uma placa quente à uma temperatura T_1 e submete-se esta solução a uma agitação contínua durante aproximadamente 4 horas.
5. Aquece-se rapidamente o sol formado até a uma temperatura T_2 , mantendo a agitação constante até o sol se tornar um gel transparente.
6. Aquece-se o gel até uma temperatura T_3 , fazendo com que durante cerca de 20 minutos ocorra um processo de autocombustão da amostra; o resultado é uma amostra em pó contendo nanopartículas de magnetoferrita.

7. Trata-se termicamente em um forno a amostra obtida no item anterior durante 2 horas, em temperaturas moderadas.

As figuras a seguir mostram as etapas de produção das nanopartículas de $MgFe_2O_4$ pelo método sol-gel/combustão. As FIGS 5.1 (a), (b) e (c) mostram as etapas descritas nos itens 1, 2 e 3, respectivamente. A FIG. 5.1 (d) mostra a fase gel do processo, enquanto as FIGS 5.1 (e) e (f) mostram o aumento da transparência do gel com a passagem do tempo. Na FIG 5.1 (g) pode-se ver a amostra após a autocombustão e na FIG. 5.1 (h) vê-se a amostra depois de ser pulverizada e antes de ser submetida a tratamentos térmicos adicionais.



(a)



(b)



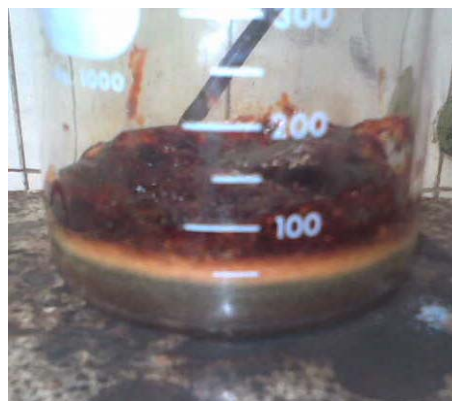
(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

FIG. 5.1 Fabricação de nanopartículas de magnesioferrita pelo método sol-gel/combustão.

Seguindo as etapas descritas anteriormente, inicialmente foram preparadas as séries A e B com diferentes temperaturas nas etapas 4 e 5 para investigar a influência da temperatura de preparo no tamanho de partícula. A temperatura utilizada na etapa 6 faz com que a reação de combustão ocorra igualmente para qualquer temperatura de ignição a partir de 200 °C. A principal característica destas duas séries é que as respectivas soluções produzidas na etapa 3 foram postas em contato direto com a placa quente nas etapas subseqüentes. As temperaturas de preparo são mostradas nos diagramas de blocos a seguir.

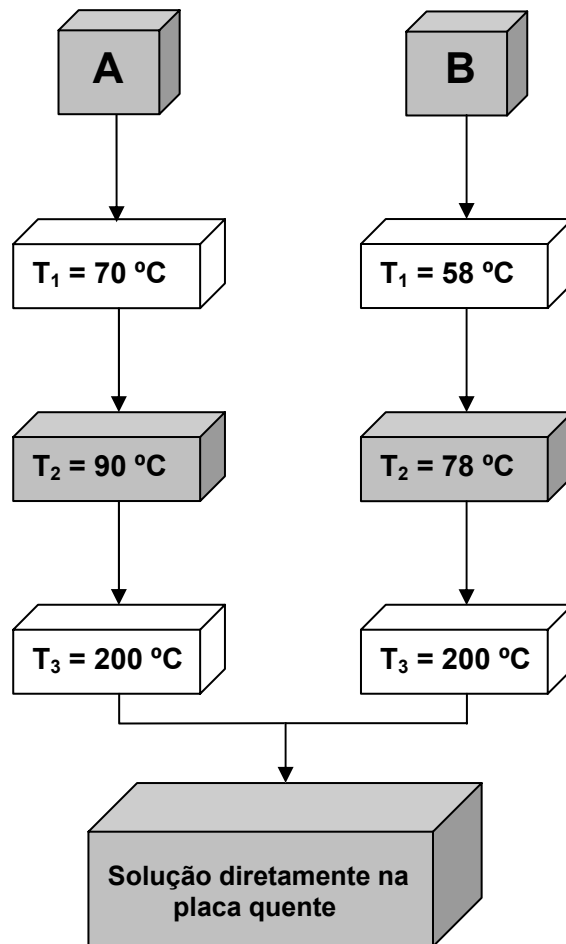


FIG. 5.2 Diagrama de blocos das séries A e B.

Posteriormente, foram produzidas as séries C e D cuja principal característica é que as respectivas soluções produzidas na etapa 3 foram postas em banho-maria na etapa 4 para evitar o contato direto com a placa quente nesta etapa, na tentativa de homogeneizar o gradiente de temperatura existente na superfície da mesma. O banho-maria foi removido nas etapas posteriores. As temperaturas de preparo destas séries foram escolhidas de forma a ficarem próximas das temperaturas utilizadas na fabricação das séries A e B respectivamente. Por último, foi preparada a série E onde a solução produzida na etapa 3 foi colocada em contato direto com a placa quente e as temperaturas das etapas 4, 5 e 6 foram escolhidas de forma que se tornassem as mais altas comparadas a todas as outras séries como mostra a FIG. 5.3.

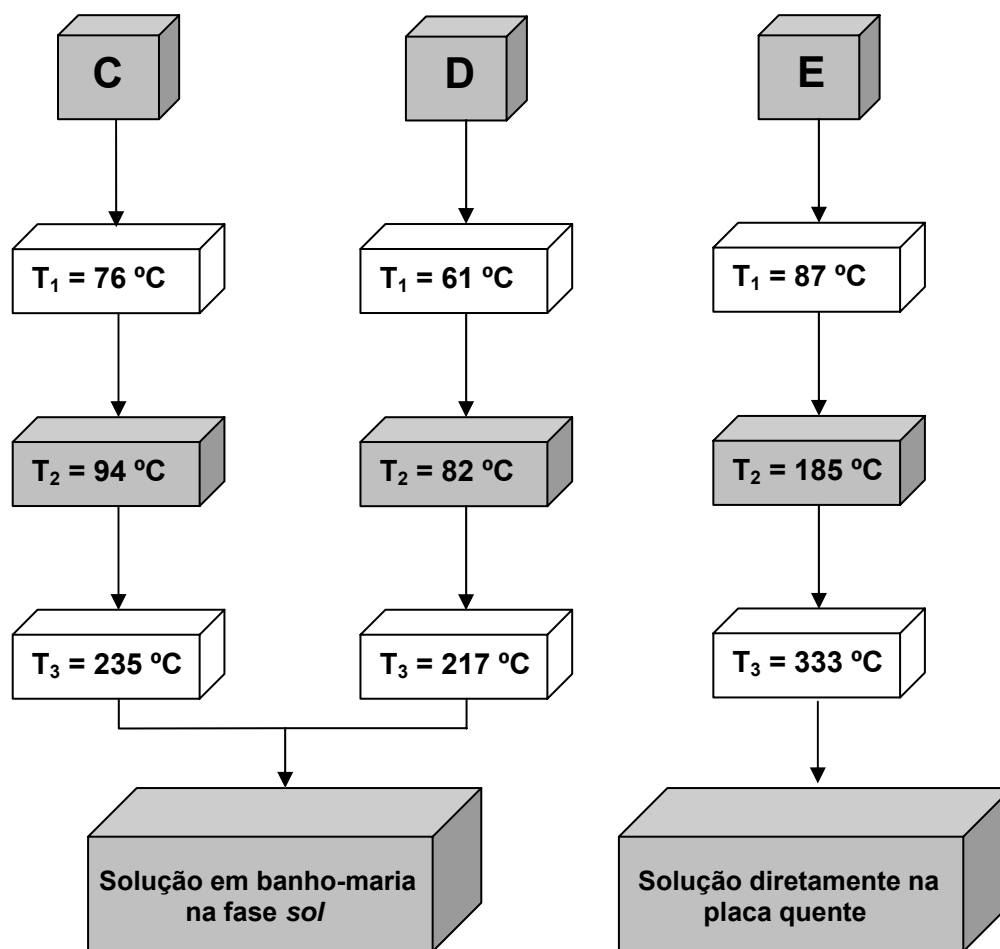


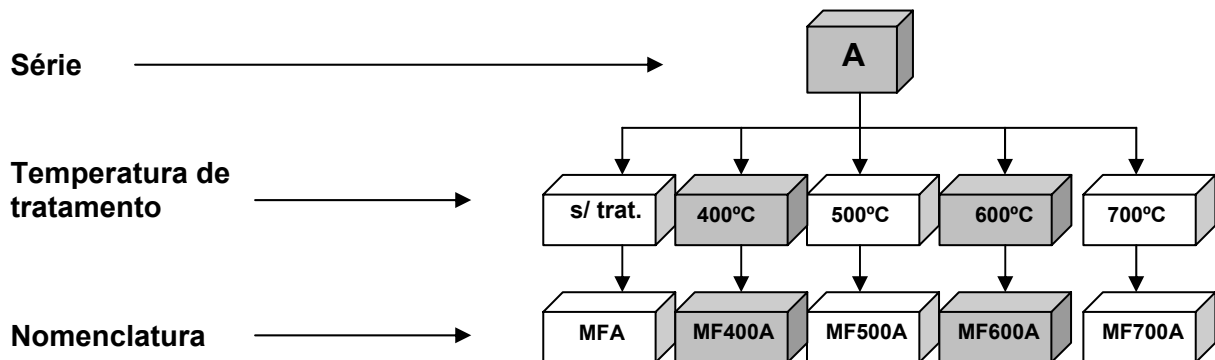
FIG. 5.3 Diagrama de blocos das séries C, D e E.

5.1.1 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

Como descrito anteriormente, foram produzidas 5 séries e cada série foi dividida em partes iguais, na qual uma das partes foi mantida como fabricada e as outras foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Assim, as amostras receberam uma nomenclatura que segue os critérios abaixo:

- *MF* uma vez que são nanopartículas de magnetoferrita;
- Temperatura de tratamento;
- Letra representando a série procedente.

O espaço amostral utilizado neste trabalho pode ser representado pelos diagramas abaixo.



Analogamente, tem-se:

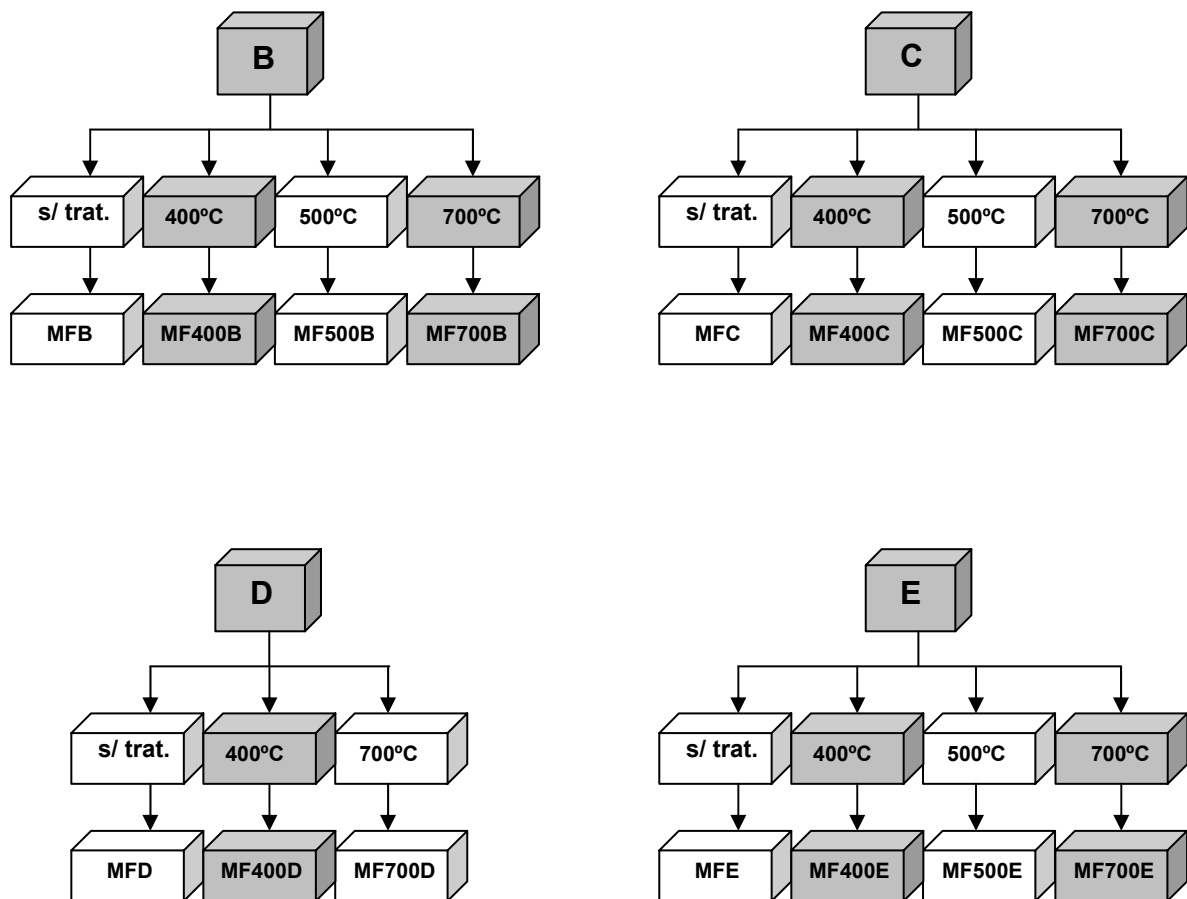


FIG. 5.4 Espaço amostral.

5.2 MÉTODOS DE MEDIDA

5.2.1 TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

O tamanho médio de cristalito para cada amostra foi calculado por difração de raios X, a partir do ajuste de espectros obtidos em um difratômetro XPert Pro Panalitico do Setor de Cristalografia e Raios X no Departamento de Física Aplicada do CBPF com o programa TOPAS, que emprega o método Rietveld de refinamento.

5.2.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS

A distribuição de tamanhos e a temperatura de desbloqueio das nanopartículas de magnetita foram determinadas utilizando a espectroscopia Mössbauer a partir do ajuste com o software NORMOS dos espectros medidos. Os espectros Mössbauer foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer da Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS) e no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) utilizando em ambos os casos, uma fonte de RhCo^{57} .

Todas as amostras produzidas para este trabalho foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente, porém somente a série A foi submetida ao resfriamento para a obtenção de espectros com variação de temperatura e, conseqüentemente, a distribuição de tamanhos foi determinada apenas para as amostras MFA, MF400A, MF500A e MF600A. Embora esta série contenha ainda a amostra MF700A, a mesma não sofreu resfriamento uma vez que suas partículas estão bloqueadas já à temperatura ambiente como será verificado no próximo capítulo. A justificativa da escolha da série A está no fato de esta série possuir os menores tamanhos de partícula, como será discutido posteriormente, o que melhor destaca o efeito do superparamagnetismo. Os cálculos das distribuições foram feitos seguindo as etapas descritas a seguir:

1. Obtém-se espectros Mössbauer em várias temperaturas, em um mínimo de 4 K até a temperatura ambiente.
2. Ajusta-se cada espectro utilizando o programa NORMOS para determinar a fração de partículas superparamagnéticas na temperatura em que o espectro foi medido.
3. Plota-se o gráfico fração superparamagnética x temperatura.
4. Ajusta-se a função $f(T)$ da EQ. (2.7) aos pontos experimentais do gráfico plotado no item 3 utilizando um programa escrito no MAPLE 8, que pode ser visto no apêndice (FIGUEIREDO, 2007).
5. Calcula-se a distribuição não normalizada das temperaturas utilizando a EQ. (2.4).
6. Determina-se a temperatura média de desbloqueio utilizando a EQ. (2.3)
7. Converte-se a escala de temperaturas do gráfico do item 3 para a escala de diâmetros críticos a partir da EQ. (2.8) obtendo-se um novo gráfico, ou seja, fração superparamagnética x diâmetros críticos.
8. Ajusta-se a função da EQ. (2.7) para o novo gráfico do item 7 do mesmo modo feito no item 4.
9. Calcula-se a distribuição não normalizada de diâmetros utilizando a EQ. (2.4) em função dos diâmetros críticos.
10. Calcula-se a constante de normalização a partir da EQ. (2.12).
11. Normalizam-se as distribuições $P(T)$ e $P(D)$ encontradas nos itens 5 e 9 respectivamente.
12. Repete-se o procedimento para as outras amostras.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os espectros de raios X e os espectros Mössbauer obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

6.1 ESPECTROS DE RAIOS X

A difração de raios X foi utilizada com o objetivo de confirmar a formação da magnesioferrita e determinar o tamanho médio dos cristalitos. Para a obtenção dessas informações foi utilizado o programa TOPAS (versão acadêmica), que tem como base o método de Rietveld de refinamento, como mencionado anteriormente. Todos os picos de difração dos espectros correspondem a uma estrutura cúbica que pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}M$, como esperado, lembrando que a estrutura da magnesioferrita é uma ferrita parcialmente invertida.

Abaixo de cada espectro é mostrada uma linha que representa a diferença entre o padrão experimental característico da magnesioferrita e o calculado. Para computar o grau de refinamento do ajuste entre padrão experimental e o calculado é utilizado o *goodness of fit* (GOF). Para a qualidade do ajuste ser satisfatória, o valor do GOF deve estar entre 1 e 1,5 (CULLITY, STOCK S.R. e STOCK S., 2001).

6.1.1 SÉRIE A

As FIGS. 6.1, 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5 mostram os espectros das amostras MFA, MF400A, MF500A, MF600A e MF700A respectivamente, onde a linha azul é o espectro experimental e a linha vermelha é o espectro calculado. As FIGS 6.3, 6.4 e 6.5 mostram picos de alumínio provenientes do porta-amostra e a formação da fase hematita que aumenta com o aumento da temperatura de tratamento de 500 °C para 600 °C e diminui ligeiramente para a amostra tratada a 700 °C.

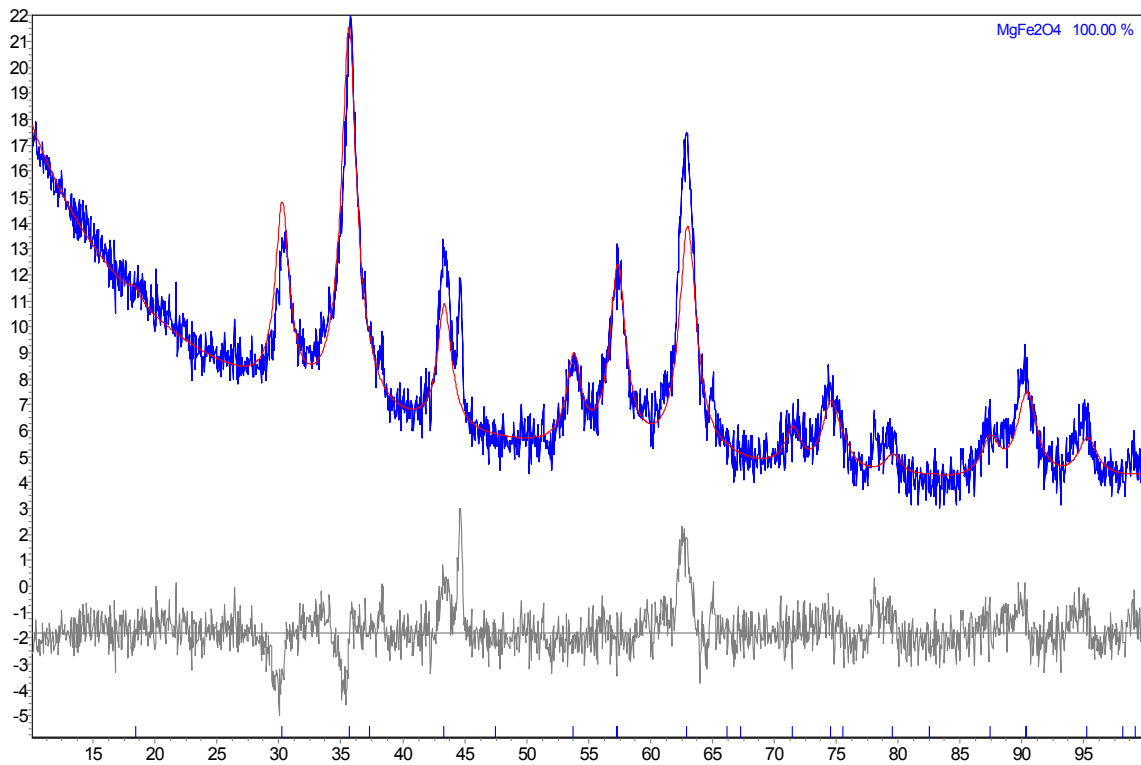


FIG. 6.1 Espectro de difração de raios X da amostra MFA.

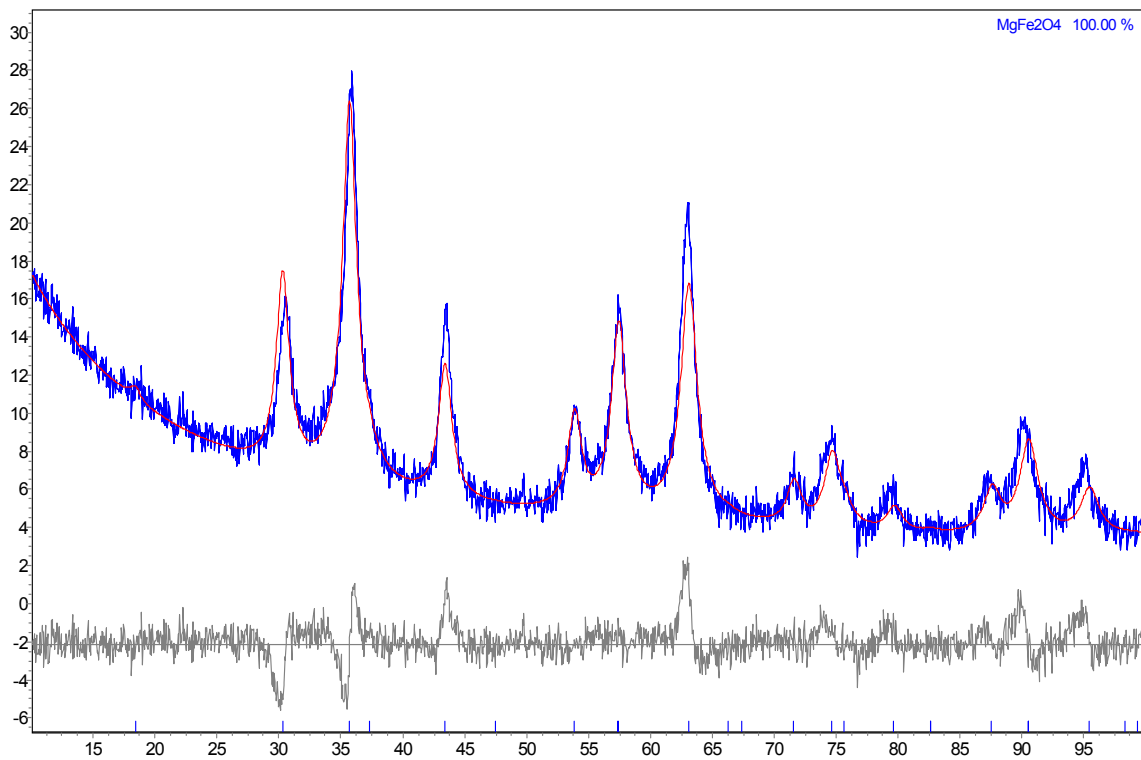


FIG. 6.2 Espectro de difração de raios X da amostra MF400A.

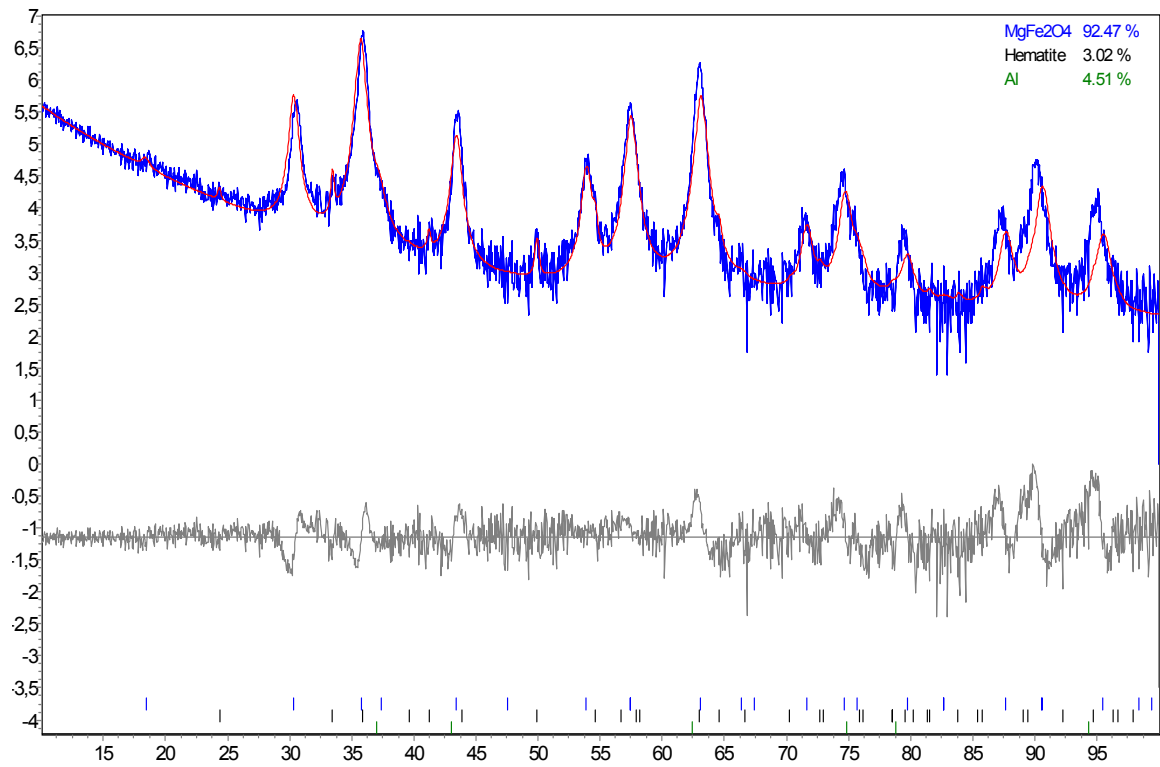


FIG. 6.3 Espectro de difração de raios X da amostra MF500A.

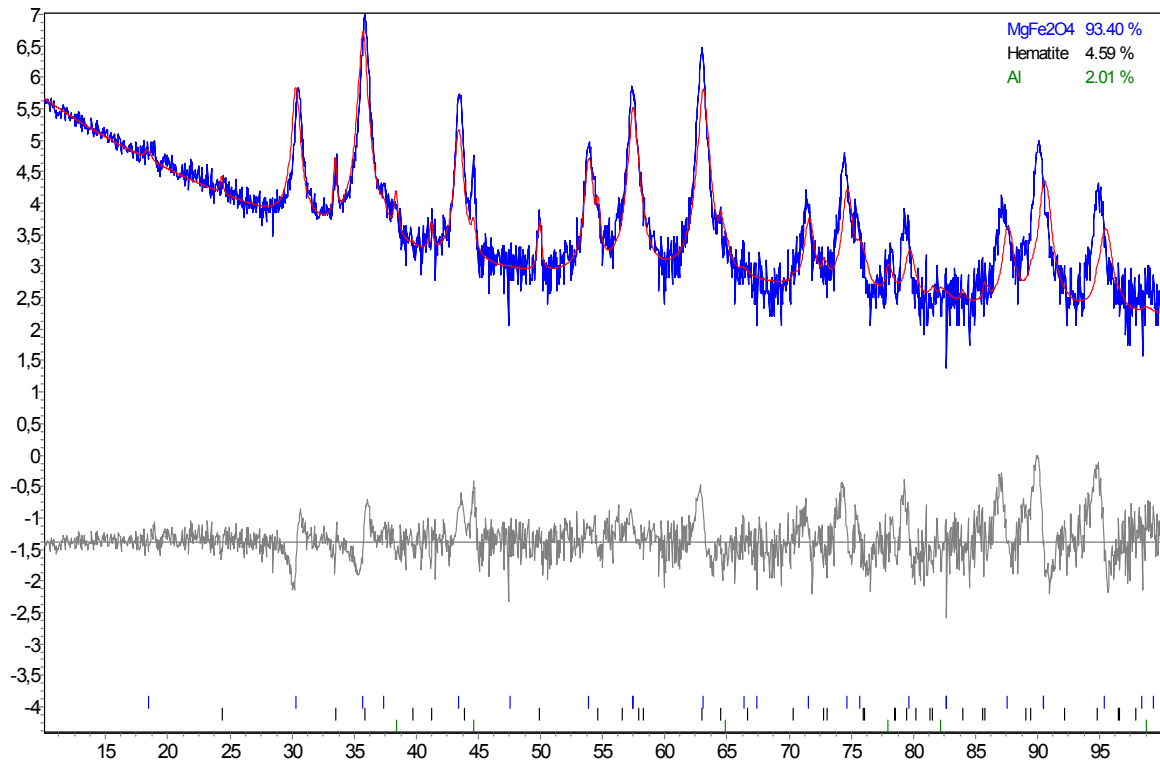


FIG. 6.4 Espectro de difração de raios X da amostra MF600A.

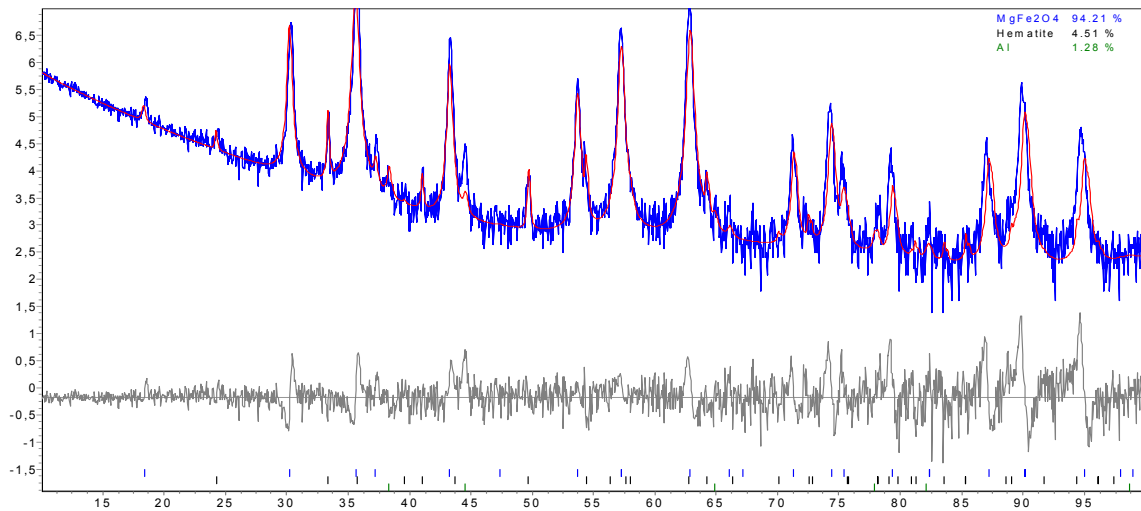


FIG. 6.5 Espectro de difração de raios X da amostra MF700A.

A FIG. 6.6 mostra uma comparação dos espectros de raios X da série A. Observando a figura nota-se que, com o aumento da temperatura de tratamento, a largura dos picos diminui, indicando um aumento do tamanho dos cristalitos.

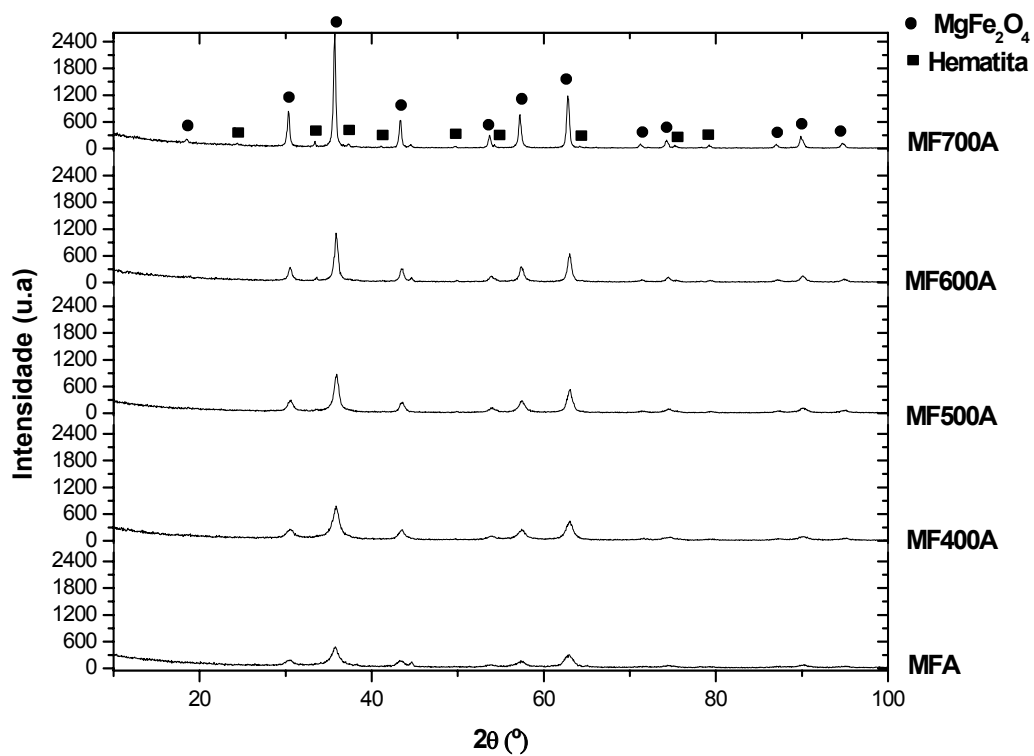


FIG. 6.6 Comparação de espectros de raios X da série A.

A TAB. 6.1 mostra os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros de difração de raios X para a série A. Os altos valores de GOF podem estar associados à variação da ocupação dos sítios catiônicos causada pelo aumento da temperatura de tratamento, uma vez que foi considerada no ajuste a ocupação iônica de 50% em cada sítio para todas as amostras.

TAB. 6.1 Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série A

Amostra	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Quantidade de hematita (%)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm ³)	GOF
MFA	8,07	-	8,34	4,57	1,56
MF400A	13,24	-	8,33	4,60	1,99
MF500A	13,46	3,02	8,33	4,60	2,08
MF600A	17,78	4,59	8,33	4,59	2,45
MF700A	37,64	4,51	8,36	4,55	2,78

6.1.2 SÉRIE B

As FIG. 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10 mostram os espectros das amostras MFB, MF400B, MF500B e MF700B respectivamente. Todas as amostras apresentam picos de alumínio oriundos do porta-amostra e picos atribuídos à presença de hematita, inclusive na amostra como fabricada.

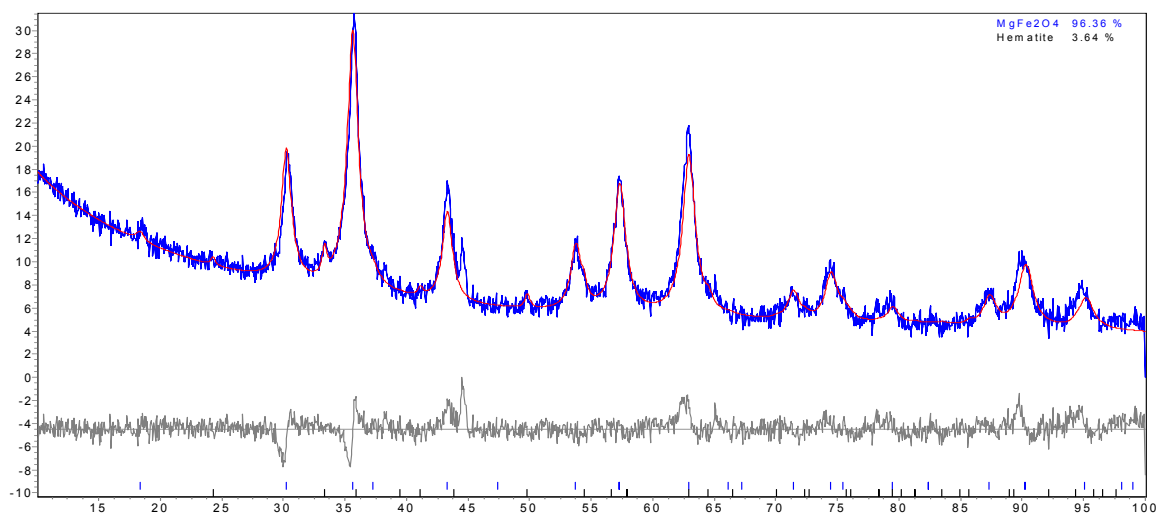


FIG. 6.7 Espectro de difração de raios X da amostra MFB.

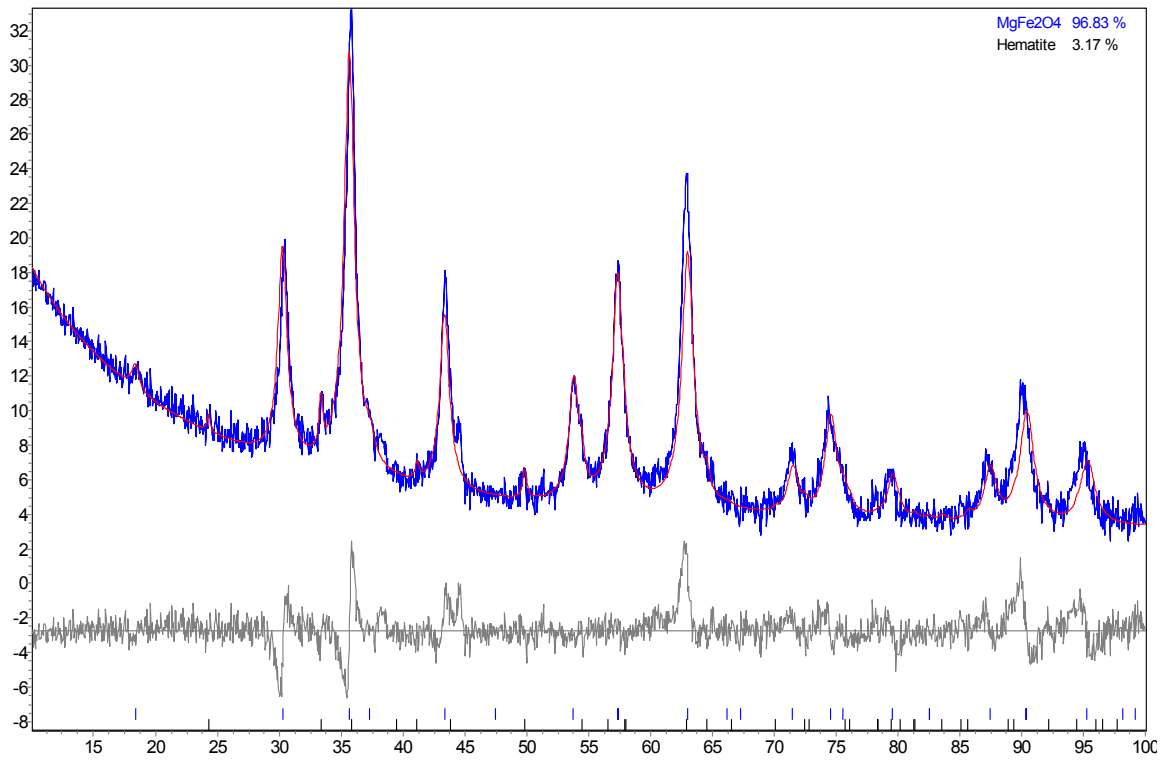


FIG. 6.8 Espectro de difração de raios X da amostra MF400B.

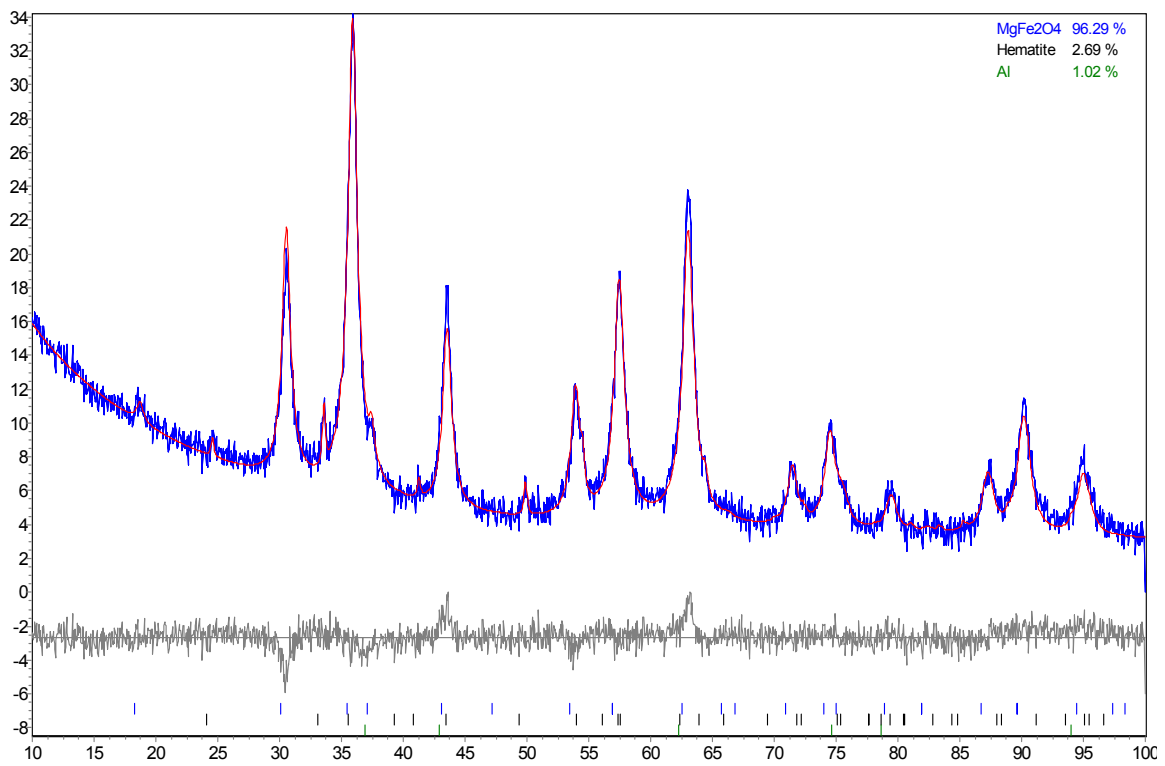


FIG. 6.9 Espectro de difração de raios X da amostra MF500B.

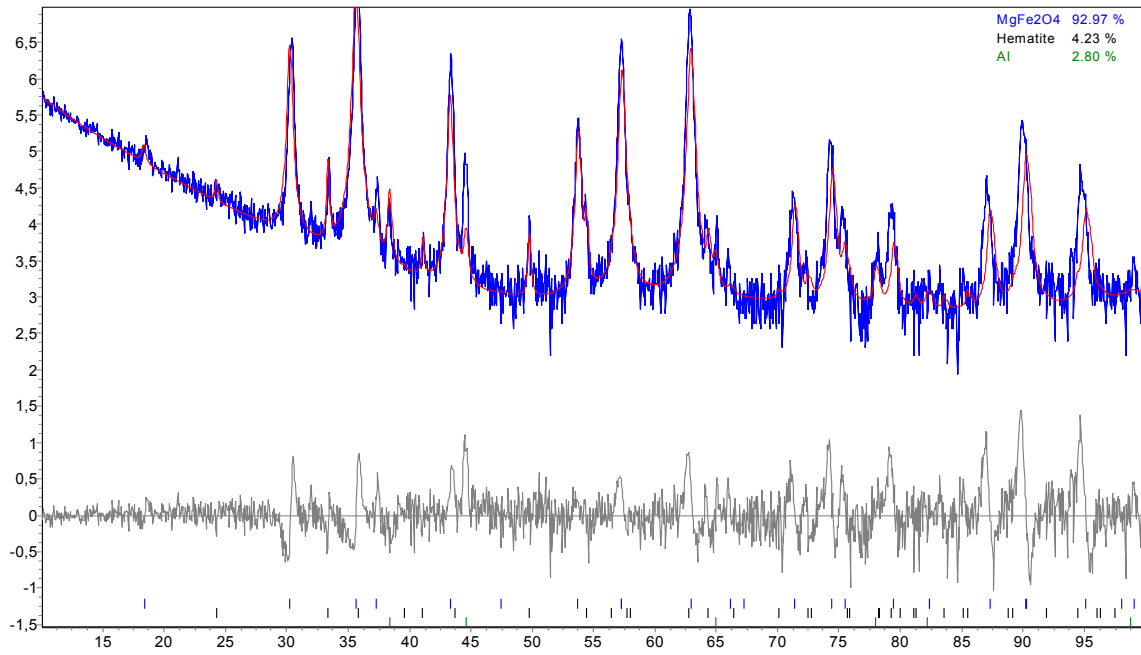


FIG. 6.10 Espectro de difração de raios X da amostra MF700B.

A FIG. 6.11 mostra uma comparação dos espectros de raios X da série B. Visualmente percebe-se um estreitamento significativo na largura dos picos apenas para a amostra MF700B, indicando qualitativamente que as outras amostras possuem tamanho de cristalitos próximos.

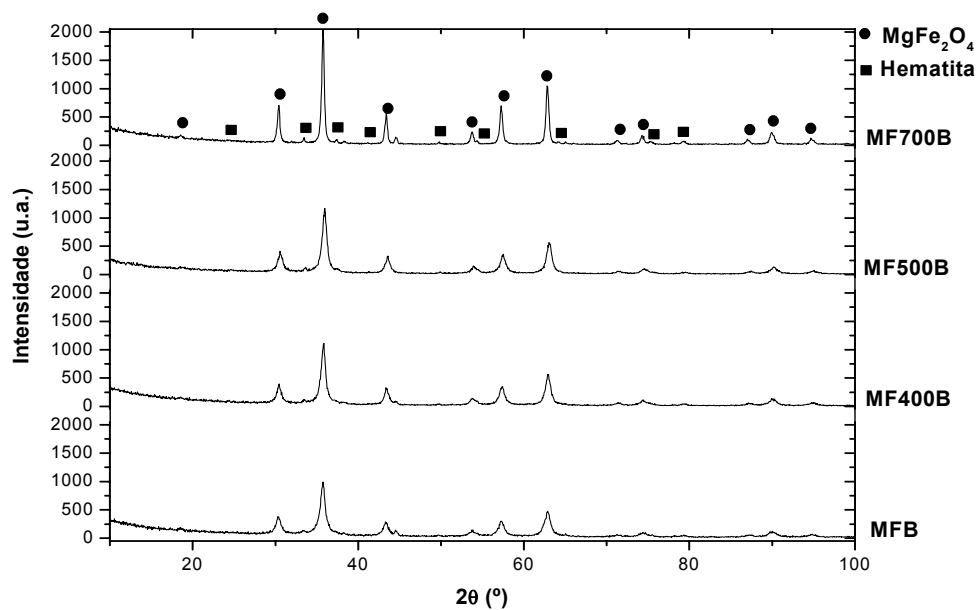


FIG. 6.11 Comparação de espectros de raios X da série B.

A TAB. 6.2 mostra os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros de difração de raios X para a série B. Observando a tabela, nota-se que o diâmetro médio de cristalito aumenta com o aumento da temperatura de tratamento enquanto a quantidade percentual de hematita não obedece a uma linearidade.

TAB. 6.2 Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série B.

Amostra	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Quantidade de hematita (%)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm ³)	GOF
MFB	12,17	3,64	8,35	4,56	1,59
MF400B	13,65	3,17	8,34	4,58	1,84
MF500B	15,18	2,69	8,39	4,49	1,26
MF700B	31,66	4,23	8,35	4,56	2,85

6.1.3 SÉRIE C

As FIGS. 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15 mostram os espectros das amostras MFC, MF400C, MF500C e MF700C respectivamente. Assim como na série B, todas as amostras desta série também apresentam picos de alumínio e formação da fase hematita.

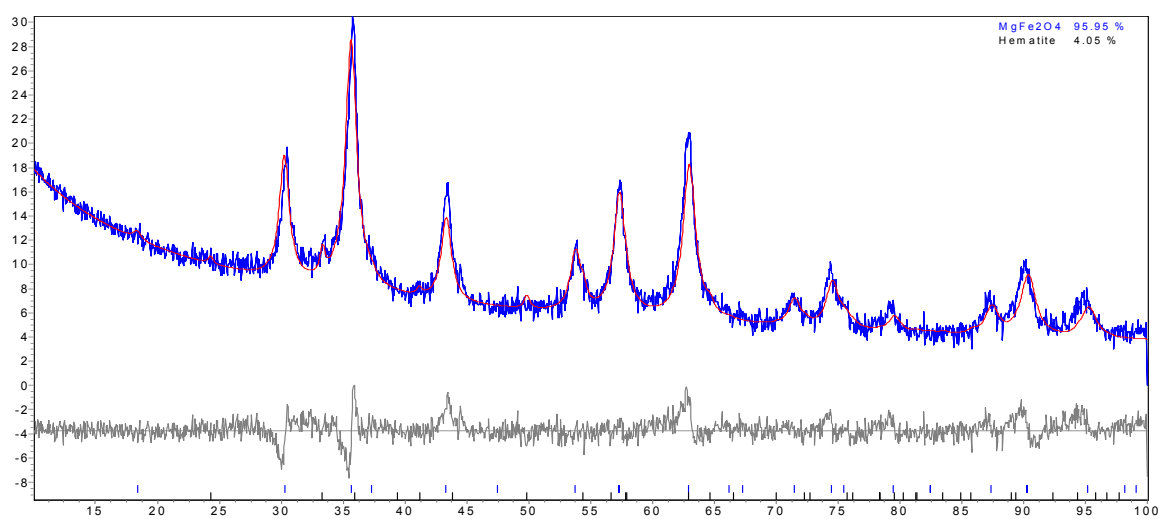


FIG. 6.12 Espectro de difração de raios X da amostra MFC.

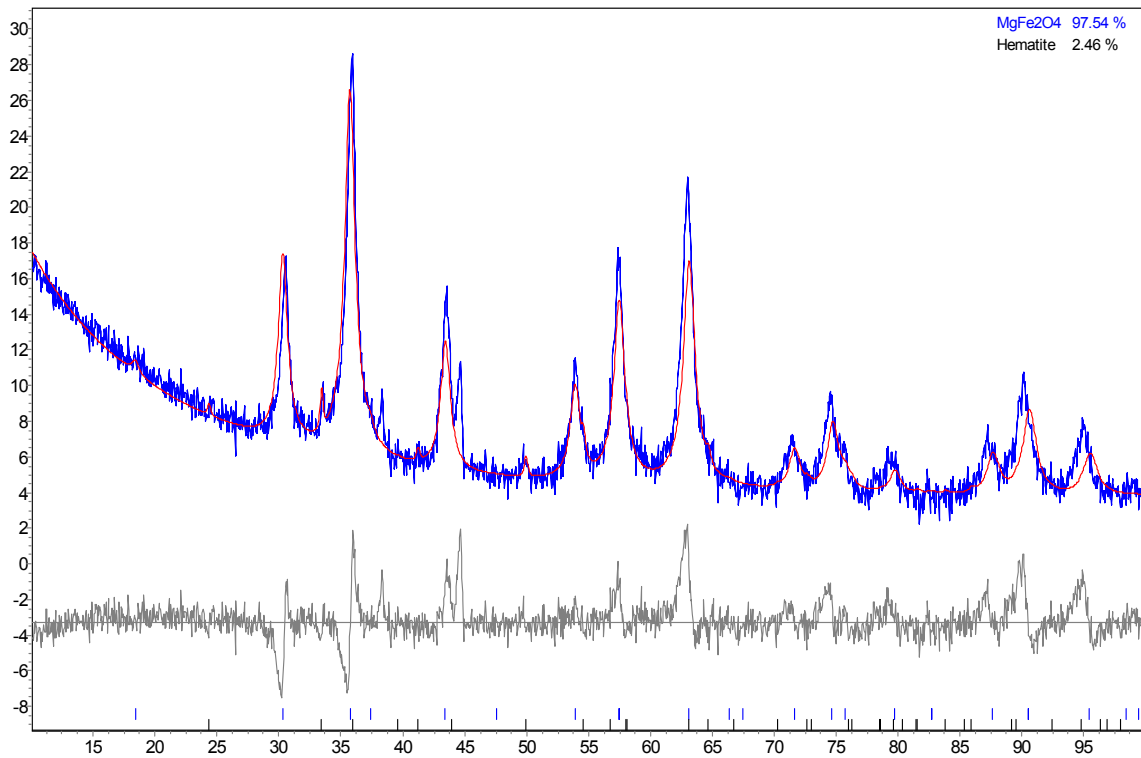


FIG. 6.13 Espectro de difração de raios X da amostra MF400C.

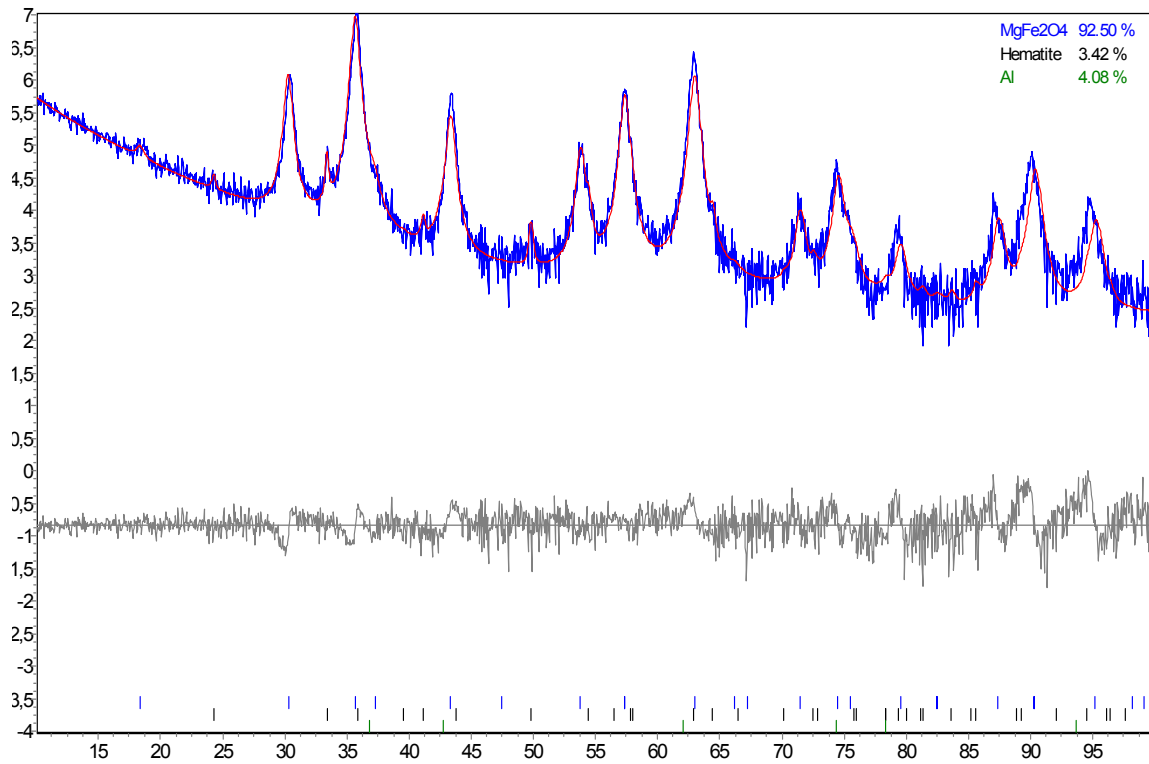


FIG. 6.14 Espectro de difração de raios X da amostra MF500C.

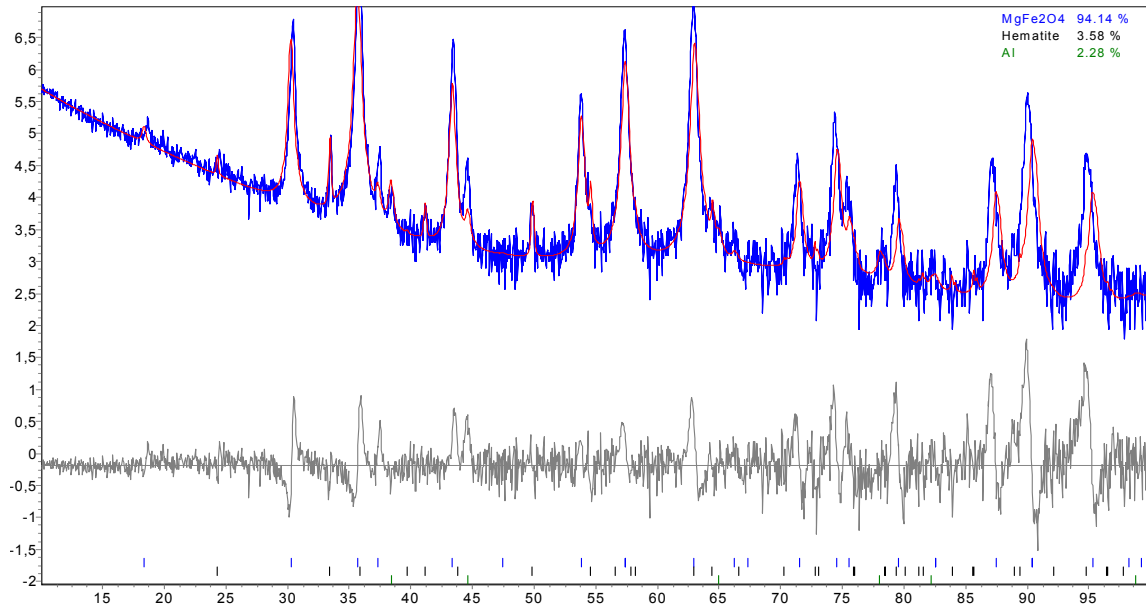


FIG. 6.15 Espectro de difração de raios X da amostra MF700C.

A FIG. 6.16 mostra uma comparação dos espectros de raios X da série C. Observando a figura nota-se que, com o aumento da temperatura de tratamento, a largura dos picos diminui, indicando um aumento do tamanho dos cristalitos.

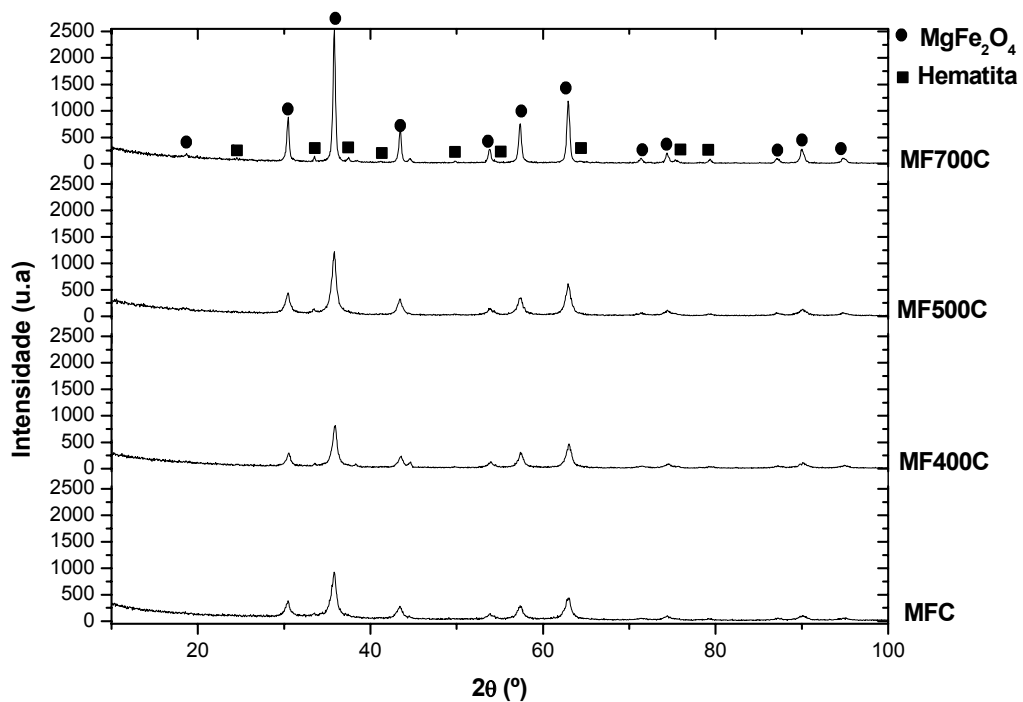


FIG. 6.16 Comparação de espectros de raios X da série C.

A TAB. 6.3 mostra os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros de difração de raios X para a série C. Mais uma vez, o tamanho médio dos cristalitos aumenta com o aumento da temperatura de tratamento.

TAB. 6.3 Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série C.

Amostra	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Quantidade de hematita (%)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm ³)	GOF
MFC	11,81	4,05	8,34	4,57	1,59
MF400C	13,24	2,06	8,33	4,60	1,99
MF500C	14,22	3,42	8,34	4,57	1,74
MF700C	31,53	3,58	8,34	4,58	3,38

6.1.4 SÉRIE D

As FIGS. 6.17, 6.18 e 6.19 mostram os espectros das amostras MFD, MF400D e MF700D respectivamente. Nesta série, todas as amostras mostram a presença de hematita e para a maior temperatura de tratamento, esta fase aparece em uma concentração de quase 6%.

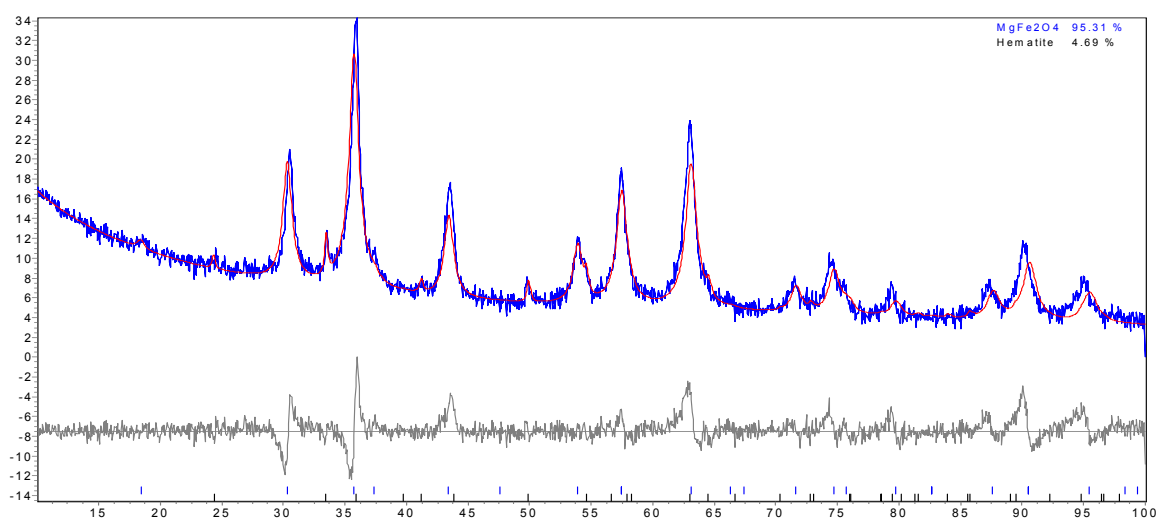


FIG. 6.17 Espectro de difração de raios X da amostra MFD.

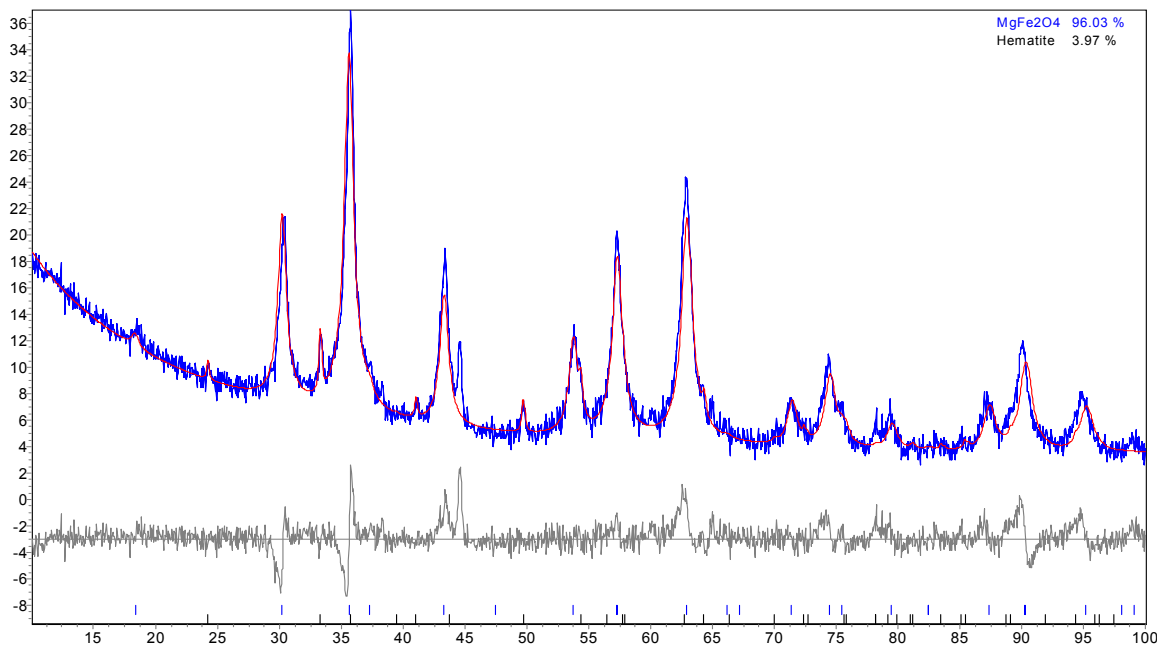


FIG. 6.18 Espectro de difração de raios X da amostra MF400D.

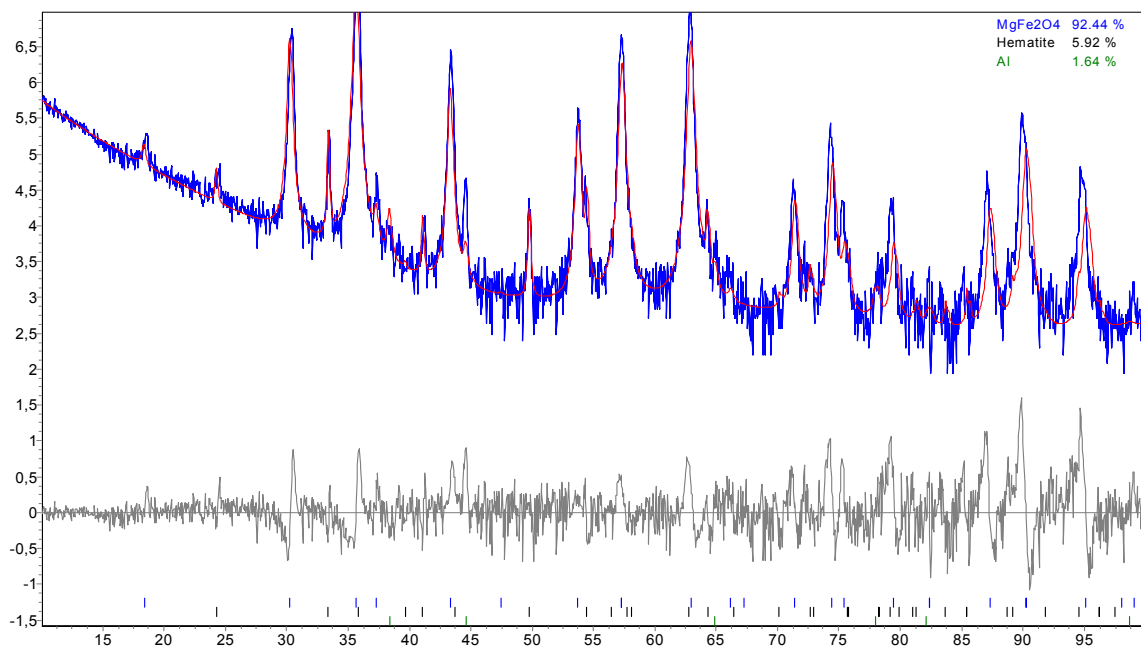


FIG. 6.19 Espectro de difração de raios X da amostra MF700D.

A FIG. 6.20 mostra os espectros de raios X das três amostras pertencentes à série D. Analisando os espectros, nota-se que os picos são estreitos, o que indica um tamanho médio dos cristalitos relativamente grande.

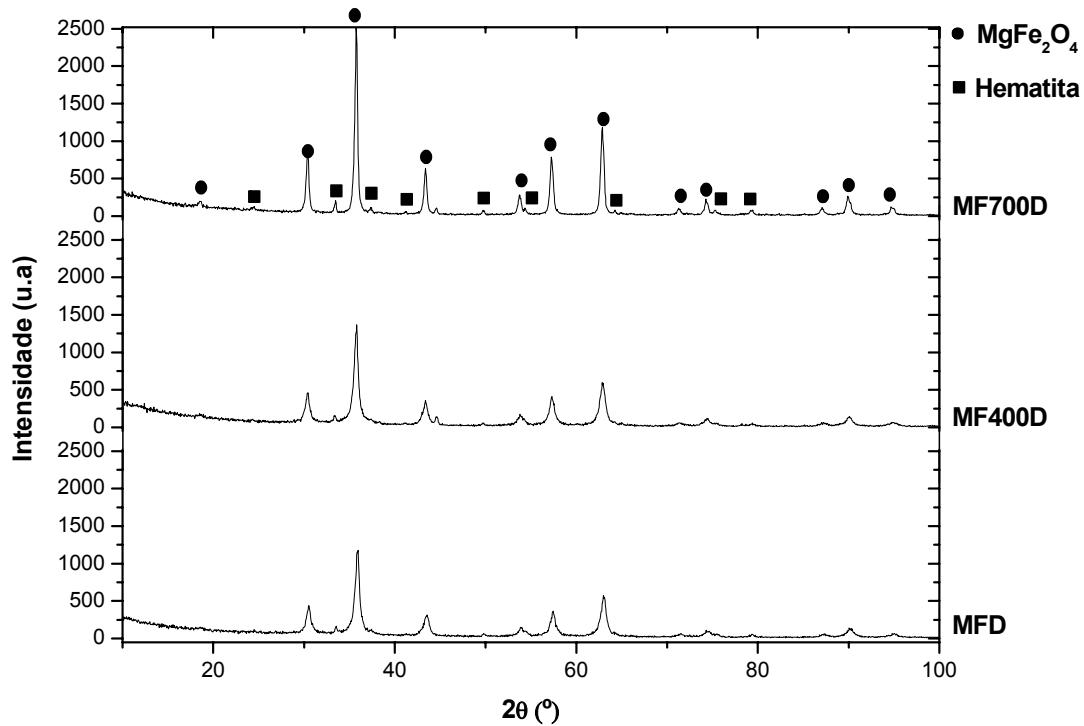


FIG. 6.20 Comparação de espectros de raios X da série D.

A TAB. 6.4 mostra as informações quantitativas obtidas a partir do ajuste dos espectros de difração de raios X para a série D. As amostras sem tratamento e tratada a 400 °C apresentam maior tamanho médio dos cristalitos em comparação com as outras séries.

TAB. 6.4 Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série D.

Amostra	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Quantidade de hematita (%)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm ³)	GOF
MFD	13,84	4,69	8,33	4,60	2,08
MF400D	15,08	3,97	8,35	4,57	1,84
MF700D	31,88	5,92	8,35	4,56	3,03

6.1.5 SÉRIE E

AS FIGS. 6.21, 6.22, 6.23 e 6.24 mostram os espectros das amostras MFE, MF400E, MF500E e MF700E respectivamente. Assim como nas séries anteriores, todas as amostras apresentam formação da fase hematita e os difratogramas mostram picos oriundos do porta-amostras.

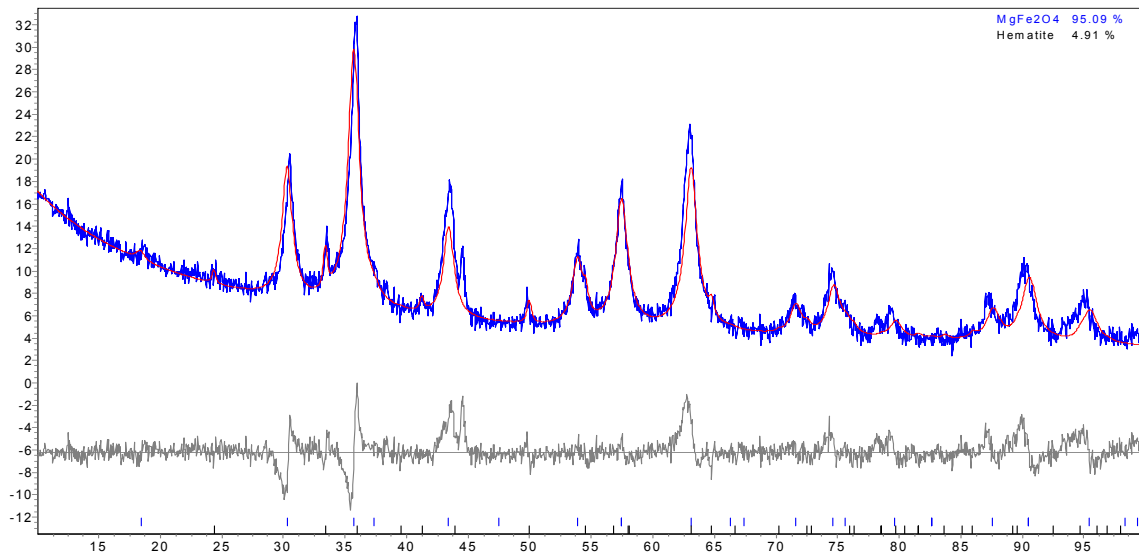


FIG. 6.21 Espectro de difração de raios X da amostra MFE.

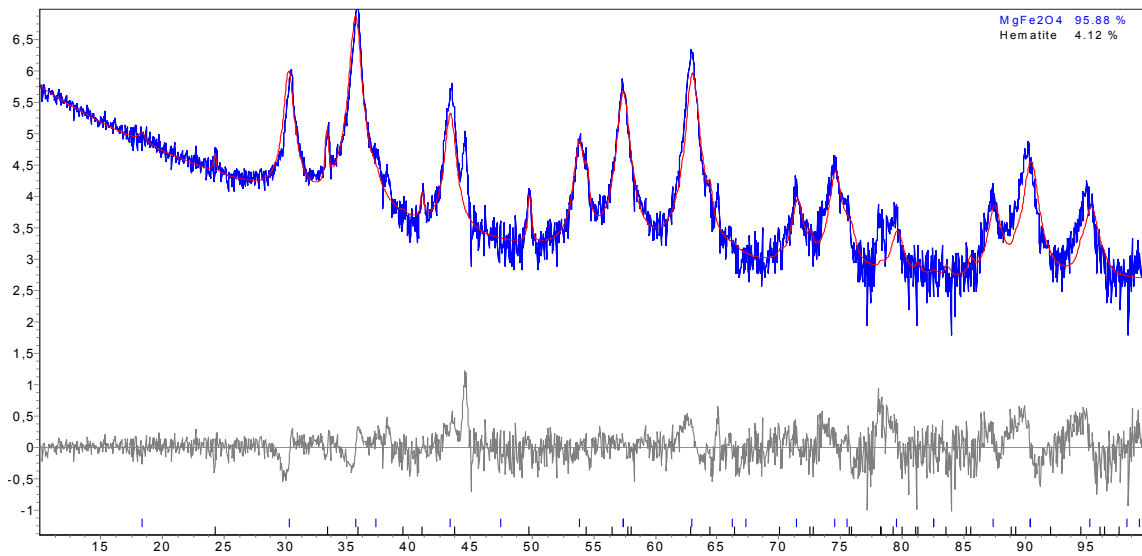


FIG. 6.22 Espectro de difração de raios X da amostra MF400E.

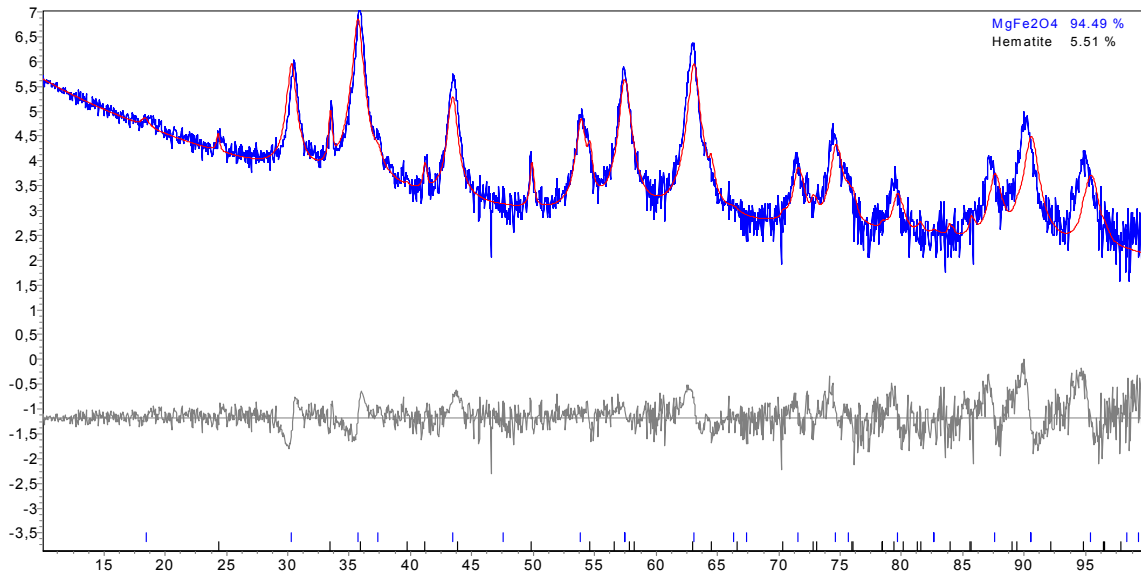


FIG. 6.23 Espectro de difração de raios X da amostra MF500E.

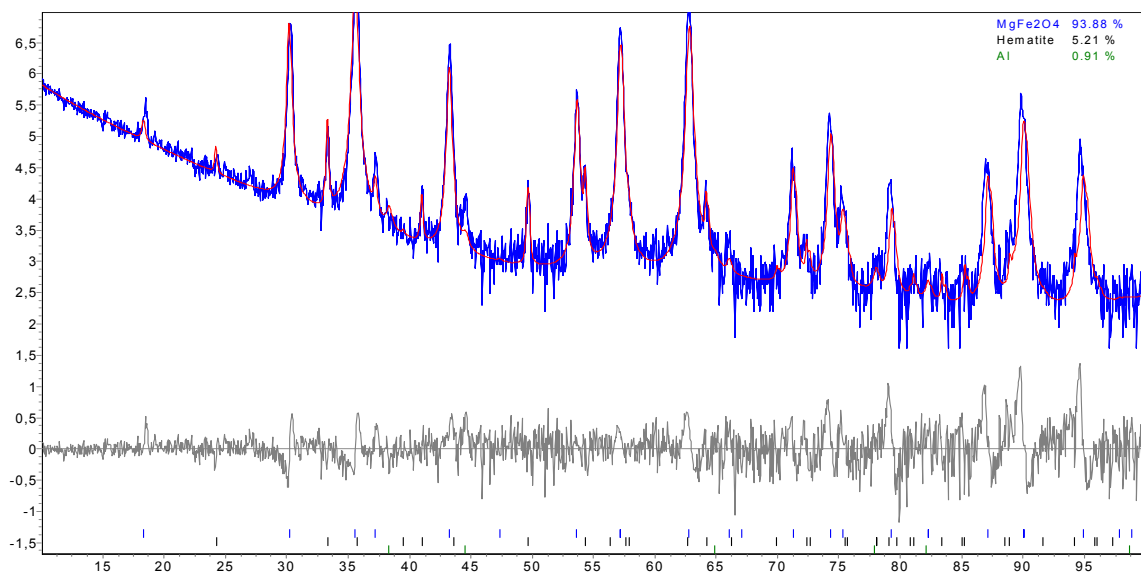


FIG. 6.24 Espectro de difração de raios X da amostra MF700E.

A FIG. 6.25 mostra os espectros de raios X da série E. Examinando os difratogramas, observa-se que a largura dos picos é muito semelhante nas amostras MFE e MF400E o que pode indicar tamanhos médios de cristalitos próximos para estas amostras.

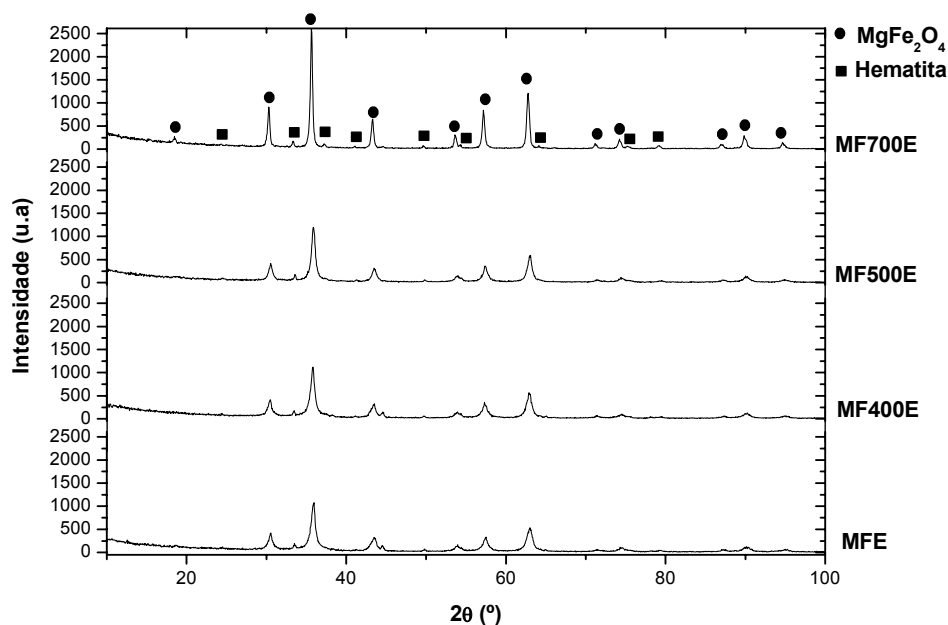


FIG. 6.25 Comparação de espectros de raios X da série E.

A TAB. 6.5 mostra os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos espectros de difração de raios X para a série E. O tamanho médio dos cristalitos aumenta com o aumento da temperatura de tratamento e a porcentagem de hematita presente é da ordem de 5%.

TAB. 6.5 Parâmetros obtidos a partir dos espectros de raios X da série E.

Amostra	Diâmetro médio dos cristalitos (nm)	Quantidade de hematita (%)	Parâmetro de rede (Å)	Massa específica (g/cm ³)	GOF
MFE	12,14	4,91	8,33	4,59	2,09
MF400E	13,03	4,12	8,34	4,58	1,90
MF500E	14,80	5,51	8,33	4,59	2,23
MF700E	40,11	5,21	8,36	4,54	2,43

Examinando os resultados obtidos para todas as séries, verifica-se que o valor experimental do parâmetro de rede variou na faixa entre 8,33 e 8,39 Å, sendo os valores mais freqüentes entre 8,33 e 8,35 Å, isto é, foi ligeiramente menor que o valor esperado que, como foi dito na seção 2.3, estava na faixa de 8,37 a 8,39 Å. Já a massa específica observada ficou dentro do intervalo 4,49 e 4,60 g/cm³, ou seja,

próximo do valor esperado, $4,556 \text{ g/cm}^3$. Talvez estes resultados sejam devido à influência do tratamento térmico na variação da ocupação dos sítios catiônicos.

A FIG. 6.26 mostra uma comparação entre os diâmetros médios dos cristalitos para as diferentes séries, com o objetivo de avaliar a influência do modo e da temperatura de preparo no tamanho médio dos cristalitos. As linhas são apenas para guiar os olhos.

A forma de preparação das amostras das diferentes séries foi descrita no Capítulo 5. Na FIG. 6.26 (a) aparecem as séries nas quais as amostras foram colocadas em banho-maria na fase sol, sendo que a série C foi sintetizada a uma temperatura maior que a série D, o que resultou em um menor diâmetro médio dos cristalitos. Na FIG. 6.26 (b) aparecem as séries nas quais as amostras foram colocadas diretamente na placa quente na fase sol. Em ordem crescente de temperaturas de preparo, têm-se as séries B, A e E. O gráfico mostra que para as amostras pouco tratadas ou sem tratamento térmico, a série A produziu os menores tamanhos médios de cristalito enquanto as séries B e E ficaram com tamanhos próximos. Logo, os menores cristalitos foram produzidos usando temperaturas intermediárias de preparo, o que sugere que existe um conjunto de temperaturas ótimas de preparação para produzir cristalitos com menores diâmetros.

Quanto ao modo de fabricação, as séries C e A possuem temperaturas de preparação comparáveis e o mesmo acontece entre as séries B e D. Observando os gráficos, nota-se que as amostras pouco tratadas ou sem tratamentos térmicos pertencentes às séries C e D ficaram com tamanhos maiores de cristalitos. Na verdade, a série C ficou com tamanhos próximos às séries B e E. Isso sugere que colocar a solução em banho-maria faz com que a reação ocorra mais lentamente e, portanto, os cristalitos tenham tempo suficiente para crescer. Assim, a melhor forma de produzir cristalitos pequenos é colocar a solução diretamente na placa quente e utilizar uma temperatura de preparação intermediária.

A FIG. 6.27 mostra a variação percentual da fase hematita presente em cada série com a temperatura de tratamento. Analisando o gráfico, percebe-se que a série A foi a que apresentou a maior variação, enquanto o percentual de hematita da série B permaneceu quase constante. Nas outras séries a variação também foi pequena, porém em todos os casos, a variação não obedece a uma linearidade exata. As linhas servem apenas para guiar os olhos.

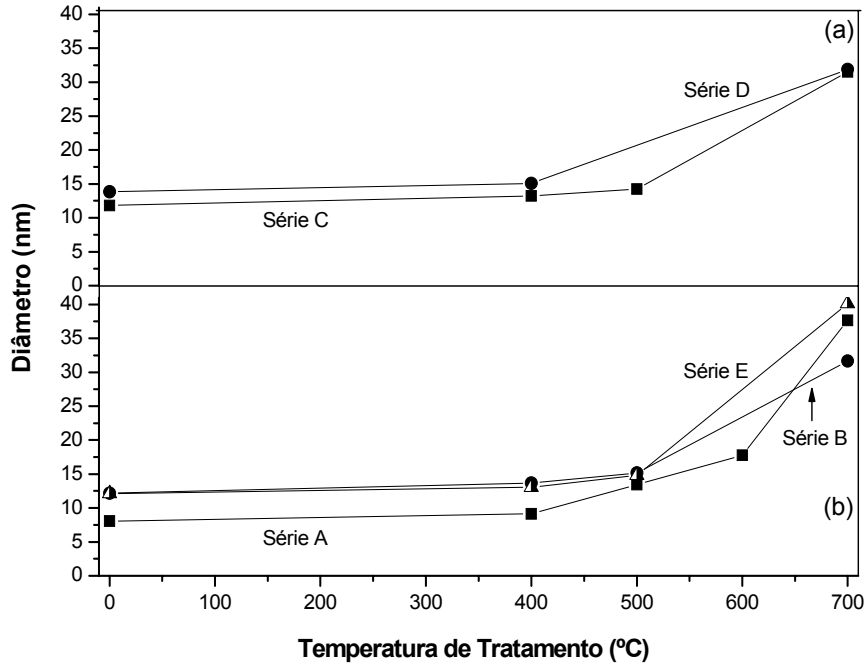


FIG. 6.26 Comparação de diâmetros médios dos cristaltos:
 (a) Solução em banho-maria e (b) solução diretamente na placa-quente.

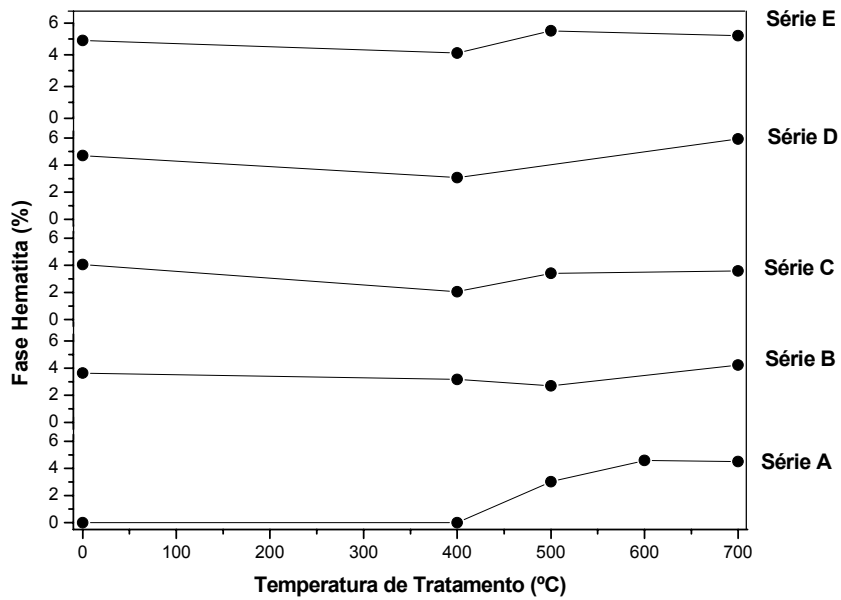


FIG. 6.27 Porcentagem da fase hematita presente em cada série.

6.2 ESPECTROS MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer possibilitou a determinação da fração de partículas superparamagnéticas presentes nas amostras em função da temperatura de medida, que foi usada para determinar a distribuição de tamanhos dos cristalitos.

6.2.1 ESPECTROS MÖSSBAUER À TEMPERATURA AMBIENTE

Inicialmente, foram tomados os espectros à temperatura ambiente com o objetivo de identificar as amostras que estavam desbloqueadas a esta temperatura, ou seja, as amostras para as quais se esperava mudanças significativas do espectro Mössbauer ao serem resfriadas.

A FIG. 6.28 exibe do lado esquerdo os espectros Mössbauer à temperatura ambiente e do lado direito os gráficos da distribuição de probabilidades do campo magnético hiperfino ($P(B_{hf})$) das amostras da série A. Para as amostras sem tratamento térmico e tratada a 400 °C, os espectros mostram predominantemente um dubleto, que é atribuído às partículas desbloqueadas (superparamagnéticas) presentes nas amostras. Na amostra tratada a 500 °C, a amplitude do dubleto diminui e observa-se a formação de um sexteto que é atribuído às partículas suficientemente grandes para estarem bloqueadas à temperatura ambiente. Na amostra tratada a 600 °C, a intensidade do dubleto é bem menor e a do sexteto é bem maior, enquanto na amostra tratada a 700 °C é observado apenas o sexteto, o que indica que praticamente todas as partículas presentes na amostra estão bloqueadas.

Os campos hiperfinos estão em torno de 45 teslas, indicando que o material é magnesioferrita, pois é esperado um campo hiperfino entre 45 e 47 teslas para este material (HAMDEH, XIA, FOEHRWEISER, McCORMICK, WILLEY, BUSCA, 1994). Campos maiores, entre 52,71 e 53,34 teslas, são atribuídos ao ferro na hematita (FABRIS e COEY, 2002).

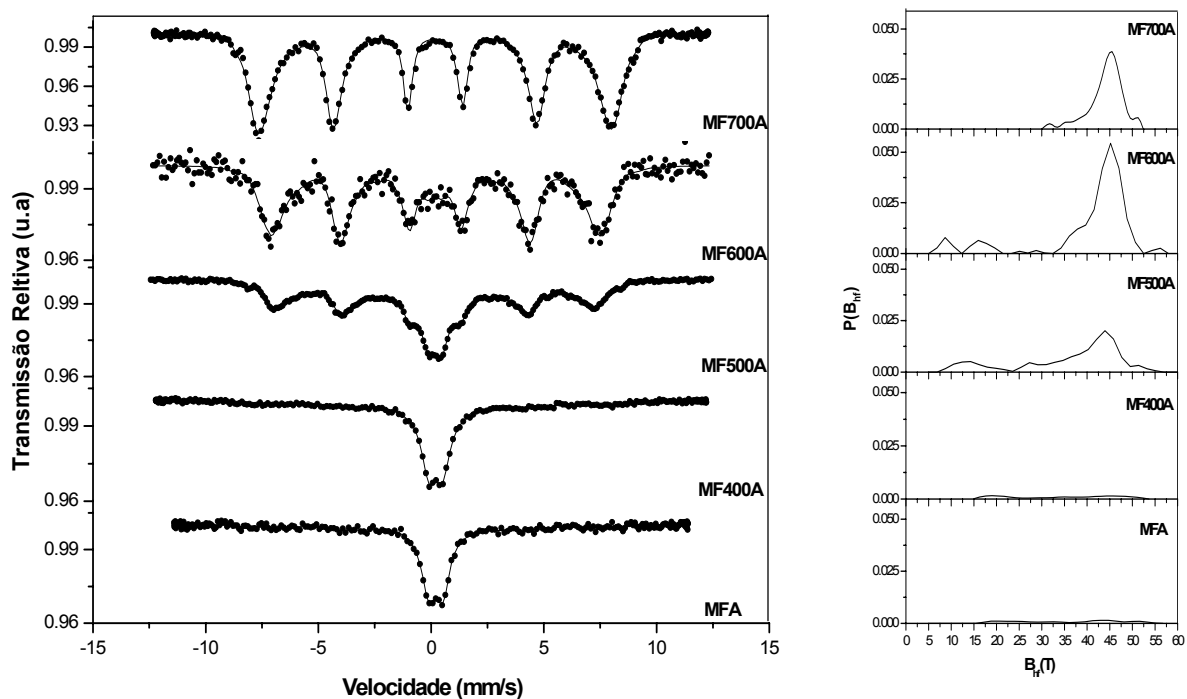


FIG. 6.28 Espectros Mössbauer de amostras da série A à temperatura ambiente.

A TAB. 6.6 mostra os parâmetros hiperfinos calculados a partir do ajuste utilizando o programa NORMOS, onde *ISO* é o deslocamento isomérico, *QUA* é o desdobramento quadrupolar, *WID* é a largura de linha, B_{hf} é o campo magnético hiperfino e *Área* é a área percentual de cada subspectro.

TAB. 6.6 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente de amostras da série A

Amostra	Subespectro	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	WID (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
MFA	dubleto	0,21	0,61	0,74	-	75,48
	sexteto	0,02	-0,11	0,35	44,70	24,52
MF400A	dubleto	0,20	0,57	0,76	-	66,85
	sexteto	0,43	-0,09	0,50	45,70	33,15
MF500A	dubleto	0,18	0,55	0,78	-	25,37
	sexteto	0,10	0,49	0,50	43,95	74,63
MF600A	dubleto	0,18	0,50	0,63	-	4,53
	sexteto	0,17	0,009	0,50	45,19	95,47
MF700A	sexteto	0,08	0,003	0,35	45,50	100

As séries B, C, D e E mostram a presença de dois subespectros (dubleto e sexteto) para as amostras tratadas até 500 °C. Isso significa que nessas amostras as partículas de menor tamanho estão desbloqueadas (dubleto), enquanto as de maior tamanho estão bloqueadas (sexteto). A fração de partículas bloqueadas aumenta com o aumento da temperatura de tratamento, como pode ser observado nas FIGS. 6.29, 6.30, 6.31 e 6.32 e constatado numericamente na TAB. 6.7. Como a amostra MF700A, todas as outras amostras tratadas a 700 °C apresentam apenas o sexteto característico de partículas bloqueadas.

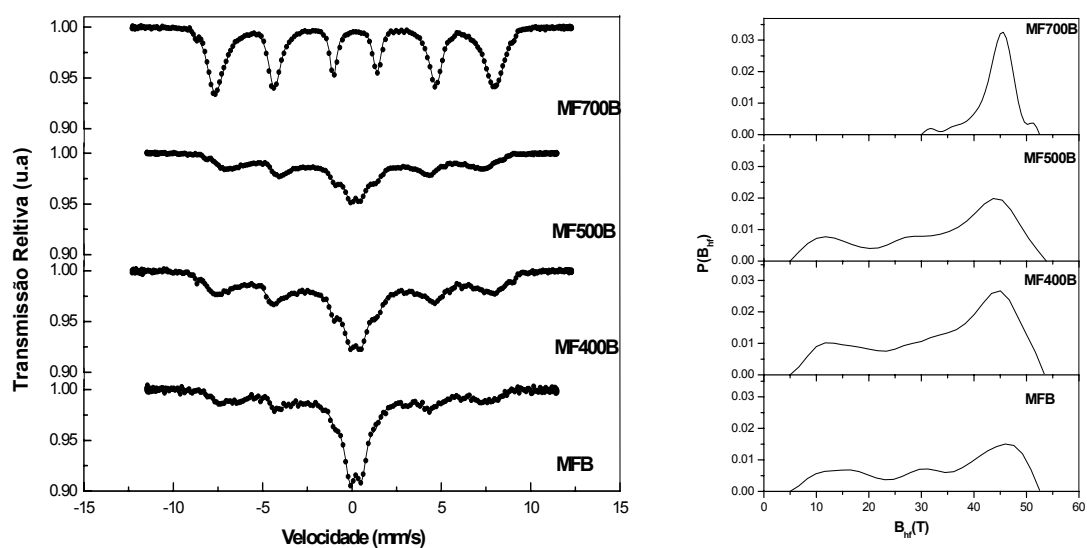


FIG. 6.29 Espectros Mössbauer de amostras da série B à temperatura ambiente.

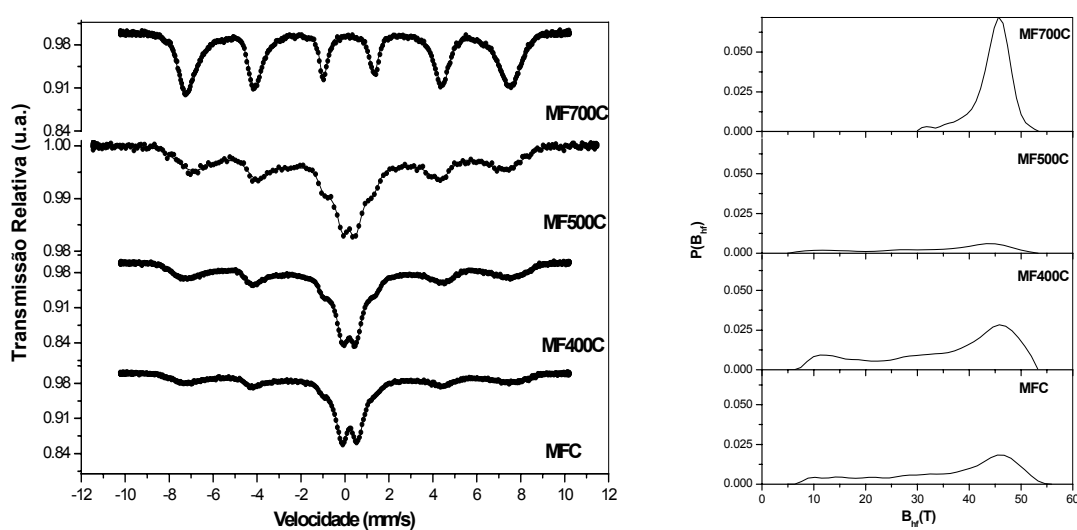


FIG. 6.30 Espectros Mössbauer de amostras da série C à temperatura ambiente.

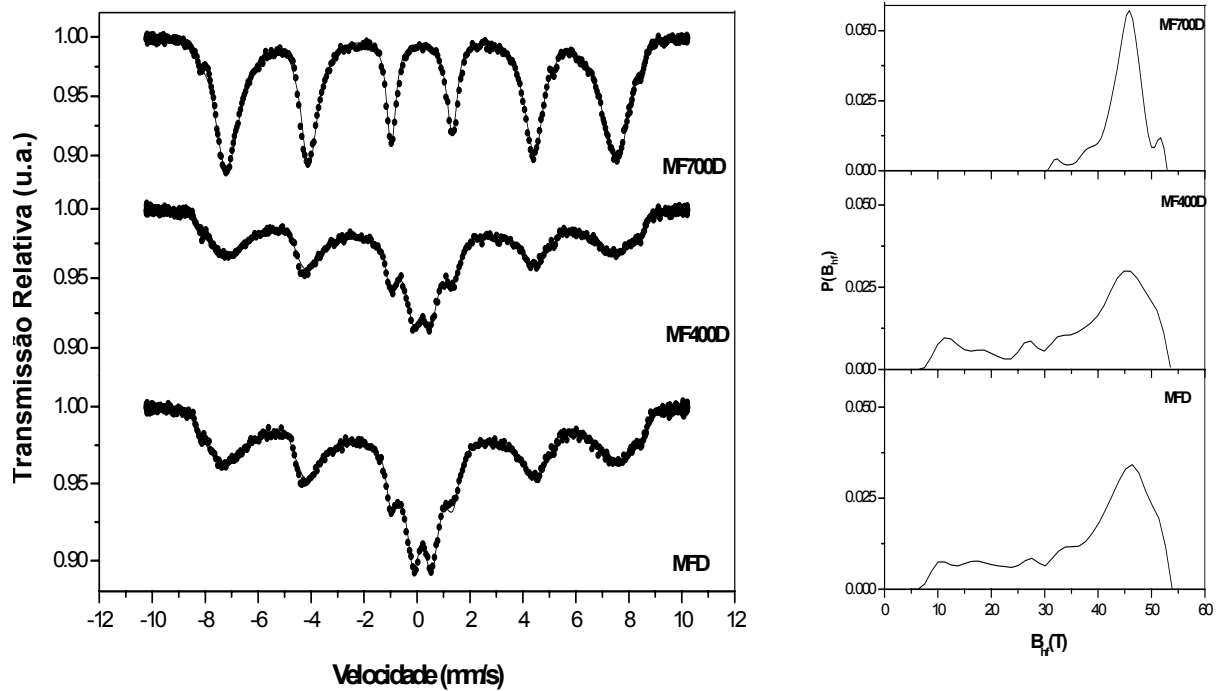


FIG. 6.31 Espectros Mössbauer de amostras da série D à temperatura ambiente.

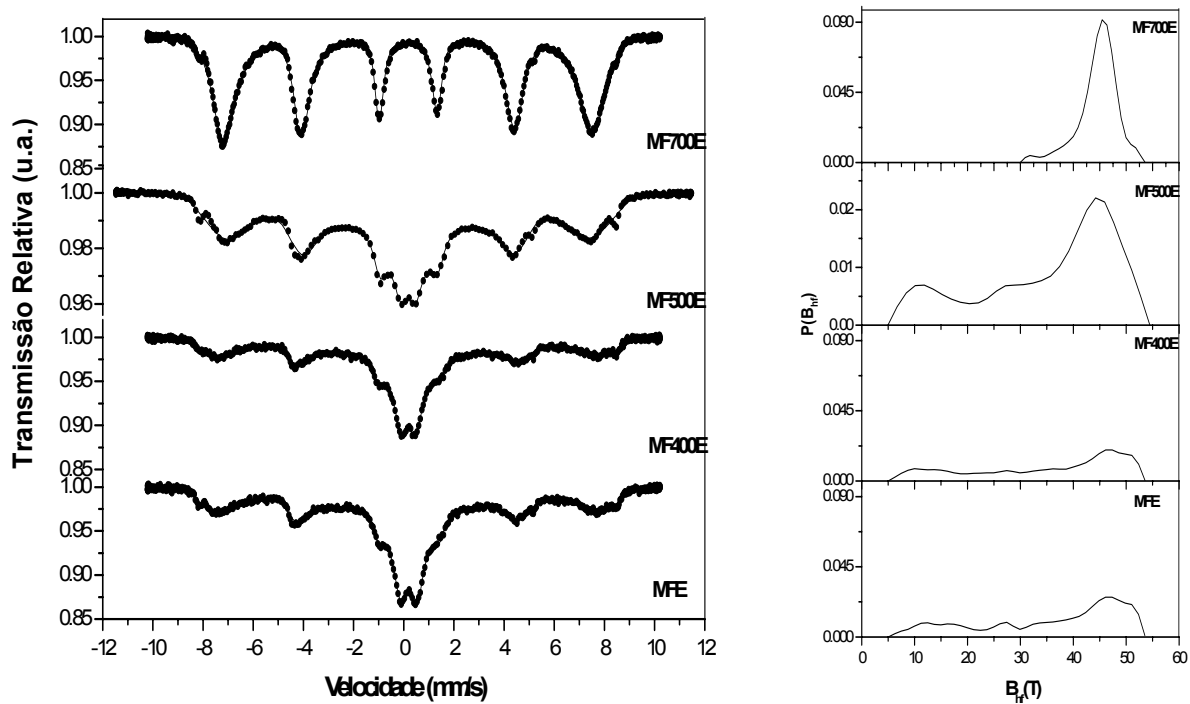


FIG. 6.32 Espectros Mössbauer de amostras da série E à temperatura ambiente.

TAB. 6.7 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente de amostras das séries B, C, D e E.

Série	Amostra	Subespectro	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	WID (mm/s)	B _{hf} (T)	Área (%)
B	MFB	dubleto	0,20	0,62	0,75	-	42,54
		sexteto	0,0	0,0	0,35	45,97	57,46
	MF400B	dubleto	0,19	0,55	0,74	-	24,15
		sexteto	0,09	0,01	0,35	45,03	75,85
	MF500B	dubleto	0,19	0,55	0,70	-	20,17
		sexteto	0,17	0,008	0,50	45,37	79,83
MF700B	sexteto	0,08	0,005	0,35	45,58	100	
C	MFC	dubleto	0,21	0,70	0,67	-	46,99
		sexteto	0,23	-0,006	0,35	45,45	53,01
	MF400C	dubleto	0,19	0,59	0,71	-	37,45
		sexteto	0,09	0,07	0,35	45,81	62,55
	MF500C	dubleto	0,19	0,58	0,74	-	26,41
		sexteto	0,08	-0,0002	0,50	44,98	73,59
MF700C	sexteto	0,05	0,002	0,35	45,66	100	
D	MFD	dubleto	0,22	0,66	0,71	-	25,27
		sexteto	0,1	-0,013	0,35	46,39	74,73
	MF400D	dubleto	0,18	0,61	0,66	-	22,10
		sexteto	-0,11	-0,002	0,35	44,82	77,90
MF700D	sexteto	0,06	-0,002	0,35	45,87	100	
E	MFE	dubleto	0,21	0,63	0,75	-	34,27
		sexteto	-0,01	-0,04	0,35	46,08	65,73
	MF400E	dubleto	0,19	0,57	0,73	-	34,20
		sexteto	0,12	-0,02	0,35	47,36	65,80
	MF500E	dubleto	0,18	0,55	0,73	-	17,06
		sexteto	0,11	-0,003	0,50	44,24	82,94
MF700E	sexteto	0,08	0,007	0,35	45,44	100	

6.2.2 ESPECTROS MÖSSBAUER À TEMPERATURA DO HÉLIO LÍQUIDO

Nos espectros Mössbauer à temperatura ambiente, foi observado que a área do dubleto atribuído às partículas superparamagnéticas é maior nas amostras que não sofreram tratamento térmico. Para verificar se o dubleto se devia exclusivamente ao superparamagnetismo nas partículas, os espectros Mössbauer das amostras não-envelhecidas, MFA, MFB, MFC, MFD e MFE, foram levantados à temperatura do hélio líquido, ou seja, próximo de 4 K. Os espectros e seus respectivos campos hiperfinos estão mostrados na figura abaixo, onde observa-se que, em todos os casos, o dubleto desaparece totalmente e é observado apenas o sexteto característico das partículas bloqueadas de magnetoferrita. Isto sugere que, nesta temperatura, todas as partículas também estarão bloqueadas nas amostras submetidas a tratamentos térmicos.

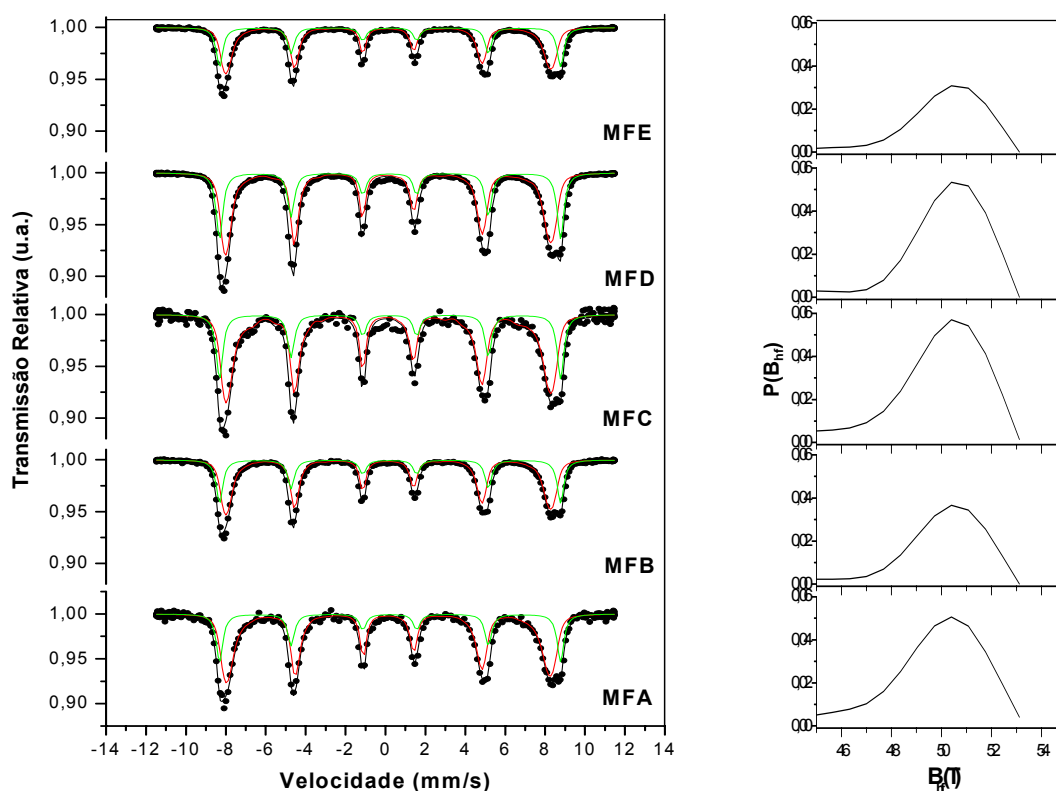


FIG. 6.33 Espectros Mössbauer à temperatura do hélio líquido para as amostras não tratadas termicamente.

6.2.3 VARIAÇÃO DOS ESPECTROS MÖSSBAUER COM A TEMPERATURA

Para a determinação da distribuição de tamanhos de cristalitos foi necessário obter espectros Mössbauer em várias temperaturas. A série escolhida para essas medidas foi a série A, já que esta série apresentou, de acordo com os resultados de difração de raios X e de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente, os menores tamanhos médios dos cristalitos. Assim, foi determinada a distribuição de tamanhos para as amostras MFA, MF400A, MF500A e MF600A. Não houve a determinação da distribuição de tamanhos para a amostra MF700A porque nesta amostra praticamente todas as partículas estão bloqueadas à temperatura ambiente, como mostra a FIG. 6.28.

A FIG. 6.34 mostra, no lado esquerdo, espectros Mössbauer medidos entre 4 K e 293,66 K para a amostra MFA. Observando a figura, percebe-se que o dubleto característico das partículas desbloqueadas diminui com o resfriamento das amostras. A TAB. 6.8 mostra os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer em várias temperaturas da amostra MFA calculados a partir do ajuste dos espectros experimentais utilizando o programa NORMOS, onde *ISO* é o deslocamento isomérico, *QUA* é o desdobramento quadrupolar, *WID* é a largura de linha, B_{hf} é o campo magnético hiperfino e *Área* é a área percentual de cada subespectro.

A partir dos espectros mostrados na FIG. 6.34 cujos valores percentuais da área magnética de cada espectro correspondente ao sexteto estão na TAB. 6.8, plota-se o gráfico da área magnética em função da temperatura de medida mostrado na FIG. 6.35. Observando a figura, nota-se que ao desprezar a medida feita a 4 K, a curva tende para um máximo de aproximadamente 75%, o que não corresponde à realidade, uma vez que para esta amostra todas as partículas estão bloqueadas a 4 K (FIG. 6.33). Existem indícios de que, ao ser realizada a medida para esta amostra em função da temperatura, o sensor de temperatura se encontrava mal calibrado; sendo assim, as medidas realizadas a baixas temperaturas não são confiáveis e os pontos entre parênteses foram ignorados nos cálculos posteriores para não distorcer a distribuição de diâmetros de cristalitos.

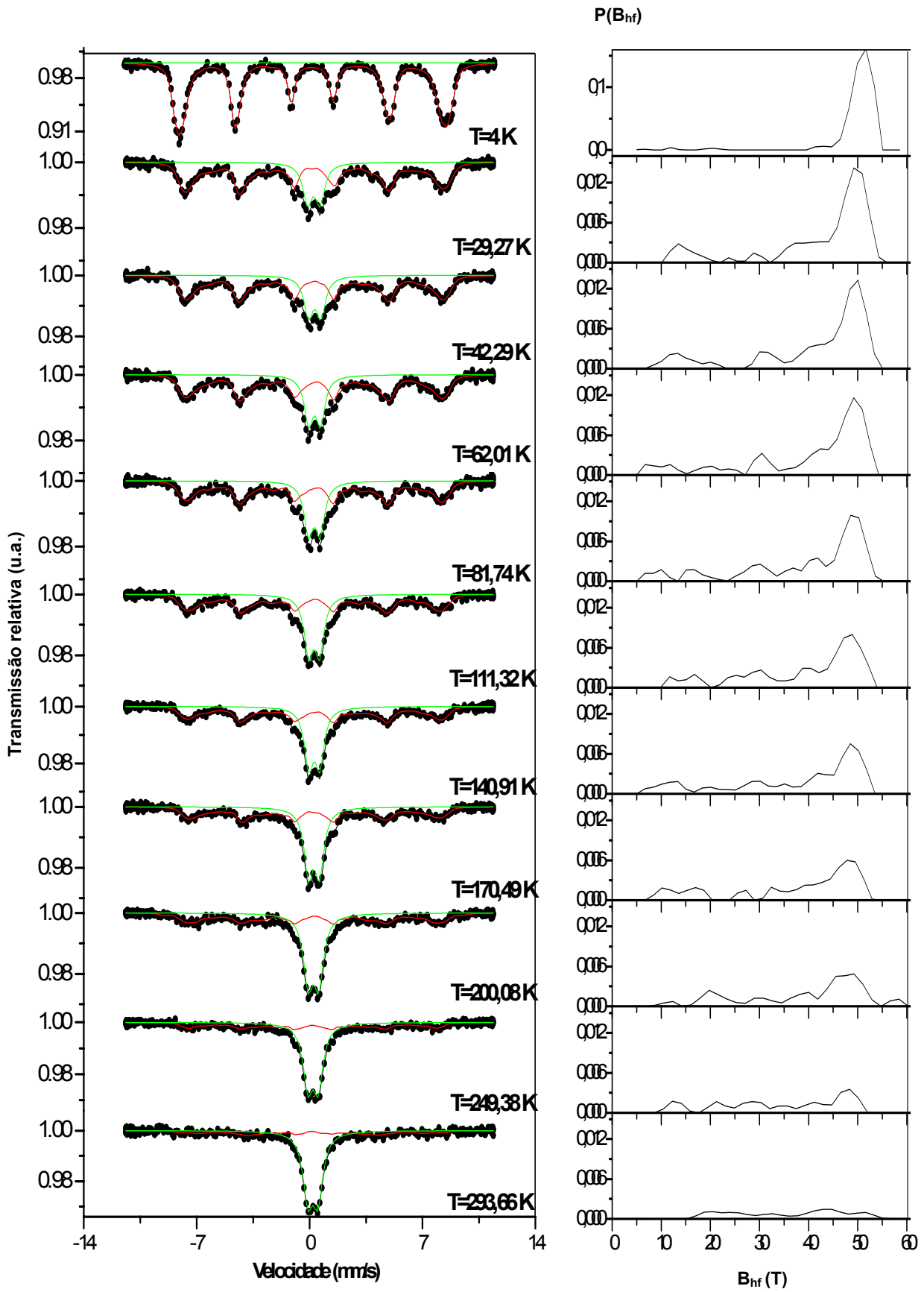


FIG. 6.34 Espectros Mössbauer da amostra MFA para várias temperaturas.

TAB. 6.8 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer da amostra MFA para várias temperaturas de medida .

Temperatura de Medida (K)	Subespectro	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	WID (mm/s)	B _{hf} (T)	Área (%)
4,2	dubleto	0,26	0,77	0,69	-	0,00
	sexteto	-0,68	-0,0005	0,50	51,67	100
29,27	dubleto	0,26	0,77	0,69	-	23,95
	sexteto	-0,36	0,01	0,50	49,20	76,05
42,29	dubleto	0,32	0,77	0,68	-	25,32
	sexteto	0,37	0,04	0,50	50,05	74,68
62,01	dubleto	0,31	0,73	0,65	-	27,69
	sexteto	0,58	0,007	0,50	49,20	72,31
81,74	dubleto	0,29	0,71	0,66	-	31,50
	sexteto	0,73	0,05	0,50	48,59	68,50
111,32	dubleto	0,28	0,67	0,65	-	37,67
	sexteto	0,41	0,004	0,50	48,88	62,33
140,91	dubleto	0,29	0,67	0,65	-	42,05
	sexteto	0,65	0,03	0,50	48,52	57,95
170,49	dubleto	0,28	0,67	0,65	-	46,54
	sexteto	-0,14	0,009	0,50	47,81	53,46
200,08	dubleto	0,24	0,65	0,71	-	53,65
	sexteto	0,36	-0,001	0,50	47,38	46,35
249,38	dubleto	0,22	0,63	0,71	-	63,13
	sexteto	0,12	-0,04	0,50	46,54	36,87
293,66	dubleto	0,21	0,61	0,74	-	75,48
	sexteto	0,02	-0,11	0,35	44,70	24,52

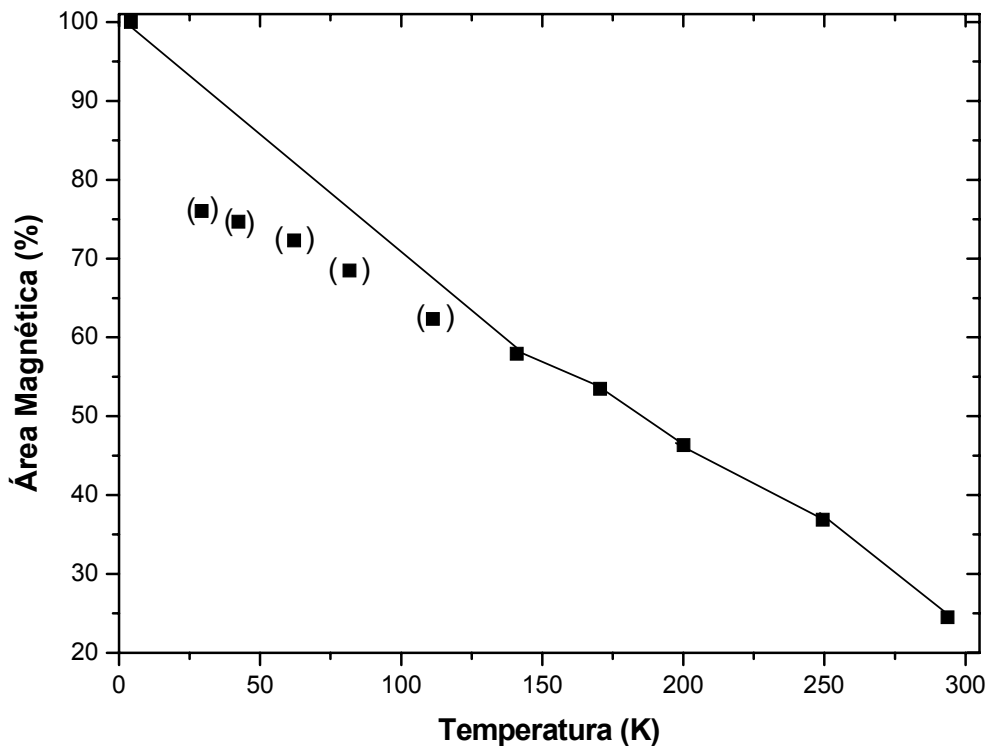


FIG. 6.35 Gráfico da área magnética em função da temperatura de medida para a amostra MFA.

Para a amostra MF400A, foram medidos espectros Mössbauer desde 24,50 K até próximo da temperatura ambiente como está apresentado na figura a seguir. A TAB. 6.9 mostra os valores numéricos dos parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer em várias temperaturas da amostra MF400A calculados com o programa NORMOS a partir dos espectros mostrados na FIG. 6.36. Lembrando que na tabela, *ISO* é o deslocamento isomérico, *QUA* é o desdobramento quadrupolar, *WID* é a largura de linha, B_{hf} é o campo magnético hiperfino e *Área* é a área percentual de cada subespectro. A FIG. 6.37 apresenta o gráfico da área magnética em função da temperatura de medida da amostra.

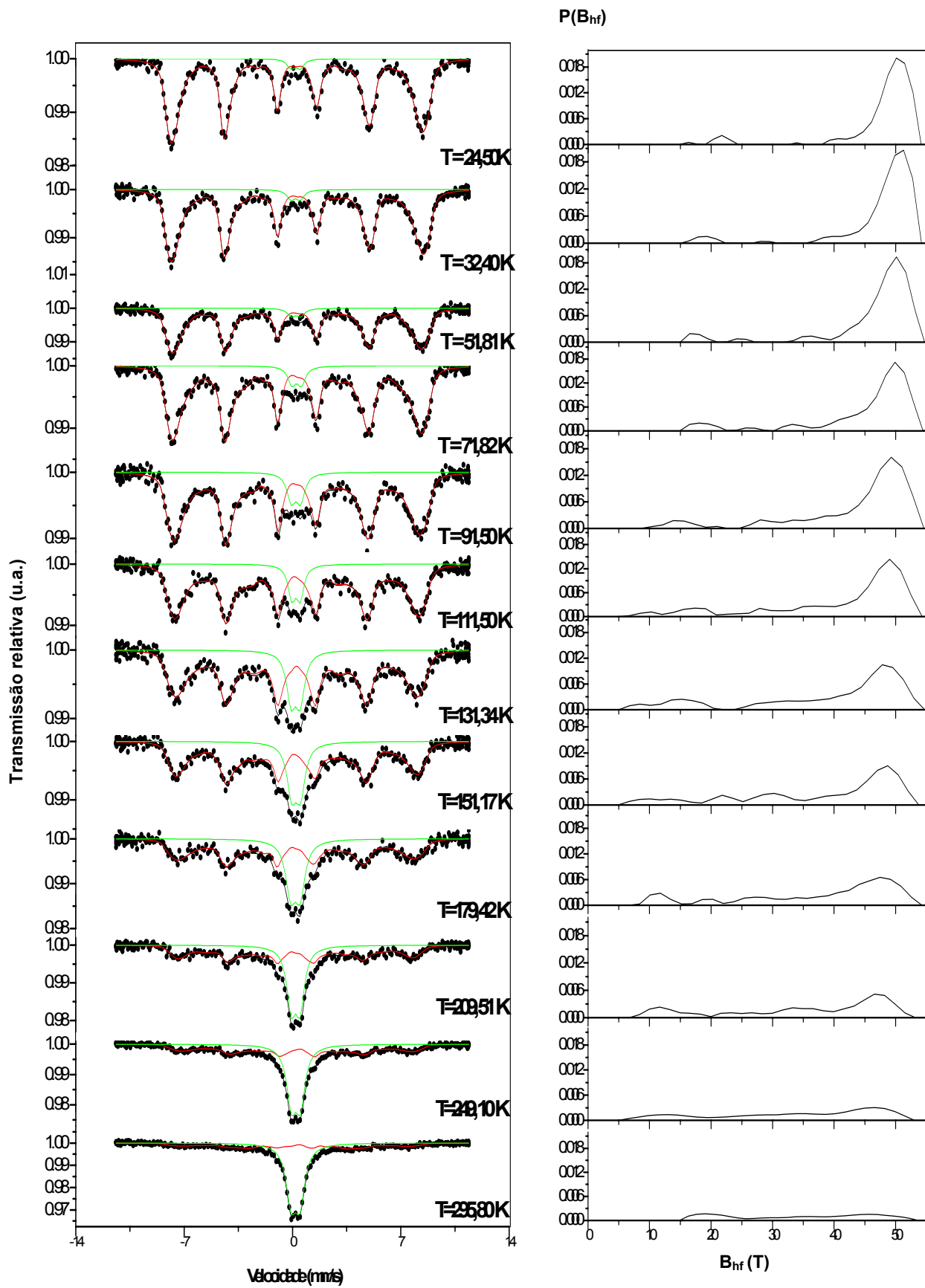


FIG. 6.36 Espectros Mössbauer da amostra MF400A para várias temperaturas.

TAB. 6.9 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer da amostra MF400A para várias temperaturas de medida.

Temperatura de Medida (K)	Subespectro	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	WID (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
24,50	dubleto	0,20	0,60	0,60	-	3,21
	sexteto	-0,39	0,02	0,50	50,12	96,79
32,40	dubleto	0,20	0,60	0,60	-	3,66
	sexteto	-0,20	0,02	0,50	51,31	96,34
51,81	dubleto	0,23	0,61	0,62	-	4,33
	sexteto	-0,08	0,008	0,50	50,13	95,67
71,82	dubleto	0,27	0,61	0,62	-	5,64
	sexteto	-0,15	0,02	0,50	49,89	94,36
91,50	dubleto	0,22	0,60	0,65	-	8,47
	sexteto	-0,18	0,004	0,50	49,28	91,53
111,50	dubleto	0,23	0,54	0,57	-	9,72
	sexteto	0,015	0,007	0,50	49,03	90,28
131,34	dubleto	0,20	0,58	0,70	-	16,15
	sexteto	0,28	0,02	0,50	47,83	83,85
151,17	dubleto	0,23	0,56	0,72	-	21,45
	sexteto	0,003	0,02	0,50	48,73	78,55
179,42	dubleto	0,19	0,61	0,77	-	30,55
	sexteto	-0,09	0,04	0,04	47,47	69,45
108,51	dubleto	0,20	0,56	0,68	-	40,41
	sexteto	-0,17	-0,001	0,50	46,56	59,59
249,10	dubleto	0,22	0,58	0,73	-	50,29
	sexteto	0,55	-0,02	0,50	46,65	49,71
295,80	dubleto	0,20	0,57	0,76	-	66,85
	sexteto	0,43	-0,09	0,50	45,70	33,15

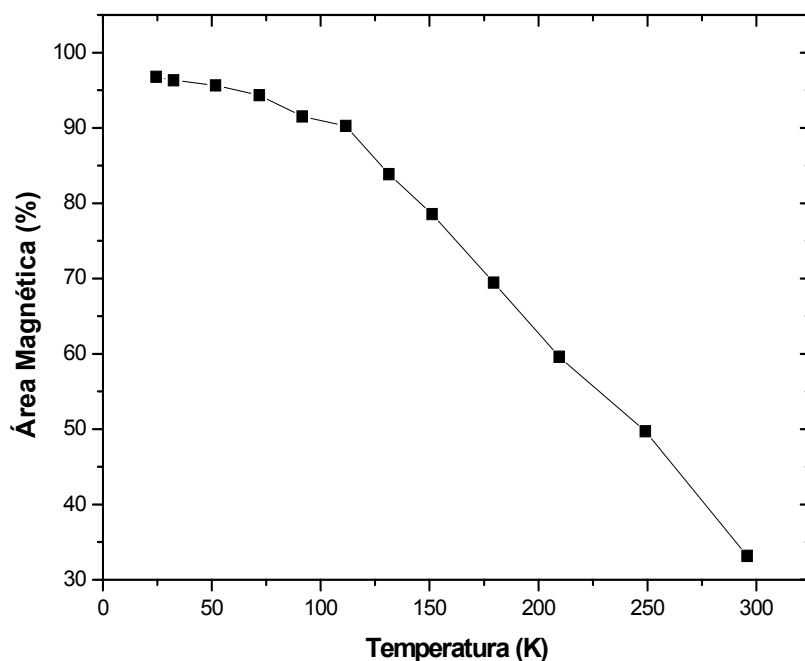


FIG. 6.37 Gráfico da área magnética em função da temperatura de medida para a amostra MF400A.

As FIGS. 6.38 e 6.39 mostram os espectros Mössbauer em várias temperaturas, bem como a variação do campo hiperfino para as amostras MF500A e MF600A respectivamente. Como estas amostras possuem diâmetros médios de cristalito maiores comparadas às anteriores, praticamente todos os cristalitos da amostra MF500A estão bloqueados abaixo de 95 K e o mesmo acontece com os cristalitos da amostra MF600A abaixo de 200 K.

A TAB. 6.10 mostra os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer em várias temperaturas das amostras MF500A e MF600A calculados com o programa NORMOS a partir dos espectros experimentais correspondentes a estas amostras. Os parâmetros hiperfinos exibidos na tabela são o deslocamento isomérico (*ISO*), o desdobramento quadrupolar (*QUA*), a largura de linha (*WID*), o campo magnético hiperfino (*B_{hf}*) e a área percentual de cada subespectro (*Área*).

As FIGS 6.40 e 6.41 mostram os gráficos das áreas magnéticas em função da temperatura de medida das amostras MF500A e MF600A respectivamente. Os gráficos mostram que à temperatura ambiente, a MF500A possui mais de 70 % de suas partículas bloqueadas e para a MF600A este percentual sobe para mais de 95 %.

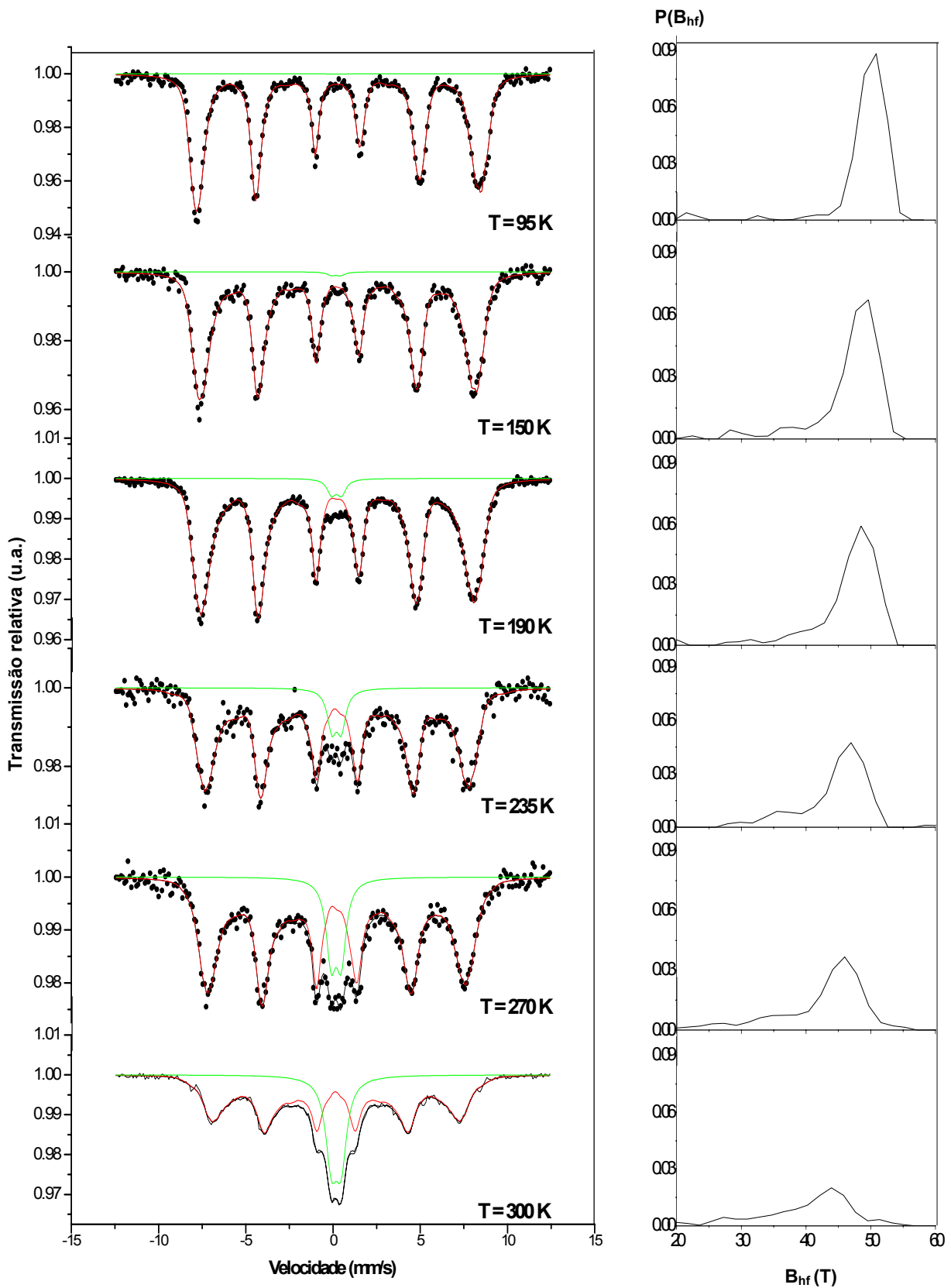


FIG. 6.38 Espectros Mössbauer da amostra MF500A para várias temperaturas.

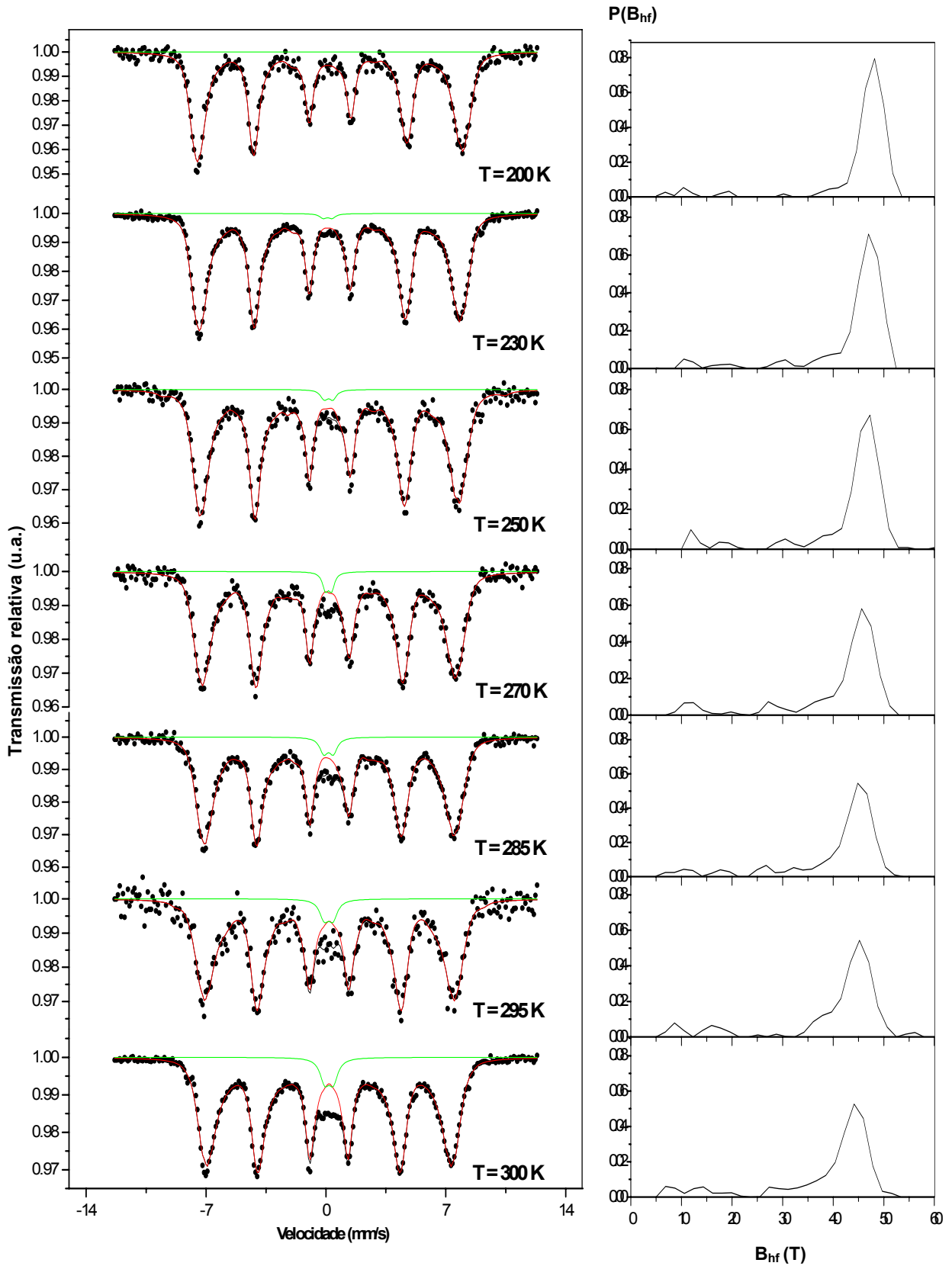


FIG. 6.39 Espectros Mössbauer da amostra MF600A para várias temperaturas.

TAB. 6.10 Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer das amostras MF500A e MF600A para várias temperaturas de medida.

Amostra	Temperatura de Medida (K)	Subespectro	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	WID (mm/s)	B _{hf} (T)	Área (%)	
MF500A	95	dubleto	0,20	0,57	0,60	-	0,05	
		sexteto	-0,71	0,03	0,50	50,85	99,95	
	150	dubleto	0,18	0,52	0,60	-	0,67	
		sexteto	-0,13	0,005	0,50	49,63	99,33	
	190	dubleto	0,20	0,57	0,60	-	2,73	
		sexteto	-0,31	0,009	0,50	48,51	97,27	
	235	dubleto	0,20	0,54	0,62	-	7,60	
		sexteto	0,02	-0,003	0,50	46,96	92,40	
	270	dubleto	0,18	0,57	0,67	-	12,80	
		sexteto	-0,19	-0,01	0,50	45,99	87,20	
	300	dubleto	0,18	0,55	0,78	-	25,37	
		sexteto	0,10	0,49	0,50	43,95	74,63	
	MF600A	200	dubleto	0,14	0,50	0,50	-	0,00
			sexteto	-0,42	-0,01	0,50	48,19	100,0
230		dubleto	0,10	0,50	0,50	-	0,86	
		sexteto	-0,29	-0,04	0,50	46,98	99,14	
250		dubleto	0,15	0,50	0,50	-	1,55	
		sexteto	-0,36	-0,007	0,50	47,28	98,45	
270		dubleto	0,15	0,36	0,40	-	2,37	
		sexteto	-0,17	-0,04	0,50	45,63	97,63	
285		dubleto	0,15	0,55	0,56	-	3,14	
		sexteto	-0,25	0,008	0,50	44,86	96,86	
295		dubleto	0,15	0,51	0,63	-	4,00	
		sexteto	0,20	0,017	0,50	45,19	96,00	
300		dubleto	0,18	0,50	0,63	-	4,53	
		sexteto	0,17	0,009	0,50	45,19	95,47	

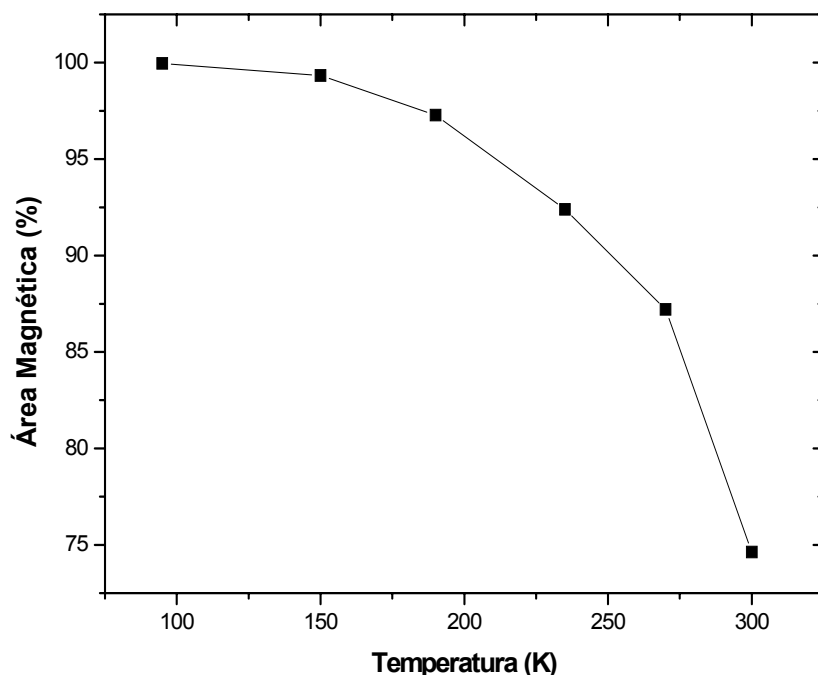


FIG. 6.40 Gráfico da área magnética em função da temperatura de medida para a amostra MF500A.

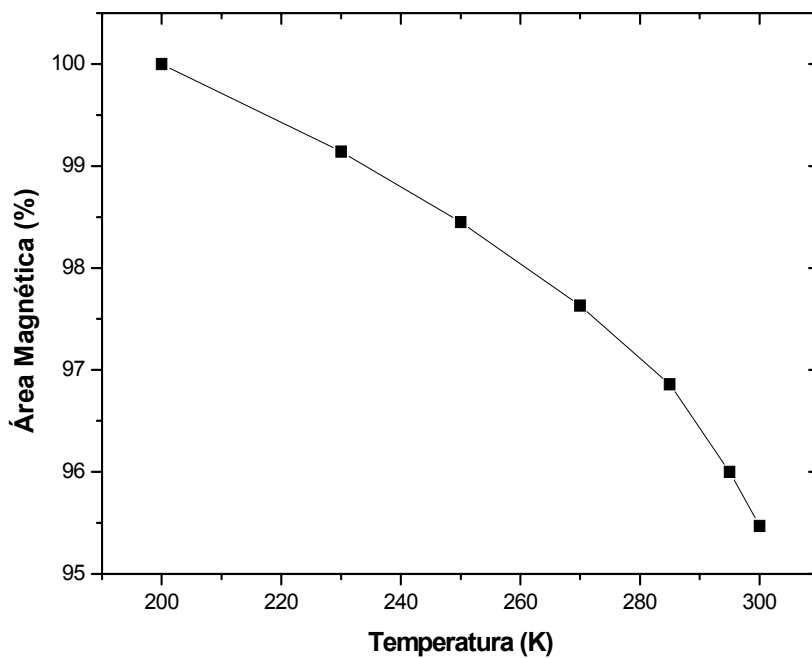


FIG. 6.41 Gráfico da área magnética em função da temperatura de medida para a amostra MF600A.

6.2.3.1 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS

Como foi dito anteriormente, a distribuição de tamanhos dos cristalitos foi determinada para as amostras MFA, MF400A, MF500A e MF600A seguindo os passos descritos na sessão 5.2.2.

As figuras a seguir mostram os pontos referentes às variações com a temperatura de medida das frações de partículas superparamagnéticas, bem como as linhas de ajuste da função dada pela EQ. (2.7). As frações das partículas superparamagnéticas foram tomadas como sendo proporcionais à função complementar das áreas magnéticas mostradas nas FIGS 6.35, 6.37, 6.40 e 6.41 correspondentes às amostras MFA, MF400A, MF500A e MF600A respectivamente. Os parâmetros de ajuste, calculados usando o programa MAPLE 8, e os índices de qualidade dos ajuste χ^2 e o coeficiente de correlação r^2 , são mostrados na TAB. 6.11 para as quatro amostras.

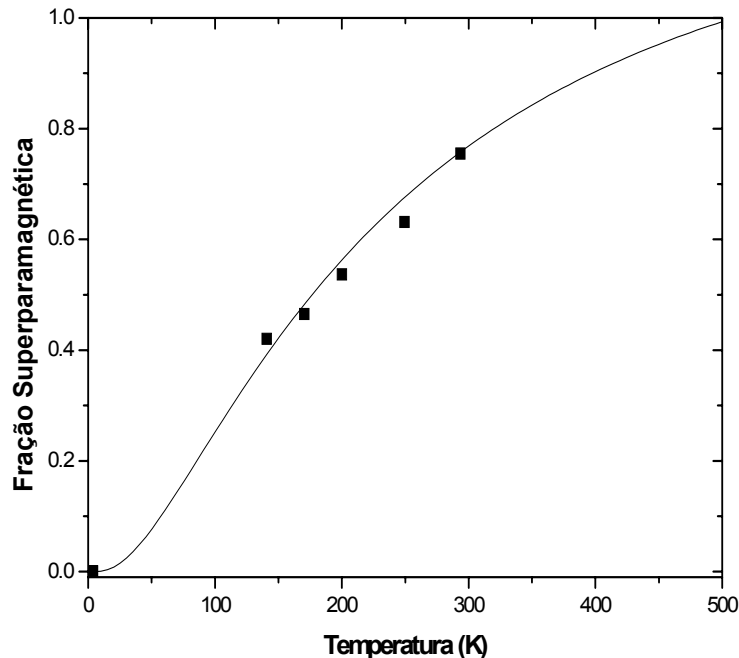


FIG. 6.42 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(T)$ para a amostra MFA

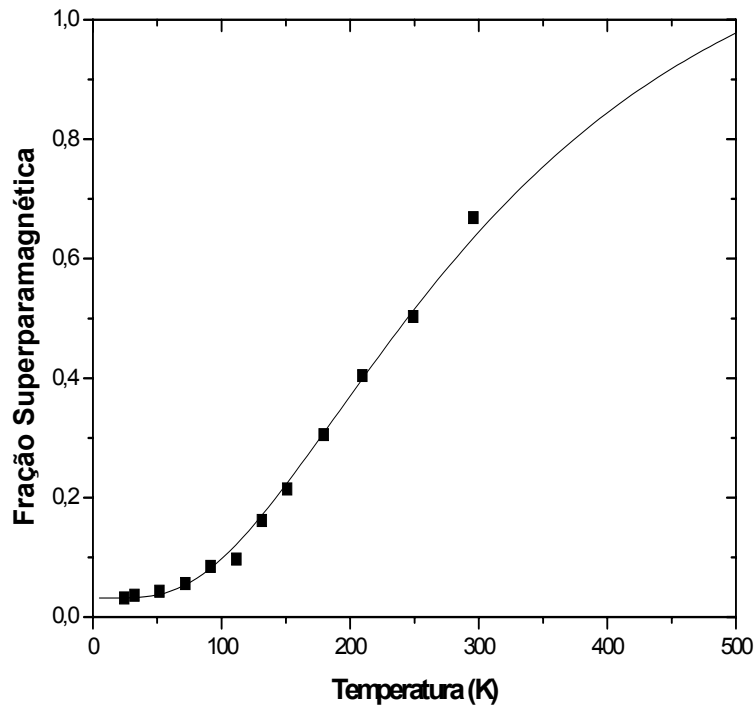


FIG. 6.43 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(T)$ para a amostra MF400A

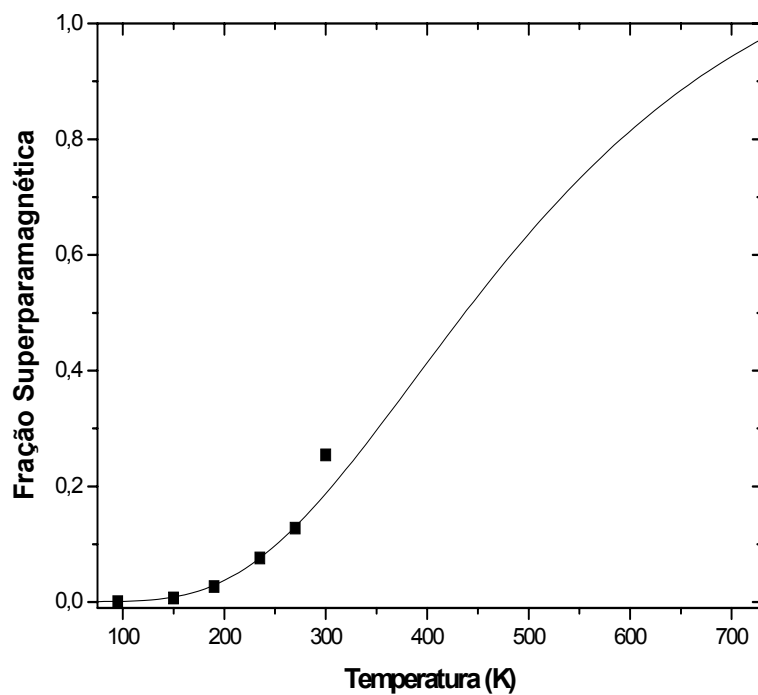


FIG. 6.44 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(T)$ para a amostra MF500A

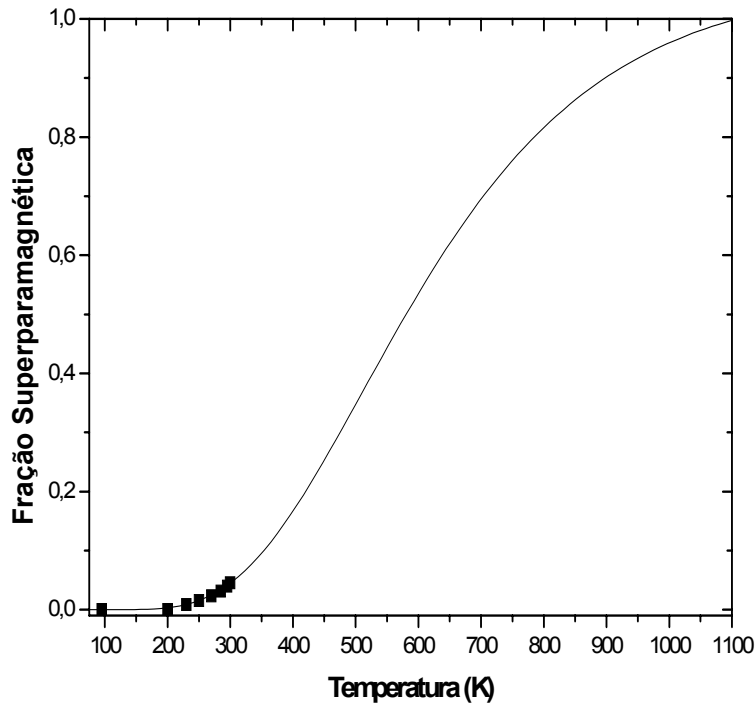
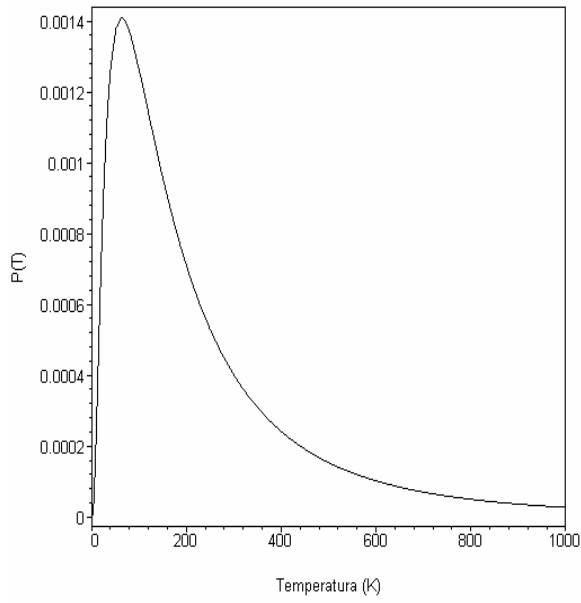


FIG. 6.45 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(T)$ para a amostra MF600A

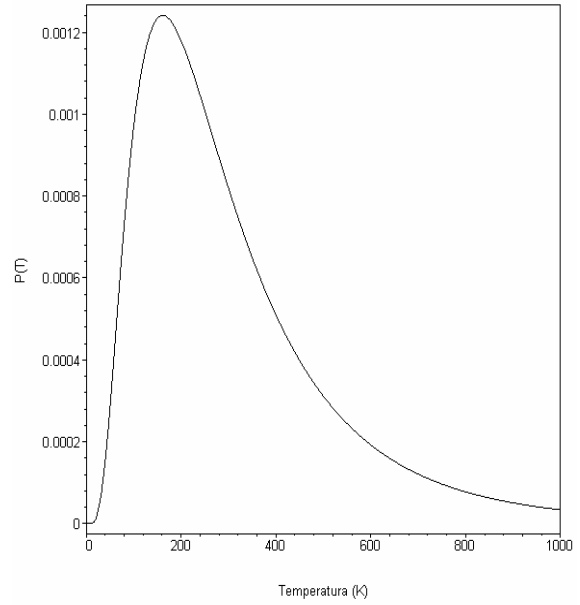
TAB. 6.11 Parâmetros de ajuste da função $f(T)$ da EQ. (2.7).

Amostra	A	W	μ	R	χ^2	r^2
MFA	1,26	0,98	5,43	0,63	0,297	0,997
MF400A	1,22	0,68	5,70	0,64	0,003	0,998
MF500A	1,20	0,47	6,18	0,60	0,024	0,982
MF600A	1,07	0,40	6,39	0,53	0,107	0,996

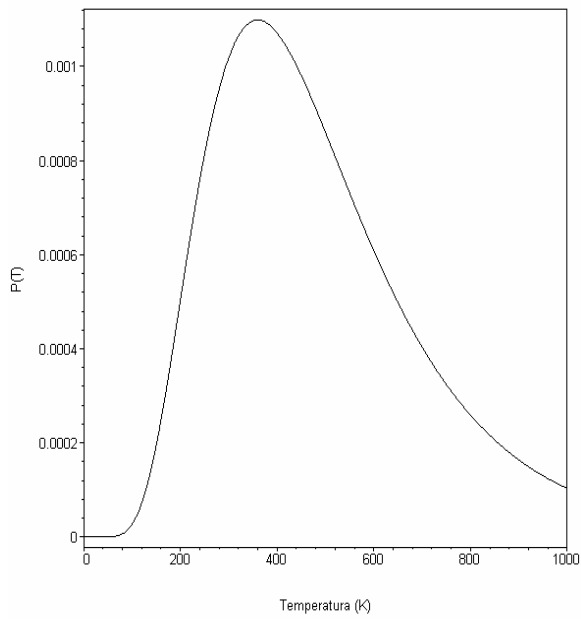
A FIG. 6.46 (a), (b), (c) e (d) mostra as distribuições $P(T)$ não normalizadas de tamanho de partícula em função da temperatura dadas pela EQ. (2.4). A TAB. 6.12 mostra as temperaturas de desbloqueio das amostras, calculadas a partir da EQ (2.3). Nota-se que a temperatura de desbloqueio aumenta com o aumento da temperatura de tratamento das amostras.



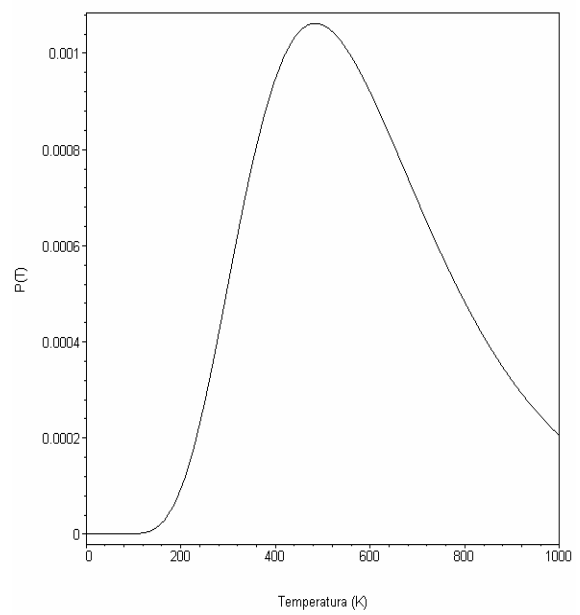
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 6.46 Curvas $P(T)$ não normalizadas de amostras da série A: (a) MFA, (b) MF400A, (c) MF500 e (d) MF600A.

TAB. 6.12 Temperaturas de desbloqueio de amostras da série A

Amostra	Temperatura de desbloqueio (K)
MFA	267,75
MF400A	322,81
MF500A	501,11
MF600A	615,03

As FIGS. 6.47, 6.48, 6.49 e 6.50 mostram os gráficos da fração de partículas superparamagnéticas em função do tamanho de partícula, após a conversão da escala de temperatura para a escala em diâmetros com o auxílio da EQ. (2.8), juntamente com as curvas correspondentes ao ajuste da função representada pela EQ. (2.7) em função de D . Os parâmetros deste novo ajuste e os índices χ^2 e r^2 são mostrados na TAB. 6.13 para as quatro amostras.

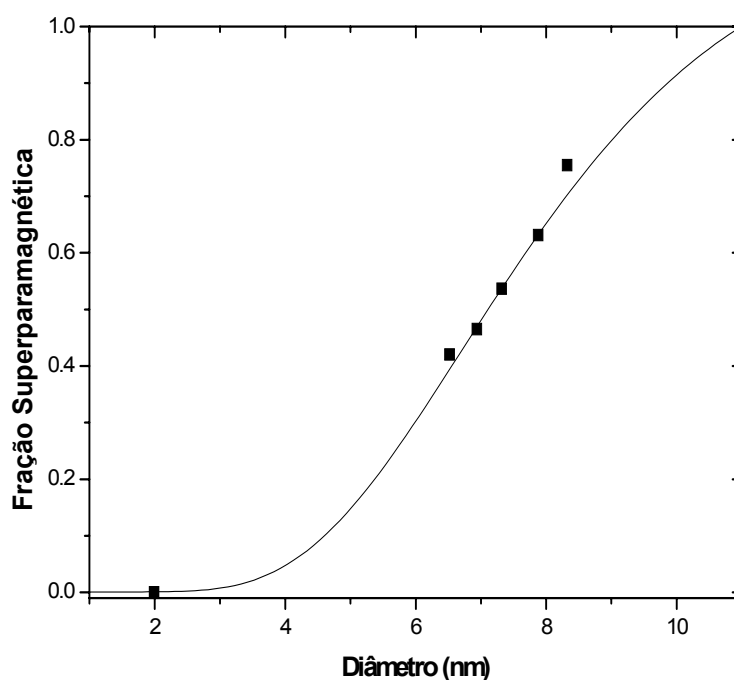


FIG. 6.47 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(D)$ para a amostra MFA

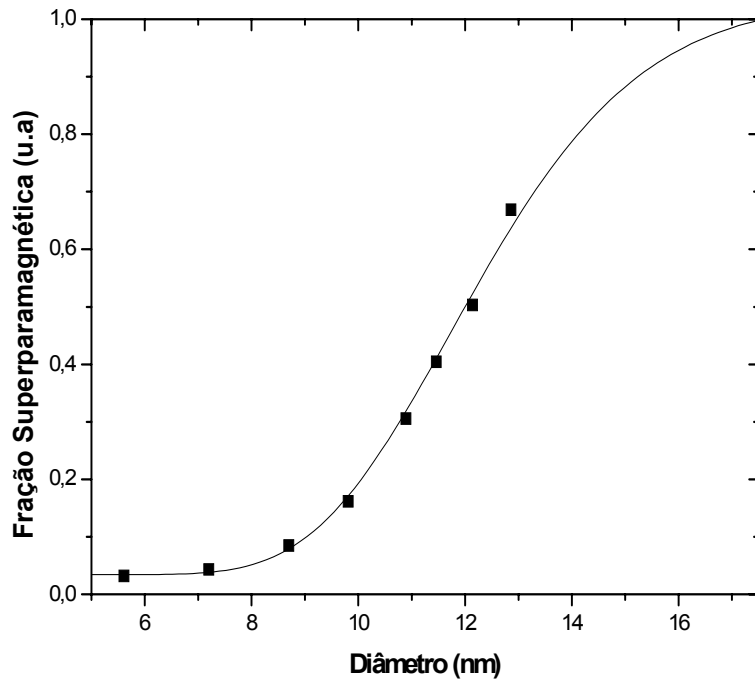


FIG. 6.48 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(D)$ para a amostra MF400A.

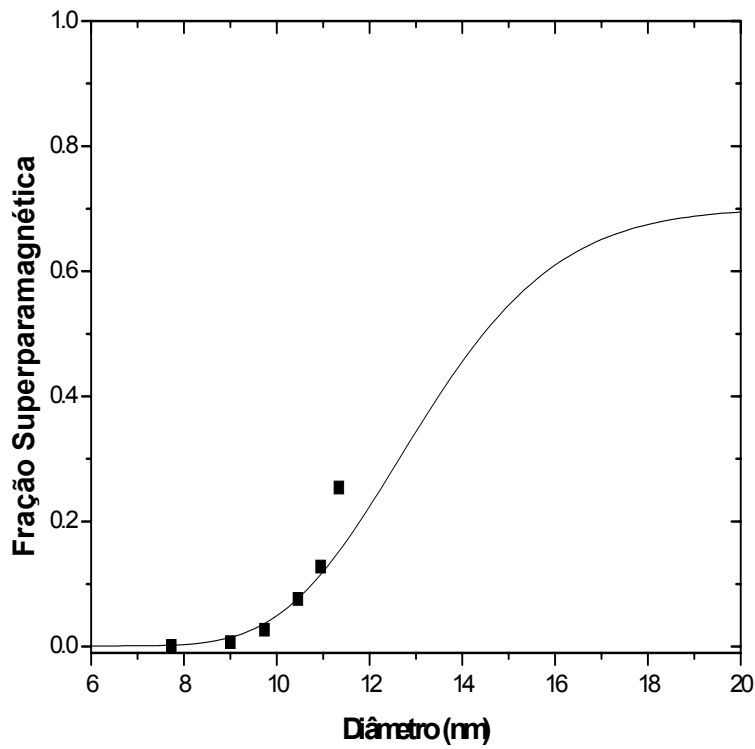


FIG. 6.49 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(D)$ para a amostra MF500A

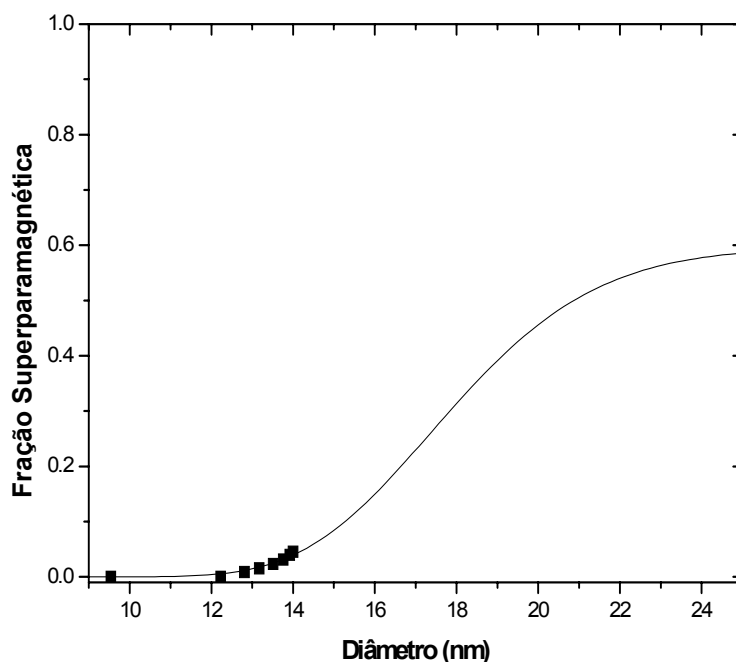
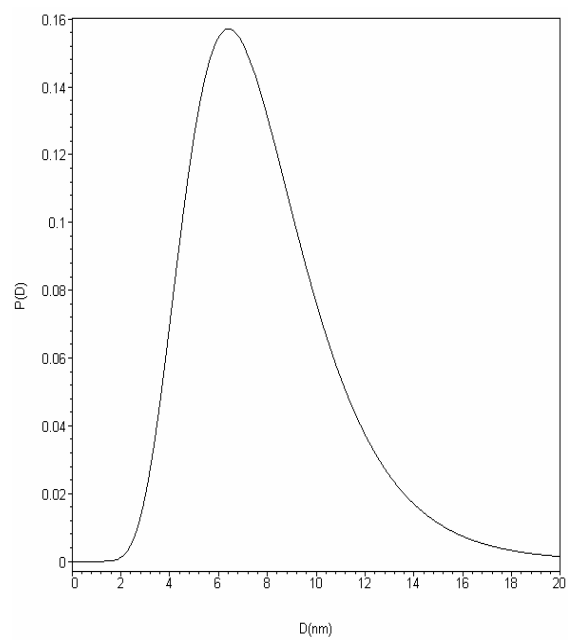


FIG. 6.50 Fração superparamagnética e curva de ajuste da função $f(D)$ para a amostra MF600A

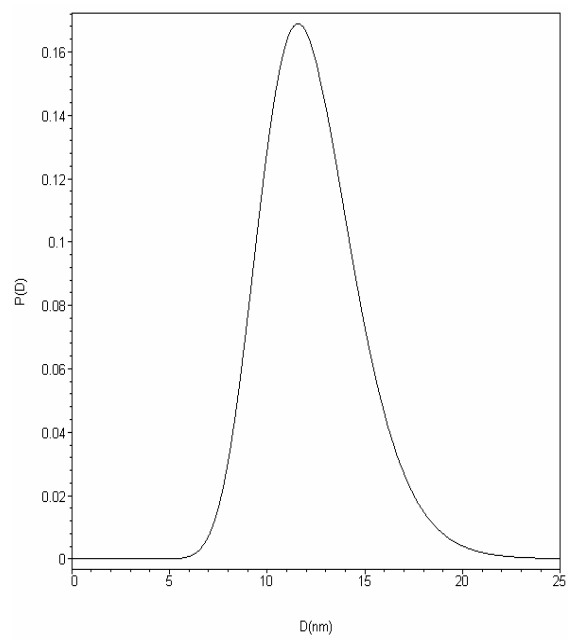
TAB. 6.13 Parâmetros de ajuste da função $f(D)$ da EQ. (2.7).

Amostra	A	W	μ	R	χ^2	r^2
MFA	1,20	0,37	2,04	0,60	0,137	0,997
MF400A	1,00	0,20	2,50	0,53	0,004	0,998
MF500A	0,70	0,18	2,57	0,35	0,008	0,994
MF600A	0,60	0,16	2,88	0,30	0,339	0,990

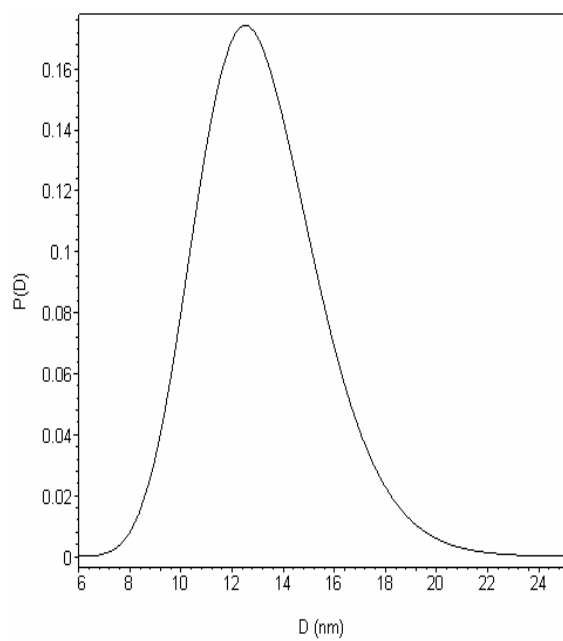
A FIG. 6.51 mostra os gráficos das distribuições $P(D)$ não normalizadas correspondentes aos gráficos das FIGS. 6.47, 6.48, 6.49 e 6.50. A TAB. 6.14 mostra os valores da constante de normalização das distribuições $P(T)$ e $P(D)$ calculadas a partir da EQ. (2.12), para as quatro amostras.



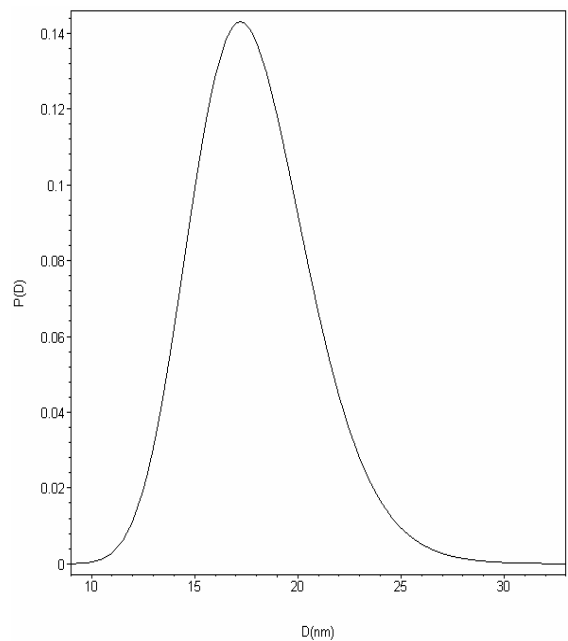
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 6.51 Curvas $P(D)$ não normalizadas de amostras da série A: (a) MFA, (b) MF400A, (c) MF500 e (d) MF600A.

TAB. 6.14 Constantes de normalização de amostras da série A

Amostra	Constante C
MFA	1,63
MF400A	2,30
MF500A	3,36
MF600A	4,38

Substituindo os valores da tabela acima nas distribuições da temperatura de bloqueio e do tamanho dos cristalitos em função da temperatura, têm-se as respectivas distribuições normalizadas como mostradas de forma comparativa nas FIGS. 6.52 e 6.53.

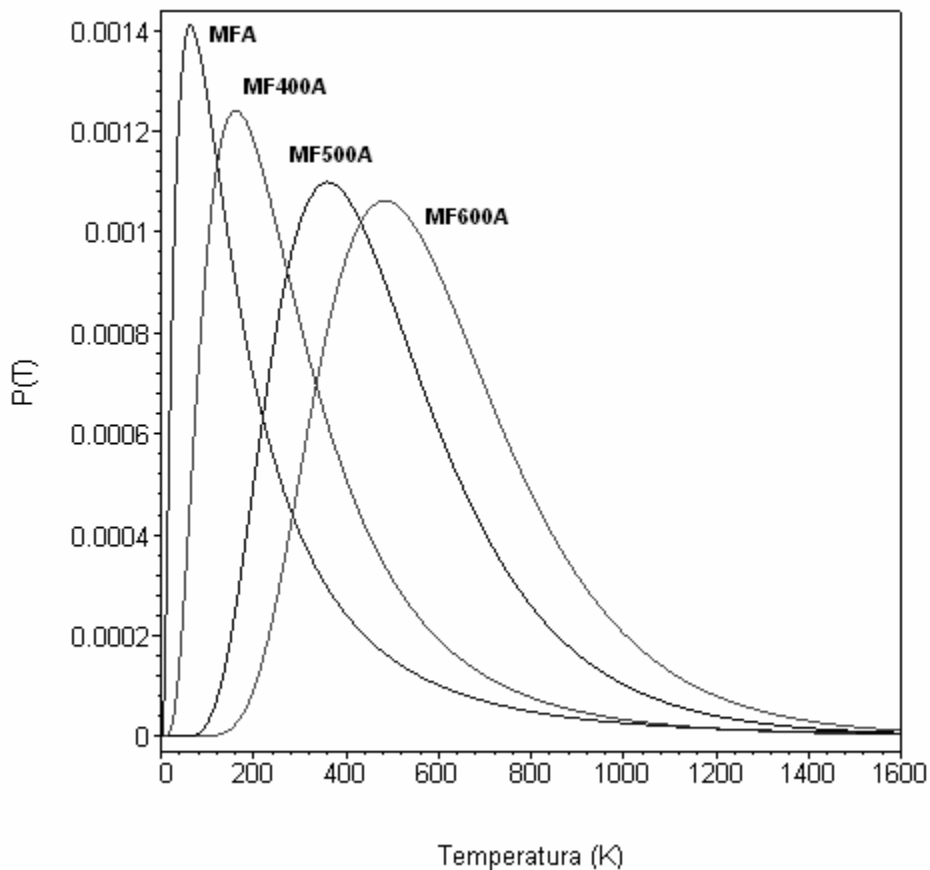


FIG. 6.52 Curvas de $P(T)$ normalizadas de amostras da série A.

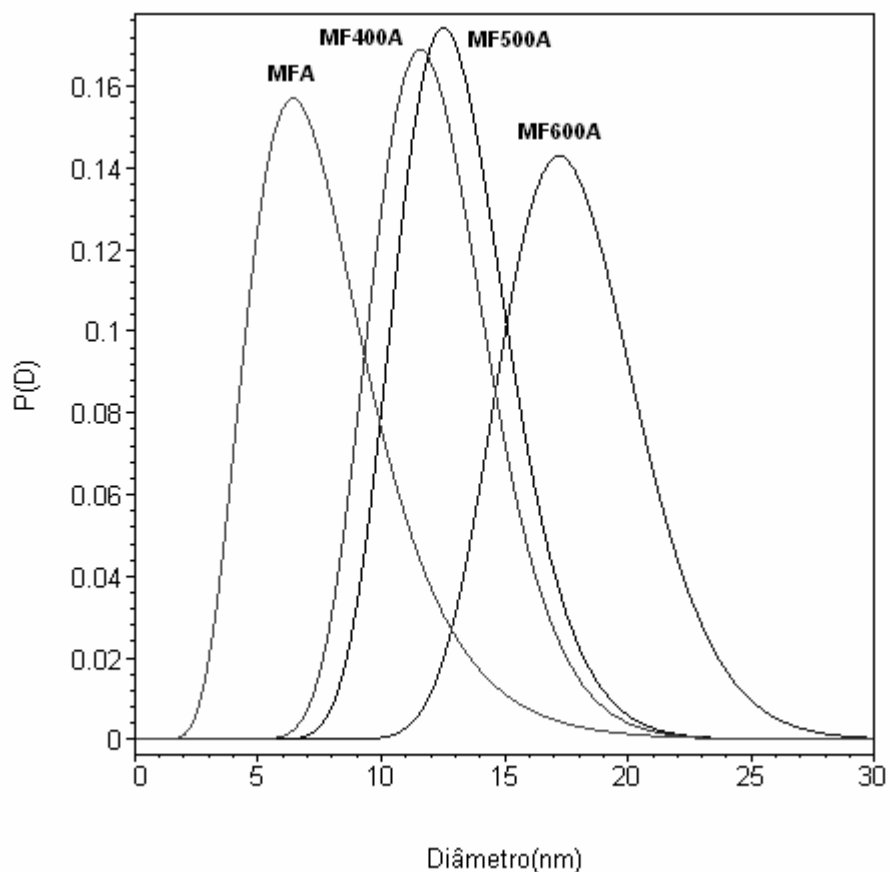


FIG. 6.53 Distribuições de tamanho dos cristalitas para amostras da série A.

Observando a FIG. 6.53, percebe-se que o aumento da temperatura de tratamento não altera significativamente a largura da distribuição de tamanhos dos cristalitas, provocando apenas um deslocamento do pico para diâmetros maiores, atribuído ao crescimento dos cristalitas. Assim, pode-se afirmar que o método sol-gel/combustão produz uma distribuição de partículas relativamente estreita e que não se alarga com o tratamento térmico subsequente.

7 CONCLUSÕES

Nanopartículas de magnetoferrita foram sintetizadas pelo método sol-gel/combustão a partir de nitratos metálicos e ácido cítrico. O menor diâmetro médio dos cristalitos, de acordo com as medidas de difração de raios X, foi 8,07 nm. O tamanho médio dos cristalitos pode ser controlado tanto pela temperatura de preparo quanto pela temperatura de tratamento. Quanto maior a temperatura de tratamento, maior o tamanho médio dos cristalitos e contribui para a formação de uma fase adicional, a hematita.

O menor tamanho médio dos cristalitos foi obtido em amostras preparadas misturando nitratos de ferro e magnésio nas concentrações molares de 0,5 M e 0,25 M respectivamente, com ácido cítrico na concentração de 0,75 M em água deionizada. A solução foi colocada diretamente na placa quente à temperatura de 70 °C e agitada continuamente durante 4 horas. Após isso, o sistema foi rapidamente aquecido para uma temperatura de 90 °C dando início à fase gel do processo, mantendo a agitação constante até o gel tornar-se transparente. O gel foi aquecido até 200 °C e durante cerca de 20 minutos ocorreu um processo de autocombustão da amostra resultando em uma amostra em pó contendo nanopartículas de magnetoferrita.

Nos espectros Mössbauer à temperatura ambiente, todas as séries apresentaram dois subespectros em diferentes porcentagens, para as amostras tratadas até 600 °C. Isso significa que em todas as amostras existe uma fração de partículas superparamagnéticas (partículas menores) e uma fração de partículas bloqueadas (partículas maiores). Foi observado que a porcentagem das partículas bloqueadas aumenta com o aumento da temperatura de tratamento.

Os resultados da análise da variação da fração superparamagnética com a temperatura mostraram que o método sol-gel/combustão produz uma distribuição de tamanhos relativamente estreita e que o aumento da temperatura de tratamento não altera significativamente a largura relativa da distribuição de tamanhos dos cristalitos, produzindo apenas um aumento do tamanho médio dos mesmos.

Comparando os resultados de difração de raios X deste trabalho com os obtidos por HUANG, TANG, WANG e CHEN (2006), cujo artigo foi a base desta dissertação, é importante destacar as seguintes conclusões:

- O tamanho médio dos cristalitos aumenta com o aumento da temperatura de tratamento em ambos os trabalhos.
- O menor diâmetro médio obtido neste trabalho foi 8,07 nm, enquanto o menor diâmetro médio obtido por HUANG e colaboradores, foi 10,3 nm.

8 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Para prosseguimento das pesquisas relatadas neste trabalho, pode ser feita uma investigação mais completa da influência da temperatura de preparação das amostras. Como foi descrito na seção 5.1, a preparação das amostras pelo método usado neste trabalho envolve três temperaturas diferentes e seria interessante realizar um estudo mais sistemático da influência individual dessas três temperaturas sobre o tamanho médio dos cristalitos. Pode-se também obter espectros Mössbauer em várias temperaturas para as outras amostras preparadas nesta pesquisa e calcular a distribuição de tamanhos de cristalitos, comparando-as por temperatura de preparação.

Uma outra sugestão é a determinação do grau de inversão das amostras, que pode ser feita através da espectroscopia Mössbauer separando os sextetos correspondentes aos sítios tetraédricos e octaédricos da magnetoferrita.

Outros métodos de caracterização também podem ser usados, como por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão para observar a morfologia das partículas e medir diretamente o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos cristalitos, a espectroscopia no infravermelho para determinar as transformações químicas ocorridas na reação e a termogravimetria para medir a variação de massa em função da temperatura e assim estudar a cinética de formação da magnetoferrita.

Finalmente, os métodos de preparação e caracterização utilizados neste trabalho podem ser usados para estudar nanopartículas de outros materiais magnéticos de uso industrial, como as ferritas de níquel e de manganês.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRANDL A. L., Propriedades magnéticas de sistemas nanocristalinos. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- BUCHHOLZ B.A., NUÑEZ L. e VANDEGRIFT G.F., Radiolysis and hydrolysis of magnetically assisted chemical separation particles. **Sep. Sci. Technol.** v. 31(14), p. 1933-1952, 1996.
- CAIZER C. e TURA V. Magnetic Relaxation/Stability of Co Ferrite Nanoparticles Embedded in Amorphous Silica Particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 301, p. 513, 2006.
- CULLITY B. D., STOCK S.R. e STOCK S. **Elements of X-Ray Diffraction** 3rd edition. Prentice Hall, New York, 2001.
- DE BIASI R. S., FOLLY W. S. D., Use of Ferromagnetic Resonance to Determine the Size Distribution of Magnetic Particles. **Phys. B**, v. 321, p. 117, 2002.
- DE BIASI R.S., Cation distribution and crystal anisotropy in $MgFe_2O_4$. **J. Mater. Sci. Lett.** v. 2, p. 363-365, 1983.
- FABRIS J.D. e COEY J.M.D., Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. **Tópicos em Ciências do Solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.1, p. 47-102, 2002.
- FIGUEIREDO A. B. S., Estudo Comparativo dos Métodos de Combustão e Sol-gel para Obtenção de Nanopartículas de $CoFe_2O_4$. Tese de Doutorado, IME, 2007.
- FOLLY W.S.D., SORIANO S., SINNECKER J.P. e NOVAK M.A. Dynamic behavior of superparamagnetic iso-oriented magnesioferrite nanoparticles. **Physica B**, v. 384, p. 300-302, 2006.
- FUJITA F.E, GONSER U., GRANT R. W., GÜTLICH P, HAFNER S.S. e JOHNSON C.E., **Mössbauer Spectroscopy**, ed. U. Gonser, Heidelberg, New York (1975).

GATESHKI M., PETKOV V., PRADHAN S. K. e VOGHT T., Structure of nanocrystalline $MgFe_2O_4$ from X-ray diffraction, Rietveld and atomic pair distribution function analysis. **J. Appl. Cryst.** V. 38, p. 772-779, 2005

GONDIM E. C., **Medida da Distribuição de Tamanhos de Nanopartículas Magnéticas Orientadas Aleatoriamente.** Tese de Doutorado, IME, 2004.

HAMDEH H., XIA Z., FOEHRWEISER R., McCORMICK B., WILLEY R., BUSCA G. Mössbauer spectrometry study of magnesioferrite particles. **J. Appl. Phys.** v. 76(2), p. 1135-1140, 1994

HU J., LO I. M.C. e CHEN G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. **Sep. Purif. Technol.** v. 56, p. 249-256, 2007.

HUANG Y, TANG Y, WANG J e CHEN Q. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions. **Mater. Chem. Phys.** v. 97, p. 394, 2006.

ICHIYANAGI Y., KUBOTA M., MORITAKE S., KANAZAWA Y., YAMADA T. e UEHASHI T. Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles. **J. Magn. Mater.** v. 310, p. 2378–2380, 2007.

KRIESSMAN C. J. e HARRISON S. E. Cation Distributions in Ferros spinels: Magnesium-Manganese Ferrites. **Phys. Rev.**, v.103, p. 857, 1956.

LEE S. W. e KIM C. S. Mössbauer Studies on the Superparamagnetic Behavior of $CoFe_2O_4$ with a Few Nanometers. **J. Magn. Mater.**, v. 303, p. e315, 2006.

LIU C., LI M., CUI Z., HUANG J., TIAN Y., LIN T. e MI W. Comparative study of magnesium ferrite nanocrystallites prepared by sol-gel and coprecipitation methods, **J. Mater. Sci.** v. 42, p. 6133–6138, 2007

Mineral Data Publishing, version 1.

Disponível em: <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/magnesioferrite.pdf>>
Acesso em: 27/07/2007.

NUÑEZ L., KAMINSKI M.D. e VISSER A.E. Evaluation of extractant coated ferromagnetic microparticles for the separation of actinides and hazardous metals from acidic waste solutions. **Pollution Prevention Opportunity Assessment Report**, Argonne National Laboratory, p. 1-16, sep 2002.

RASHAD M. Magnetic properties of nanocrystalline magnesium ferrite by co-precipitation assisted with ultrasound irradiation. **J. Mater. Sci.** 10.1007/s10853-006-0389-9, 2007.

ŠEPELÁK V., BERGMANN I., MENZEL D., FELDHOFF A., HEITJANS P., LITTERST F.J. e BECKER K.D. Magnetization enhancement in nanosized MgFe_2O_4 prepared by mechanosynthesis. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 316, p. e764–e767, 2007.

THOMPSON S., SHIRTCLIFFE N. J., O'KEEFE E. S., APPLETON S. e PERRY C. Synthesis of $\text{SrCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ through sol–gel auto-ignition and its characterization. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 292, p. 100–107, 2005.

YOUNG R. A., editor, **The Rietveld Method**. Oxford University Press, 1995

10 APÊNDICE

O programa exibido a seguir corresponde ao arquivo *.JOB* empregado para ajustar os espectros Mössbauer no software NORMOS, usando o arquivo orientado *dist.exe*. O exemplo mostrado abaixo é do ajuste realizado para a amostra MF400A medida a 295,80 K como mostrado no último espectro da FIG. 6.36.

```
# Chamando o arquivo de dados .MOS e criando os arquivos de
resultado(.RES) e o arquivo gráfico com o ajuste (.PLT)
```

```
MFA4-296K.MOS
MF4A296D.JOB
MF4A296D.RES
MF4A296D.PLT
```

```
# Parâmetros correspondentes ao equipamento
```

```
&DATA
```

```
VORMAT='(2x,8F9.0) '
NLTEXT=2,
TRIANG=.FALSE.,
EMSPEC=.F.,
FIT=.T.,
FOLD=.T.,
SIMULT=.f.,
PLTDAT=.T.,
LISTPR=.F.,
ND=512,
NADD=0,
MXCFUN=300,
VMAX=11.392,
```

```
&END
```

```
*** CALF
```

```
# Parâmetros referentes ao sexteto
```

```
&PARAM
```

```
DISTR1=1,
METHOD=1,
BHF(1)=15,
NSB(1)=30,
WID(1)=0.5,
LAMDA(1)=1,
```

```
ISO(1)=0.428687,      ISOFIT(1)=.F.,
DTI(1)=-0.00946255,  DTIFIT(1)=.F.,
```

```
QUA(1)=-0.0912256,    QUAFIT(1)=.F.,  
DTB(1)=1.33487,      DTBFIT(1)=.F.,
```

```
BETA1(1)=10.,  
BETA2(1)=10.,
```

```
# Parâmetros referentes ao dubleto
```

```
NXLS=1,  
NXLL(1)=2,
```

```
ISX(1)=0.197536,    ISXFIT(1)=.F.,  
WIX(1)=0.758580,    WIXFIT(1)=.F.,  
QUX(1)=0.567166,    QUXFIT(1)=.F.,  
ARX(1)=0.005,      ARXFIT(1)=.T.,
```

```
&END
```

O programa a seguir (FIGUEIREDO, 2007) foi escrito no MAPLE 8 para ajustar a função da EQ. (2.7) à fração superparamagnética obtida experimentalmente a partir da variação dos espectros Mössbauer com a temperatura para as amostras discutidas na sessão 6.2.3. O exemplo mostrado abaixo é do ajuste realizado para a amostra MF400A mostrado na FIG. 6.43.

```
#Início de Programa

#Declaração das variáveis

Distribuição:=proc(r::numeric,      m::numeric,      t1::numeric,
t2::numeric,      t3::numeric,      t4::numeric,      t5::numeric,
t6::numeric,      t7::numeric,      t8::numeric,      ie1::numeric,
ie2::numeric,      ie3::numeric,      ie4::numeric,      ie5::numeric,
ie6::numeric,      ie7::numeric,      ie8::numeric)

local ie, t, it, a, b, c, i, j, dtotal_inicial, dtotal,
dat_list, F, s, d, x, itval, ieval, tval, dot_inic_valf,
dtot_inic_valf, dtotvalf, sigma, medieval, quitotal, qui_quad,
qui_quadrado, qui, pontos_exp, meditval, k, soma_numerador,
soma_deno_itval, soma_deno_ieval, numerador, deno_itval,
deno_ieval, r_quad, r_quadrado;

#Número de pontos experimentais

a:= 8;

numerador:=array(1..a);
deno_itval:=array(1..a);
deno_ieval:=array(1..a);

ie:=array(1..a);
it:=array(1..a);
t:=array(1..a);
d:=array(1..a);
itval:=array(1..a);
ieval:=array(1..a);
tval:=array(1..a);
qui:=array(1..a);

t[1]:=t1;
t[2]:=t2;
t[3]:=t3;
t[4]:=t4;
t[5]:=t5;
t[6]:=t6;
t[7]:=t7;
```

```

t[8]:=t8;

ie[1]:=ie1;
ie[2]:=ie2;
ie[3]:=ie3;
ie[4]:=ie4;
ie[5]:=ie5;
ie[6]:=ie6;
ie[7]:=ie7;
ie[8]:=ie8;

for b from 1 to a do
ieval[b]:=evalf(ie[b]);
tval[b]:=evalf(t[b]);
od;

# Pontos Experimentais

pontos_exp:=[tval[c],ieval[c],c=1..a];

dtotvalf:=50.0;
dtotal_inicial:=50.01;

# Largura da distribuição log-normal

s:=0.68;

while dtotvalf < dtotal_inicial do
  dtotal_inicial:=dtotvalf;
  s:=s+0.0001;

# Inserção da função erf(x)

for i from 1 to a do
  it[i]:=0.61*erf((ln(tval[i])/(s*2^(1/2)))-(m/(s*2^(1/2))))+r;
  itval[i]:=evalf(it[i]);
od;

# Cálculo do chi quadrado

for j from 1 to a do
  d[j]:=((ieval[j]-itval[j])^2);
  qui[j]:=((ieval[j]-itval[j])^2)/itval[j];
  dtotal:= sum('d[j]', 'j'=1..a);
  dtotvalf:=evalf(dttotal);
  quitotal:=sum('qui[j]', 'j'=1..a);
  qui_quad:=evalf(quitotal);
  medieval:=(sum('ieval[j]', 'j'=1..a))/a;
  meditval:=(sum('itval[j]', 'j'=1..a))/a;
od;

```

```

k:=1;
soma_numerador:=0.0;
soma_deno_itval:=0.0;
soma_deno_ieval:=0.0;

# Cálculo do coeficiente de correlação

for k from 1 to a do
  numerador[k]:= (itval[k]-meditval)*(ieval[k]-medieval);
  deno_itval[k]:= (itval[k]-meditval)^2;
  deno_ieval[k]:= (ieval[k]-medieval)^2;
  soma_numerador:= soma_numerador + numerador[k];
  soma_deno_itval:= soma_deno_itval + deno_itval[k];
  soma_deno_ieval:= soma_deno_ieval + deno_ieval[k];
od;
r_quad:=soma_numerador/(((soma_deno_itval)^(0.5))*((soma_deno_
ieval)^(0.5)));
od;

# Escrevendo os valores na tela

print(mínimos_quadrados = evalf(dttotal_inicial));
sigma:=print (largura = evalf(s));
qui_quadrado:=print(qui_quadrado = qui_quad);
r_quadrado:=print(R_quadrado = r_quad);

# Chamando a função erf(x)

F:=0.611*erf((ln(x)/(s*2^(1/2)))-(m/(s*2^(1/2))))+r;

# Plotando o gráfico

plot([pontos_exp, F], x = 10 .. 500, y = 0 ... 1, color =
[black, red], style = [point,line], labels = ["Temperatura
(K)", "Fração Superparamagnética"], labeldirections =
[HORIZONTAL, VERTICAL])
end:

#Chamando o programa e inserção dos pontos experimentais (x,y)

Distribuição(0.642,5.7,24.5,51.81,91.5,131.34,179.42,209.51,24
9.1,295.8,0.032,0.043,0.085,0.162,0.306,0.404,0.503,0.669);

```