

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

**DANIELE GOMES CARVALHO**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS MISTAS  
DE MANGANÊS E ZINCO**

**Rio de Janeiro  
2015**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**DANIELE GOMES CARVALHO**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS MISTAS  
DE MANGANÊS E ZINCO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

Co-orientador: Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo, DC.

Rio de Janeiro  
2015

c2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

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

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

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade da autora e dos orientadores.

538.3 Carvalho, Daniele Gomes

C331p Propriedades magnéticas de nanopartículas de ferritas mistas de manganês e zinco / Daniele Gomes Carvalho; orientada por Ronaldo Sérgio de Biasi e André Ben-Hur da Silva Figueiredo – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2015.

84p.: il.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Nanopartículas. 3. Ferritas mistas. 4. Distribuição catiônica. 5. Anisotropia magnetocristalina. I. Biasi, Ronaldo Sergio de. II. Figueiredo, André Ben-Hur da Silva. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**DANIELE GOMES CARVALHO**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITAS MISTAS DE MANGANÊS E ZINCO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência em Ciências dos Materiais.

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

Co-orientador: Prof. André Ben-Hur da Silva Figueiredo, D.C.

Aprovada em 13 de agosto de 2015 pela seguinte Banca Examinadora:

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

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

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Lucia Helena Guimarães Cardoso, D.C. da ETAM

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Carlos Luiz Ferreira, D.C do IME

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Mariella Alzamora Camarena, D.C da UFRJ

## AGRADECIMENTO

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo que tem feito em minha vida, por toda a força concedida a mim neste trajeto e por ter me dado a graça de realizar mais um sonho, o de me tornar doutora.

Quero agradecer também a meus pais e a meus irmãos pela confiança, apoio e amor durante todo este trajeto de estudo. Sei que foram anos e anos em que não pude estar presente, mas vocês sempre estiveram em meu coração e em meus pensamentos onde quer que eu estivesse.

Não poderia esquecer-me de você, meu esposo amado, sempre ao meu lado com carinho e zelo. Você que me ajudou a crescer como profissional e como ser humano, me ensinou a esperar e a confiar mais em Deus, me ensinou a ser persistente nos meus sonhos. Obrigada por todo apoio, dedicação e paciência, não conseguiria alcançar meus sonhos sem seu apoio.

Quero deixar aqui meu sincero agradecimento aos meus dois queridos orientadores Ronaldo Sergio de Biasi e André Ben-Hur da Silva Figueiredo, pois sem o seu carinho, compreensão e apoio o desenvolvimento deste trabalho não seria possível. A nossa parceria nesses três anos me permitiu ver que não só a vida acadêmica e a ciência são importantes, a família também é um componente e a junção saudável destes dois fatores fazem um bom pesquisador.

Obrigada aos amigos Yaisa, Suelen, Rosilaine, Gabriel, Rayane, Suzana, Herisson e Thiago que compartilharam das alegrias e das angústias desde trabalho. Obrigada pelos cafés, chocolates e abraços, palavras e risos que me ajudaram a superar cada obstáculo encontrado no caminho.

Quero prestar meu agradecimento a professora Elisa Saitovitch pela gentileza e ajuda em permitir o uso da espectroscopia Mössbauer, pois sem esses dados este trabalho não seria realizado em sua forma completa.

Meu muito obrigada a professora e acho que posso chamar assim, amiga Mariella, sua entrada em minha vida foi importantíssima. Mesmo em meio a correria da vida acadêmica você se dispôs a me ajudar com a espectroscopia Mössbauer dando uma nova perspectiva na observação dos ajustes, me acalmando quando necessário e me dando broncas necessárias também, reconheço. Obrigada por todo seu carinho e esforço em me ajudar.

Quero agradecer aos professores e técnicos do CBPF que disponibilizaram o uso do laboratório de química, do laboratório de Difração de raios X e cristalografia e as salas de alunos para que assim eu pudesse desenvolver este trabalho.

Agradeço também ao corpo docente do Instituto Militar de Engenharia pelas disciplinas ministradas, que foram fundamentais para meu preparo acadêmico.

Por fim, quero deixar registrado aqui meu agradecimento ao CNPq, que proporcionou o apoio financeiro necessário para o desenvolvimento deste projeto.

*“Eu não posso ter nas mãos o meu destino e mudar o que eu não quero que aconteça, cada noite é esperar que um novo tempo recomece assim que o dia amanheça.*

*Sou humano, tenho sonhos, faço planos como qualquer outro homem quero ser feliz, mas os sonhos que eu tiver sei que posso realizar porque creio em Deus e ele sempre cumpre o que diz...”*

(Sonhos – Sergio Lopes)

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	13
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 Motivação Para a Pesquisa .....	16
1.2 Escolha do Tema .....	18
1.3 Objetivo da Pesquisa .....	18
1.4 Originalidade .....	18
1.5 Organização do Trabalho .....	18
<b>2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS FERRITAS .....</b>	<b>20</b>
2.1 Estrutura Cristalina das Ferritas .....	20
2.2 Propriedades Magnéticas .....	22
2.2.1 Anisotropia Magnetocristalina .....	24
2.2.2 Superparamagnetismo .....	26
2.3 Descrição das Ferritas .....	30
2.3.1 Ferritas de zinco .....	30
2.3.2 Ferrita de Manganês .....	31
2.3.3 Ferrita Mista de Manganês com Zinco .....	33
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
3.1 Fabricação de Nanopartículas de Ferrita Mista Mn-Zn .....	37
3.2 Caracterização das Nanopartículas .....	40
3.2.1 Determinação do Tamanho Médio dos Cristalitos .....	40
3.2.2 Determinação da Anisotropia Magnetocristalina .....	40
3.2.3 Distribuição Catiônica .....	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
4.1 Distribuição Catiônica .....	44
4.2 Tamanho Médio dos Cristalitos .....	52



4.3	Anisotropia Magnética .....	60
4.3.1	Campo de Anisotropia .....	60
4.3.2	Cálculo da Constante de Anisotropia .....	65
4.3.3	Cálculo das Constantes de Anisotropia dos íons de Ferro e Manganês nos sítios A e B.....	69
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS</b> .....	<b>74</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>80</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	Tipos de materiais nanométricos .....	17
FIG. 1.2	Aplicações das nanopartículas de óxidos metálicos .....	17
FIG. 2.1	Célula unitária do $MgAl_2O_4$ .....	20
FIG. 2.2	Estrutura eletrônica dos orbitais 3d de diferentes metais de transição .....	22
FIG. 2.3	Representação esquemática da interação de supertroca .....	23
FIG. 2.4	Comportamento magnético a) ferromagnético, b) antiferromagnético e c) ferrimagnético .....	24
FIG. 2.5	Histerese magnética com destaque para o campo coercitivo $H_c$ .....	26
FIG. 2.6	Histereses magnéticas indicando materiais magneticamente duros (a) e macios (b) .....	27
FIG. 2.7	Variação do campo coercitivo com o diâmetro das partículas .....	28
FIG. 2.8	(a) ângulo $\theta$ entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização, (b) Barreira de energia de anisotropia .....	29
FIG. 2.9	Representação da estrutura cristalina da ferrita de zinco .....	30
FIG. 2.10	Preferência de ocupação dos principais íons com valência 2+ e 3+ .....	32
FIG. 2.11	Representação da estrutura cristalina da ferrita de Manganês .....	32
FIG. 2.12	Magnetização de saturação a 0 K da ferrita mista Mn-Zn .....	34
FIG. 2.13	Inversão do sinal da constante de anisotropia em função da concentração de zinco .....	34
FIG. 3.1	Solução precursoras dos nitratos (a) e solução final (b) .....	38
FIG. 3.2	(a) solução final aquecida, (b) formação do gel, (c) a queima do material (d) material final (pó) .....	39
FIG. 3.3	Deslocamento isomérico (ISO) .....	42
FIG. 3.4	Desdobramento Quadropolar (QUA) .....	43
FIG. 3.5	Correlação entre os parâmetros QUA e ISO .....	43
FIG. 4.1	Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	46
FIG. 4.2	Espectros Mössbauer a baixa temperatura para amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	48

FIG 4.3	Campo hiperfino do $\text{Fe}^{3+}$ em função da concentração de zinco para baixa temperatura, nos sítios A e B .....	49
FIG. 4.4	Variação da fração de ocupação dos íons de ferro, $\text{Fe}^{3+}$ , nos sítios A e ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) no sítio B à temperatura ambiente em função da concentração de zinco .....	50
FIG 4.5	Difratogramas de amostras de $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	52
FIG. 4.6	Difratograma da amostra de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .....	54
FIG. 4.7	Difratograma da amostra de $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	54
FIG. 4.8	Difratograma da amostra de $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	55
FIG. 4.9	Difratograma da amostra de $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	55
FIG. 4.10	Difratograma da amostra de $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	56
FIG. 4.11	Difratograma da amostra de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .....	56
FIG. 4.12	Fração de Ocupação dos Íons de $\text{Fe}^{3+}$ , Mn, Zn no sítio A .....	58
FIG. 4.13	Fração de Ocupação dos Íons de $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , Mn, Zn no sítio B .....	58
FIG. 4.14	Fração de Ocupação dos Íons de Zn nos sítios A e B .....	59
FIG. 4.15	Comparação entre os espectros experimental e simulado da amostra de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .....	61
FIG. 4.16	Comparação entre os espectros experimental e simulado da amostra de $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	61
FIG. 4.17	Comparação entre os espectros experimental e simulado da amostra de $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	62
FIG. 4.18	Comparação entre os espectros experimental e simulado da amostra de $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	62
FIG. 4.19	Comparação entre os espectros experimental e simulado da amostra de $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .....	63
FIG. 4.20	Comparação entre os espectros experimental e simulado da amostra de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .....	63
FIG. 4.21	Variação da largura pico-a-pico ( $\Delta H$ ) com a concentração de zinco, comparação entre a ferrita mista nanométrica (produzida neste trabalho) e a não nanométrica produzida por YAGER (1951) .....	64
FIG. 4.22	Variação do campo de anisotropia com a concentração de zinco ....	65
FIG. 4.23	Magnetização de saturação a 300 K em função da concentração de zinco .....	68

FIG. 4.24 Comparação entre os valores teóricos e experimentais das constantes de anisotropia em função da concentração de zinco ..... 71

## LISTA DE TABELAS

TAB 2.1	Configurações de uma célula unitária de espinélio $MFe_2O_4$ .....	21
TAB. 2.2	Energia de anisotropia para várias direções do sistema cúbico .....	25
TAB. 2.3	Direções de fácil, média e difícil magnetização .....	25
TAB. 4.1	Parâmetros dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	45
TAB. 4.2	Parâmetros dos espectros Mössbauer à baixa temperatura para amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	47
TAB. 4.3	Distribuição catiônica preliminar das amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ a partir dos ajustes dos espectros a temperatura ambiente. ....	51
TAB. 4.4	Distribuição catiônica das amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	53
TAB. 4.5	Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas .....	57
TAB. 4.6	Valores dos parâmetros obtidos através da simulação dos espectros de ressonância das amostras de $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .....	60
TAB. 4.7	Cálculo do momento magnético líquido da amostra $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ .....	65
TAB. 4.8	Valores do momento magnético líquido, da magnetização de saturação a 0 K e da magnetização de saturação 300 K .....	67
TAB. 4.9	Constantes de anisotropia experimentais .....	69
TAB. 4.10	Constantes de anisotropia teóricas .....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$M^{2+}$	- Metal divalente
$\theta$	- Ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização
$E_c$	- Energia de anisotropia magnetocristalina cúbica
$K_0, K_1, K_2$	- Constantes de anisotropia magnetocristalina
$[u \ v \ w]$	- Direção cristalina
$M$	- Magnetização
$E_{(\theta)}$	- Energia de anisotropia
$K_{ef}$	- Anisotropia efetiva
$E_B$	- Energia de barreira
$k_B$	- Constante de Boltzmann
$t_m$	- Tempo de medida
$\tau$	- Tempo de relaxação
$T_B$	- Temperatura de bloqueio
$T_N$	- Temperatura de Néel
$\mu_B$	- Magnéton de Bohr
$K$	- Constante de anisotropia
$H(\theta, \phi)$	- Condição de ressonância
$h$	- Constante de Planck
$\nu$	- Frequência de micro-ondas
$g$	- Fator de desdobramento espectroscópico
$H_a$	- Campo de anisotropia
$M_s$	- Magnetização de saturação
$B_{hf}$	- Campo hiperfino

## RESUMO

As nanopartículas de ferrita apresentam propriedades interessantes, como superparamagnetismo, alta magnetização de saturação e resistividade elevada, favorecendo assim diversas aplicações em dispositivos eletrônicos, biomedicina e outras áreas.

Neste trabalho foram produzidas nanopartículas de ferrita mista  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , para valores de  $x$  compreendidos entre 0 e 1, pelo método de sol-gel/combustão. As propriedades das nanopartículas foram estudadas por espectroscopia Mössbauer, difração de raios X e ressonância magnética.

Essas medidas possibilitaram a determinação da distribuição catiônica, o tamanho médio dos cristalitos e a anisotropia magnetocristalina para diferentes valores de  $x$ . O conhecimento da distribuição catiônica e da anisotropia magnetocristalina em função de  $x$  foi usado para determinar as constantes de anisotropia dos íons de ferro e manganês nos sítios tetraédricos e octaédricos.

## ABSTRACT

Ferrite nanoparticles have interesting properties, such as superparamagnetism, high saturation magnetization and high resistivity that make them suitable for several applications in electronic devices, biomedicine and other areas.

In this work, nanoparticles of the mixed ferrite  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  for values of  $x$  between 0 and 1. The properties of the particles were studied by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and magnetic resonance.

These measurements were used to determine the cation distribution, the blocking temperature, the average crystallite size and the magnetocrystalline anisotropy for different values of  $x$ . Knowledge of the cation distribution and the magnetocrystalline anisotropy as a function of  $x$  was used to determine the anisotropy constants of iron and manganese ions in tetrahedral and octahedral sites.



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

A primeira citação do conceito de nanotecnologia foi realizada por Richard Feynman, físico norte-americano, em 1959, ao apresentar a palestra *There's plenty of room at the bottom*, na qual propôs ser possível escrever na cabeça de um alfinete os 24 volumes da Enciclopédia Britânica. Desse modo, ele mostrou que seria possível processar diferentes materiais em uma escala reduzida, a escala atômica e molecular (VOGT, 2002). Atualmente, são chamados de nanomateriais os materiais que possuem pelo menos uma dimensão menor ou igual a 100 nanômetros, ou seja, um bilionésimo de metro.

Nas últimas décadas, as pesquisas avançaram neste ramo da ciência e a nanotecnologia vem sendo empregada industrialmente, devido às propriedades diferenciadas que proporciona. Suas aplicações variam desde componentes eletrônicos e cosméticos até fármacos, podendo levar a um lucro de mais de 1,5 trilhões de euros em 2015 (SARGENTELLI, 2012).

A nanotecnologia tem como base a manipulação em nível atômico, de forma a agregar esses novos “blocos de matéria” a materiais de dimensões macroscópicas ou microscópicas a fim de obter um aprimoramento dos sistemas e desenvolver novas tecnologias e, através dessas inovações contribuir para a melhoria da qualidade de vida em todo o planeta (SAVOLAINEN et. al, 2010 e FERREIRA E RANGEL, 2009). A FIG. 1.1 mostra vários tipos de materiais nanométricos e alguns exemplos desses materiais (O`HANDLEY, 2000).

Em particular, as nanopartículas de óxidos metálicos, como as ferritas, têm despertado muito interesse, por apresentarem significativas propriedades magnéticas, elétricas, óticas e catalíticas, que possibilitam seu uso em diferentes aplicações, como catalisadores, mídias magnéticas, sensores, fluidos magnéticos para armazenamento e recuperação de informações, pigmentos, eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia, dispositivos de micro-ondas e separadores imunomagnéticos (NANDAPURE et. al., 2012 e YAO et. al., 2007).

A FIG. 1.2 mostra as diversas áreas de aplicações das nanopartículas de óxidos metálicos ( SARGENTELLI, 2012 e KAVAS et. al., 2009).

**Escala de dimensões nanométricas**

**Exemplos**

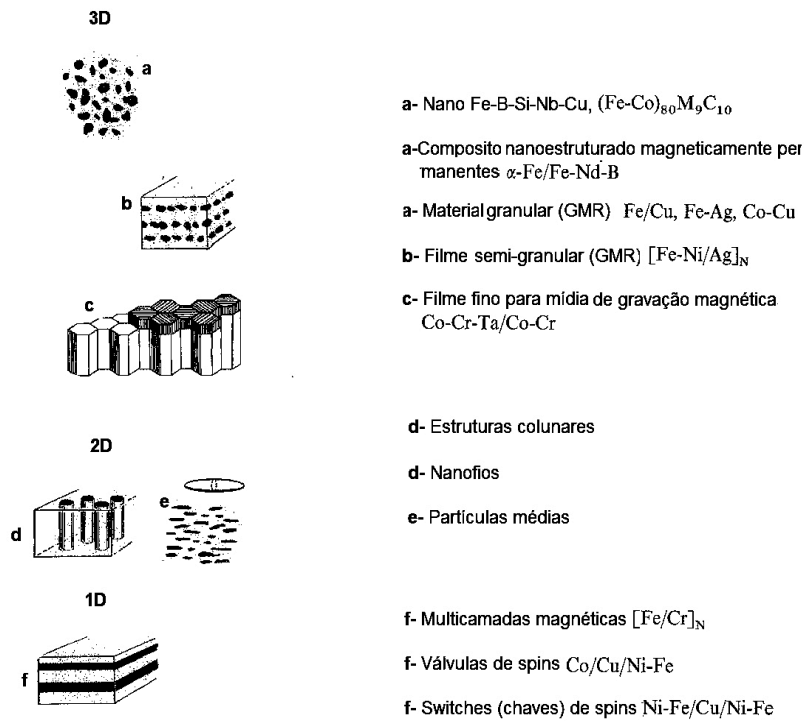


FIG 1.1 Tipos de materiais nanométricos.

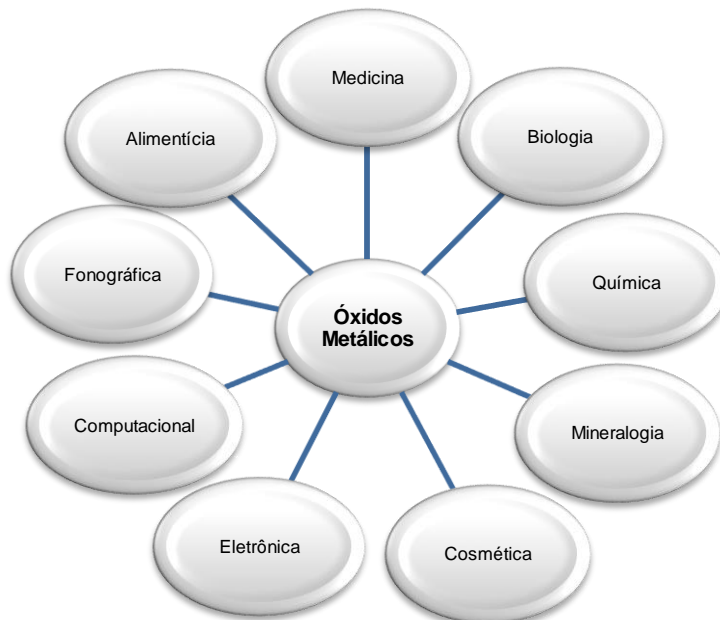


FIG. 1.2 Aplicações das nanopartículas de óxidos metálicos.

## 1.2 ESCOLHA DO TEMA

Diante das propriedades e das aplicações promissoras das ferritas relatadas anteriormente, é relevante a investigação da inserção de um íon não magnético, o zinco, na ferrita de manganês a fim de estudar a variação da anisotropia magnetocristalina deste material.

## 1.3 OBJETIVO DA PESQUISA

Determinar as propriedades magnéticas e as constantes de anisotropia para os íons de Mn, Zn e Fe nos sítios tetraédrico e octaédrico das nanopartículas de ferrita mista de manganês e zinco, investigar as possíveis influências das diferentes concentrações de Zn nestas propriedades, bem como nas frações de ocupação, para concentrações de zinco compreendidas entre 0,0 e 1,0 em passos de 0,2, através do método de sol-gel/combustão.

## 1.4 ORIGINALIDADE

Os aspectos originais deste trabalho foram o estudo sistemático do efeito da introdução de zinco nas propriedades de nanopartículas de ferrita de manganês e a determinação das constantes de anisotropia dos íons de ferro e manganês nos sítios tetraédricos e octaédricos dessas nanopartículas.

## 1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No Capítulo 2, são discutidas a estrutura e as propriedades das ferritas, em especial das ferritas de manganês e de zinco. No Capítulo 3 é discutida a metodologia usada para a produção e medida das propriedades das ferritas mistas de manganês e zinco, enquanto no Capítulo 4 os resultados do trabalho são

apresentados e discutidos. As conclusões do estudo são apresentadas no Capítulo 5 e sugestões para trabalhos futuros são propostas no Capítulo 6.

## 2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DAS FERRITAS

### 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DAS FERRITAS

Os materiais magnéticos utilizados em discos rígidos, indutores, componentes de sistemas de comunicação sem fio e ímãs, entre tantos outros, são um tipo especial de óxido metálico, a ferrita. Esse material é uma cerâmica que possui uma estrutura complexa, denominada estrutura de espinélio, que pode ser descrita pela fórmula química  $MFe_2O_4$ , em que M é um cátion divalente, geralmente um metal de transição como o (Mn, Zn, Ni, Co) entre outros.

A estrutura de espinélio recebe esse nome por ser baseada na estrutura do mineral espinélio ( $MgAl_2O_4$ ), que está representada na FIG 2.1. A célula unitária dessa estrutura, que possui 56 íons, é um arranjo cúbico de face centrada de íons oxigênio no qual os interstícios são ocupados por íons metálicos, alguns em simetria tetraédrica e outros em simetria octaédrica.

Na FIG 2.1, os círculos de cor cinza representam os íons de magnésio em posições tetraédricas [A], que fazem ligações com quatro átomos de oxigênio, os círculos pretos representam os íons de alumínio em posições octaédricas [B], que fazem ligações com seis átomos de oxigênio, e os círculos brancos mostram as posições dos íons de oxigênio (ASKELAND e PHULÉ, 2008, SHACKELFORD J., 2008, e SIVAKUMAR, et. al. 2013).

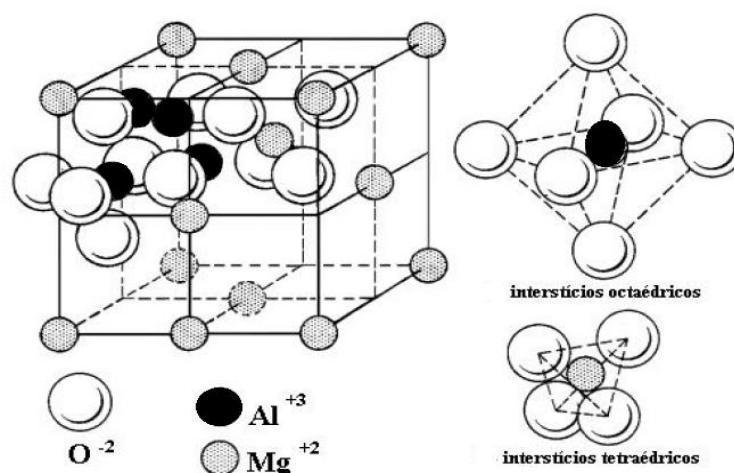


FIG 2.1 Célula unitária do  $MgAl_2O_4$ .

A célula unitária do espinélio contém 32 ânions (íons de oxigênio) e 24 cátions (íons metálicos de valências 2<sup>+</sup> e 3<sup>+</sup>), sendo que dos 24 cátions, 8 encontram-se em posições tetraédricas e 16 nos sítios octaédricos, como pode ser visto na TAB. 2.1.

Uma característica muito interessante relacionada aos espinélios é a capacidade de aceitar em sua estrutura uma grande variedade de íons metálicos, o que permite obter materiais com diferentes propriedades (GAMA, L., et. al., 2000 e ALIAHMAD, M., et. al. 2013).

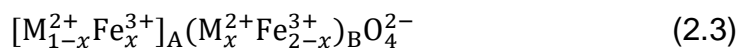
TAB 2.1 Configurações de uma célula unitária de espinélio MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tipo de sítio	Número de sítios disponíveis	Número de sítios ocupados	Ocupações	
			Espinélio Normal	Espinélio inverso
Tetraédrico [A]	64	8	8 M <sup>2+</sup>	8 Fe <sup>3+</sup>
Octaédrico [B]	32	16	16 Fe <sup>3+</sup>	8 Fe <sup>3+</sup> 8 M <sup>2+</sup>

A estrutura de espinélio pode apresentar três tipos de configuração. No espinélio normal, os íons divalentes M<sup>2+</sup> ocupam os sítios tetraédricos [A], enquanto os íons de ferro Fe<sup>3+</sup> ocupam os sítios octaédricos [B], como mostra a EQ. (2.1). Já no espinélio invertido, os íons divalentes M<sup>2+</sup> ocupam os sítios [B] e os íons de Fe<sup>3+</sup> estão distribuídos igualmente entre os sítios [A] e [B], como mostra a EQ. (2.2).



O caso mais complexo é o espinélio parcialmente inverso representado pela EQ. (2.3), onde os íons de M<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> podem ocupar ambos os sítios. O parâmetro x indica o grau de inversão da estrutura. Muitas ferritas mistas apresentam esta configuração, como, por exemplo, os sistemas Ni<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Co<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (CULLITY e GRAHAM, 2009 e KÖSEOĞLU, Y., 2013).



## 2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas de um material dependem das interações entre os spins eletrônicos dos cátions. No caso das ferritas, as interações mais importantes são as interações de supertroca. A FIG. 2.2 mostra a estrutura eletrônica dos orbitais 3d de diferentes metais de transição (SHACKELFORD, J., 2008) e a FIG. 2.3 mostra um modelo da interação de supertroca, no qual os elétrons de dois cátions interagem por meio de ligações covalentes com os elétrons do ânion intermediário.

N°Atômico	Elemento	Estrutura eletrônica do orbital 3d					Momento ( $m_B$ )
21	Sc	↑					1
22	Ti	↑	↑				2
23	V	↑	↑	↑			3
24	Cr	↑	↑	↑	↑	↑	5
25	Mn	↑	↑	↑	↑	↑	5
26	Fe	↑↓	↑	↑	↑	↑	4
27	Co	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3
28	Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	2
29	Cu	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0

FIG. 2.2 Estrutura eletrônica dos orbitais 3d de diferentes metais de transição.

As interações de supertroca dependem de vários fatores, entre os quais pode-se destacar o grau de ocupação dos orbitais d e os ângulos de ligação entre os

orbitais, vide FIG. 2.3. Devido a esses fatores, a interação pode ser do tipo antiferromagnético ou do tipo ferromagnético.

A interação é chamada ferromagnética quando os spins dos orbitais d envolvidos na interação de supertroca estão alinhados paralelamente FIG 2.3 (a) e antiferromagnética quando os spins estão alinhados antiparalelamente FIG. 2.3 (b).

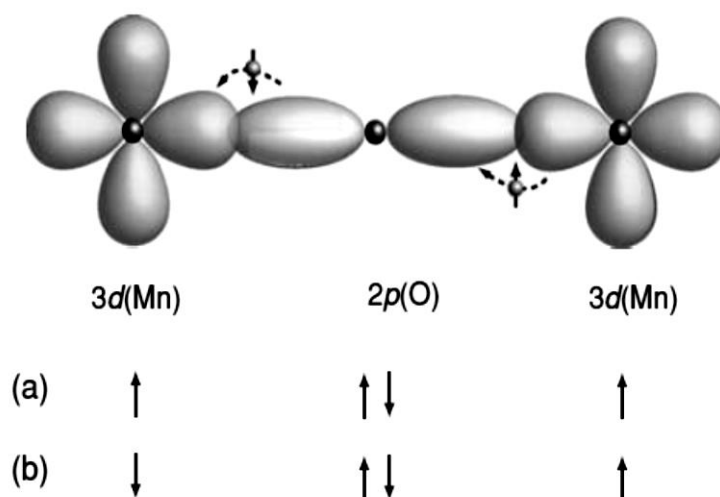


FIG. 2.3 Representação esquemática da interação de supertroca.

Nas ferritas, todas as interações são do tipo antiferromagnético, mas as interações do tipo A-B (entre um íon em um sítio tetraédrico e um íon em um sítio octaédrico) são muito mais fortes que as interações do mesmo tipo, (A-A) e (B-B), o que faz com que sejam formadas espontaneamente duas sub-redes magnéticas com magnetizações opostas, a sub-rede A, formada pelos spins alinhados de todos os íons em sítios tetraédricos, e a sub-rede B, formada pelos spins alinhados de todos os íons em sítios octaédricos. A magnetização resultante é a diferença entre as magnetizações das duas sub-redes. Os materiais que apresentam esse comportamento são chamados de ferrimagnéticos. A FIG 2.4 mostra os três tipos de comportamento dos materiais magnéticos: (a) ferromagnético, (b) antiferromagnético e (c) ferrimagnético, com as setas indicando os momentos magnéticos.

Devido aos baixos valores de corrente induzida por campos alternados, as ferritas são excelentes em aplicações de altas frequências, mesmo com uma resposta magnética menor que os materiais ferromagnéticos, pois produzem menos



perdas por efeito Joule. Assim como nos materiais ferromagnéticos, os efeitos ferrimagnéticos desaparecem em temperaturas acima de uma temperatura crítica (O`HANDLEY, 2000; NOTAROŠ, B. 2012).

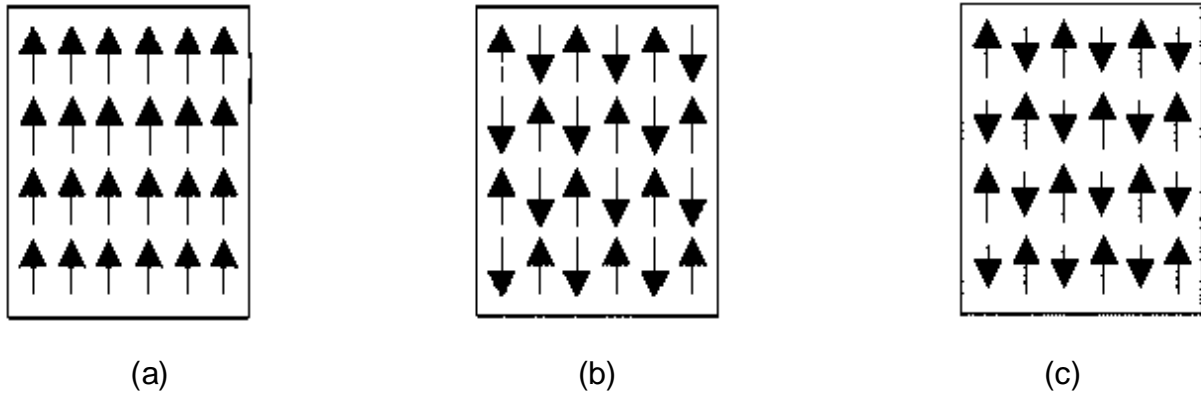


FIG 2.4 Comportamento magnético a) ferromagnético, b) antiferromagnético, c) ferrimagnético.

### 2.2.1 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

A anisotropia magnetocristalina ocorre quando há eixos preferenciais de magnetização, ou seja, direções de fácil magnetização. Essas direções surgem da interação spin-órbita dos elétrons.

A energia de anisotropia é a energia necessária para que haja a reorientação do spin quando um material é exposto a um campo externo aplicado, pois o spin e a órbita do elétron tendem a se alinhar a este campo, porém a órbita é fortemente ligada à rede cristalina. No caso de cristais de simetria cúbica, a expressão para a energia de anisotropia aparece na EQ. 2.4, onde  $K_0$ ,  $K_1$  e  $K_2$  são constantes,  $\alpha_1 = \sin\varphi\cos\theta$ ,  $\alpha_2 = \sin\varphi\sin\theta$  e  $\alpha_3 = \cos\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização.

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

Essa relação é uma expansão em série dos cossenos diretores dos eixos principais de magnetização em relação ao sistema de coordenadas cartesianas. As

constantes  $K_1$  e  $K_2$  dependem do material e a constante  $K_0$  pode ser ignorada, pois não depende da orientação do campo magnético aplicado.

Na TAB. 2.2 pode-se observar as expressões para a energia de anisotropia magnetocristalina em diferentes direções cristalográficas do sistema cúbico. A direção para a qual a energia de anisotropia magnetocristalina é mínima é a direção de fácil magnetização; se for aplicado um campo magnético  $H$  nessa direção, a magnetização de saturação será atingida com valores mais baixos do campo.

TAB. 2.2 Energia de anisotropia para várias direções do sistema cúbico.

$[u \ v \ w]$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$E_c$
<b>[100]</b>	1	0	0	$K_0$
<b>[110]</b>	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$K_0 + \frac{K_1}{4}$
<b>[111]</b>	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$K_0 + \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27}$

Quando  $K_2 \ll K_1$ , a direção para a qual a energia é mínima varia com o sinal da constante  $K_1$ : para  $K_1$  positivo, a direção  $\langle 100 \rangle$  é a direção de fácil magnetização; para  $K_1$  negativo, a direção de fácil magnetização é a direção  $\langle 111 \rangle$ . As principais direções de fácil, média e difícil magnetização para o sistema cúbico estão explicitadas na TAB. 2.3 (CULLITY e GRAHAM, 2009).

TAB. 2.3 Direções de fácil, média e difícil magnetização.

$K_1$	+	+	+	-	-	-
<b>Fácil</b>	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$
<b>Média</b>	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$
<b>Difícil</b>	$\langle 111 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$

## 2.2.2 SUPERPARAMAGNETISMO

O superparamagnetismo pode ser comparado ao paramagnetismo, pois as partículas possuem uma pequena susceptibilidade magnética positiva e o campo coercitivo é aproximadamente zero. Considera-se que os momentos magnéticos no interior de uma partícula movimentam-se de forma coerente, apontando na direção de um campo externo aplicado; logo o alinhamento dos momentos magnéticos não é espontâneo e sim induzido.

O campo coercitivo  $H_c$  é o campo magnético externo aplicado que leva a magnetização (ou a indução magnética  $B$ ) do material a zero, isto é, o  $H_c$  é o campo capaz inverter a orientação magnética presente em um material. Esta definição pode ser melhor compreendida através da FIG. 2.5. Quando um material possui um valor de campo coercitivo alto, conhecido como material magneticamente “duro”, há necessidade de aplicar um campo magnético alto em sentido oposto a orientação da magnetização para invertê-la, porém, quando o  $H_c$  é baixo basta um pequeno campo magnético na direção oposta a magnetização para gerar uma reorientação magnética, logo este material é denominado magneticamente “macio”. A FIG. 2.6 permite identificar os materiais magneticamente “duros” e “macios”. (Guimarães, 2009)

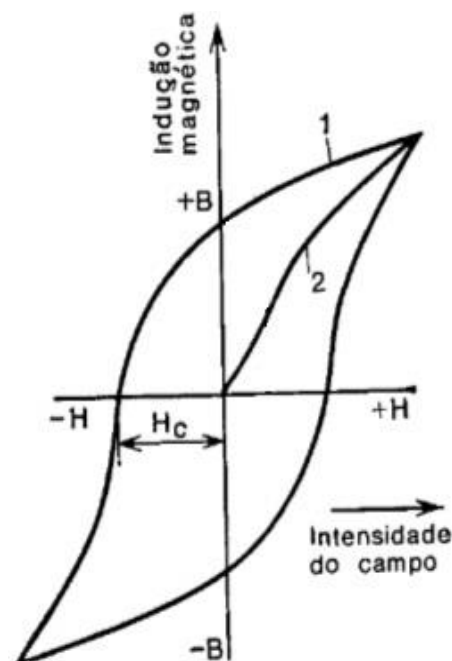


FIG 2.5 Histerese magnética com destaque para o campo coercitivo  $H_c$ .

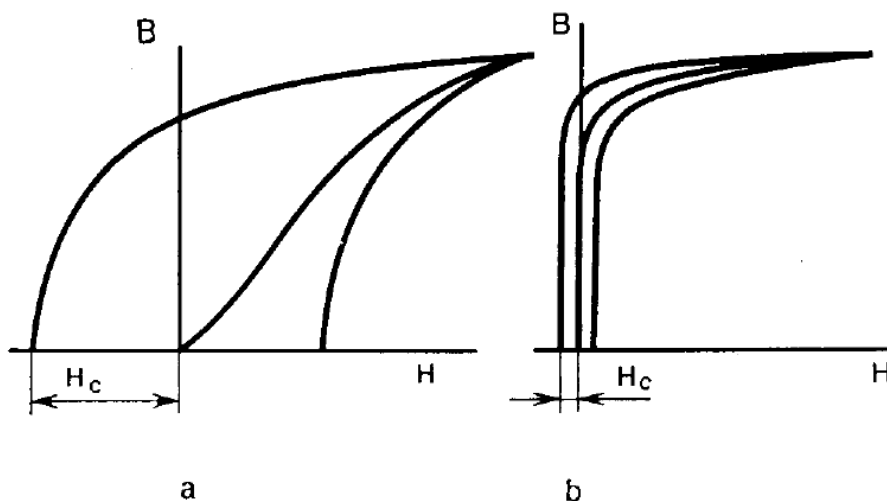


FIG 2.6 Histereses magnéticas indicando materiais magneticamente duros (a) e macios (b).

O superparamagnetismo é um fenômeno dependente tanto do tamanho das partículas quanto da anisotropia magnética do material. Para materiais magneticamente duros, observa-se este fenômeno quando as partículas são menores que aproximadamente 3 nm; já para os magneticamente macios, é observado quando o tamanho das partículas é menor que aproximadamente 30 nm.

A FIG 2.7 mostra a relação do campo coercitivo com o diâmetro da partícula. Pode-se observar que até o diâmetro superparamagnético ( $D_s$ ) o campo coercitivo é zero, e a partícula encontra-se em um regime instável; acima de  $D_s$ , o campo coercitivo aumenta até a partícula alcançar o diâmetro crítico ( $D_c$ ), sendo que até este diâmetro comporta-se como monodomínio. Acima de  $D_c$ , a partícula passa a se comportar com multidomínio e o campo coercitivo cai gradualmente (GUIMARÃES, 2009 (I), e (II)).

O momento magnético de cada partícula possui direções preferenciais, que correspondem à direção de fácil magnetização, separadas por barreiras de energia, que correspondem à diferença de energia de anisotropia magnetocristalina entre as direções de fácil e difícil magnetização

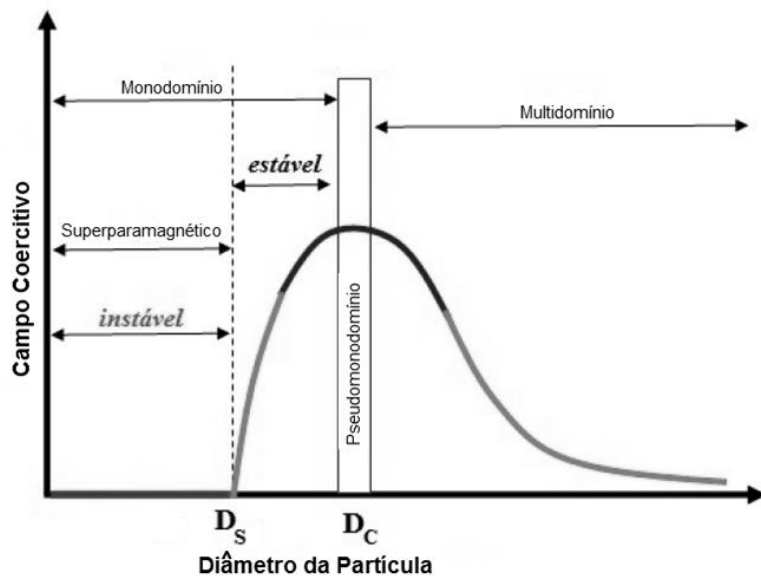


FIG. 2.7 Variação do campo coercitivo com o diâmetro das partículas.

A temperatura também é um fator importante; se a temperatura do sistema aumentar a energia térmica  $kT$  também aumentará. Quando a energia térmica é da mesma ordem ou maior que a barreira de energia, a magnetização da partícula sofre rápidas flutuações entre os dois mínimos de energia. A FIG 2.8 (a) mostra o ângulo  $\theta$  entre o momento magnético e a direção de fácil magnetização, (b) é possível observar a barreira de energia existente entre os dois mínimos de energia.

Para um conjunto de partículas magnetizadas, a magnetização tende a oscilar entre dois mínimos de energia quando ativada termicamente. O comportamento das partículas magnéticas depende tanto do tempo de medida  $t_m$  quanto do tempo de relaxação das partículas,  $\tau$ . O tempo de relaxação pode ser descrito pela EQ. (2.5), conhecida como Lei de Néel-Arrhenius, onde  $\tau_0$  é o tempo de relaxação da ordem de  $10^{-9}$  s. (O' HANDLEY, 2000, GUIMARÃES, 2009 (II)).

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_B}{k_B T}} \quad (2.5)$$

Para  $\tau < t_m$ , o valor da magnetização é zero na ausência de campo magnético aplicado e dizemos que a partícula se encontra no estado superparamagnético; para  $t > t_m$ , é observada uma magnetização espontânea e dizemos a partícula se encontra

no estado bloqueado, no qual se comporta como um material ferromagnético ou ferrimagnético (GUIMARÃES, 2009 (II)).

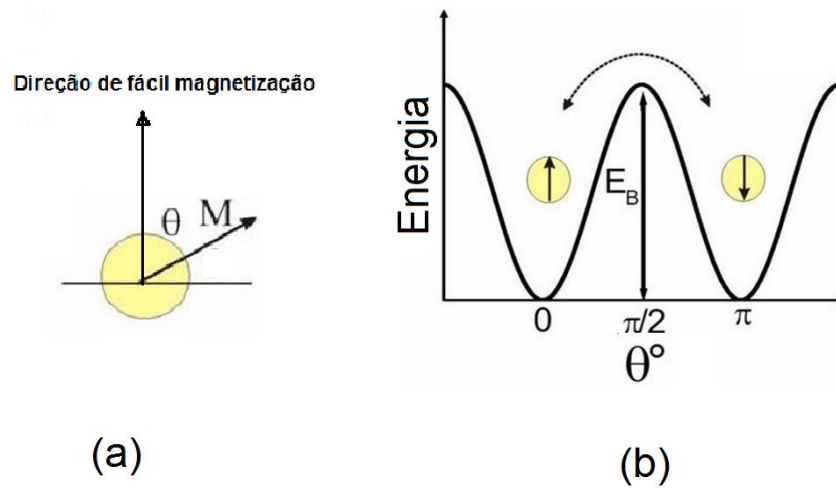


FIG 2.8 (a) ângulo  $\theta$  entre o momento magnético (M) e a direção de fácil magnetização, (b) Barreira de energia de anisotropia.

## 2.3 DESCRIÇÃO DAS FERRITAS

### 2.3.1 FERRITA DE ZINCO

A ferrita de zinco, quando em nanoescala, possui comportamento diferenciado da mesma em tamanho convencional, devido a configuração dos íons em sua estrutura. Em dimensão usual, esta ferrita possui uma estrutura de espinélio normal onde os íons de zinco ocupam o sítio A e os íons de ferro o sítio B. Por possuir esta configuração à temperatura ambiente, a ferrita de zinco apresenta um comportamento paramagnético, só possuindo uma transição para o estado ferromagnético a temperaturas próximas de 10 K.

Com a redução de tamanho é possível observar uma transformação na organização dos átomos, onde os íons de ferro e de zinco podem ocupar ambos os sítios em diferentes proporções, configurando assim a estrutura de espinélio parcialmente invertido, onde o grau de inversão é diretamente ligado ao tamanho da partícula. Esta organização dos íons possibilita um desequilíbrio nas interações magnéticas existente entre os sítios A e B, o que gera uma magnetização resultante diferente de zero. (YELENICH O. V., et. al., 2014 e LI, J., et. al., 2015).

A FIG. 2.9 exemplifica a estrutura cristalina da ferrita de zinco, onde os tetraedros em marrom representam os sítios A, em amarelo é possível observar os octaedros que representam os sítios B e em vermelho tem-se os oxigênios.

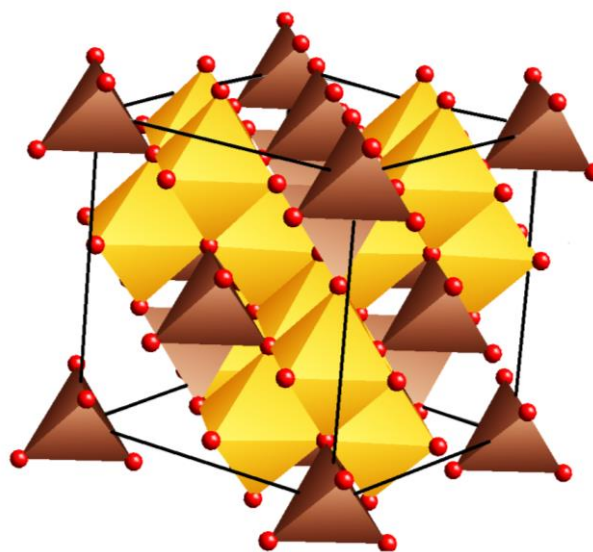


FIG 2.9 Representação da estrutura cristalina da ferrita de zinco

Com propriedades diferenciadas, esta ferrita se torna indispensável, tanto nas áreas tecnológicas, industriais, quanto nas áreas biomédicas, já que esta pode apresentar o comportamento superparamagnético mais facilmente a temperatura ambiente (ESMAEILI, A., HADAD N. A., 2015).

### 2.3.2 FERRITA DE MANGANÊS

A ferrita de manganês possui uma estrutura de espinélio normal onde os íons de Mn têm preferência em ocupar o sítio A e o Fe o sítio B quando em escala não nanométrica. Com a redução de tamanho esta passa a possuir uma estrutura de espinélio parcialmente invertido com os íons de Mn e Fe ocupando ambos os sítios.

Tanto os íons de Mn, quanto o Fe possuem metade do orbital 3d preenchido, o que acarreta um estado fundamental simples com spins 5/2 e momento orbital zero.

A ferrita de manganês é conhecida por sua baixa resistividade, principalmente quando comparada a ferrita de níquel e cobalto. Por suas características diferenciadas esta cerâmica é de grande importância na produção de componentes eletrônicos (KULDEEP et al, 2011, ZBIGNIEW, S., 2015, KAMBALE, R. C. et al. 2009.).

Esta ferrita torna-se difícil de ser obtida de forma pura pois em altas temperaturas de síntese o  $Mn^{2+}$  pode sofrer oxidação e assim se transformar em  $Mn^{3+}$ , o que conseqüentemente pode influenciar o íon de ferro, causando uma redução de  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$ . Estas mudanças nas valências dos íons interferem em sua ocupação na célula unitária como pode ser visto na FIG 2.10, que mostra a preferência de ocupação dos principais íons com valências 2+ e 3+ (O' HANDLEY, 2000 e IVANOVSKAYA et al., 2009).

A estrutura da ferrita de manganês pode ser vista na FIG 2.11, onde em rosa encontram-se os sítios A e em marrom os B, os átomos em vermelho representam os átomos de oxigênios.



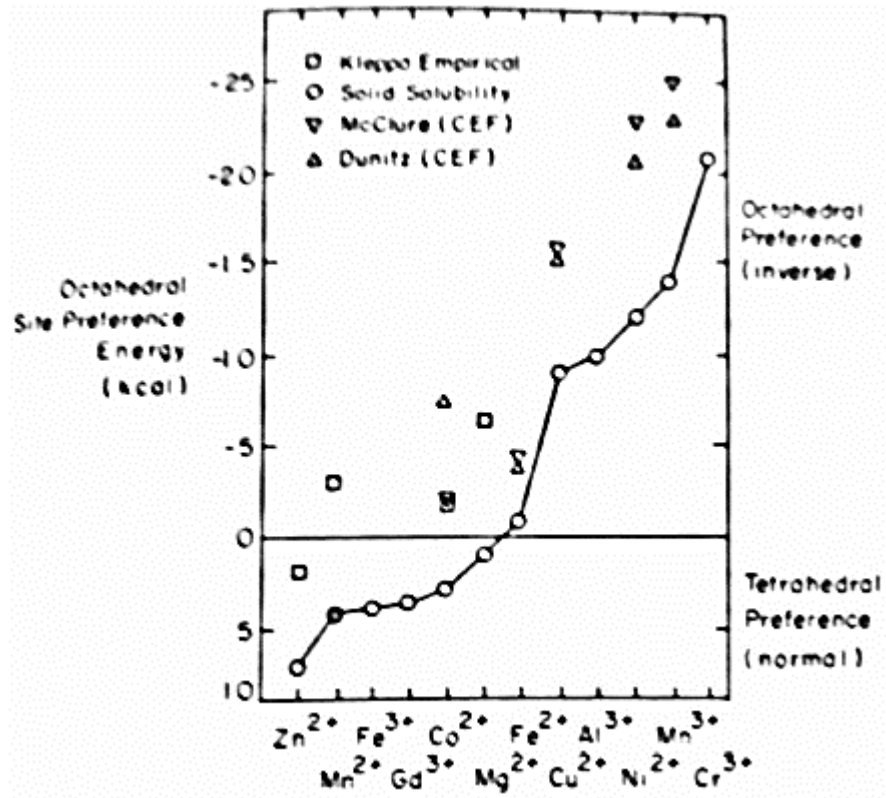


FIG 2.10 Preferência de ocupação dos principais íons com valência 2+ e 3+

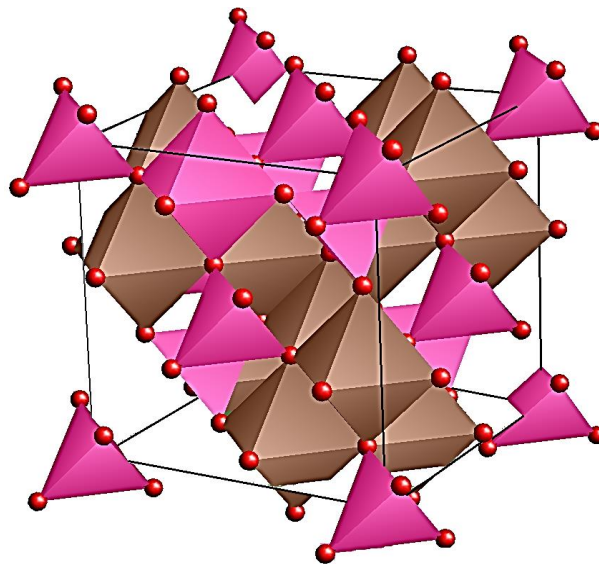
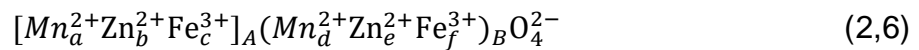


FIG 2.11 Representação da estrutura cristalina da ferrita de manganês

### 2.3.3 FERRITA MISTA DE MANGANÊS E ZINCO

As ferritas mistas de Mn-Zn, vêm sendo aplicadas em catálises com eficácia, porém, atualmente, este composto tem sido investigado para o transporte de medicamentos e magnetohipertermia devido principalmente as suas propriedades magnéticas.

Sua estrutura é extremamente complexa, pois tanto os íons de manganês quanto os de zinco possuem preferência pelo sítio A, podendo ocupar uma pequena fração dos sítios B, como descrito nos itens anteriores. A equação que descreve a ferrita mista de manganês e zinco é, portanto, a EQ. 2.6, onde a, b, c, d, e, f representam as frações de ocupação de cada íon no sítio correspondente.



A ferrita mista manganês-zinco possui um momento magnético líquido calculado de  $5\mu_B$ , onde  $\mu_B$  é magnéton de Bohr pois tanto o íon de manganês quanto o íon de ferro contribuem com momentos magnéticos iguais e o íon de zinco, por ser não magnético, não oferece contribuição.

Note que a inserção de zinco na ferrita de manganês gera um aumento da magnetização até 60% (vide FIG.2.12), o que pode ser entendido como uma mudança entre a interação dos sítios A e B. A magnetostricção também é afetada pela introdução de zinco, podendo se aproximar de zero contribuindo para o aumento da magnetização (CULLITY e GRAHAM, 2009, O' HANDLEY, 2000).

Esta ferrita possui um comportamento diferenciado quanto a constante de anisotropia como constatado por OHTA (1963) para a ferrita mista policristalina. Este observou que a constante de anisotropia ( $K_1$ ) possui uma inversão do sinal com o aumento da composição de zinco, como pode ser visto na FIG. 2.13.

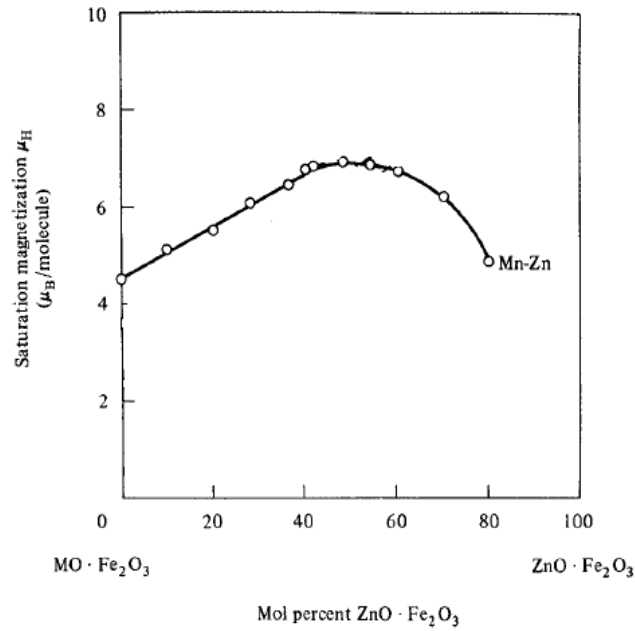


FIG. 2.12 Magnetização de saturação a 0 K da ferrita mista Mn-Zn.

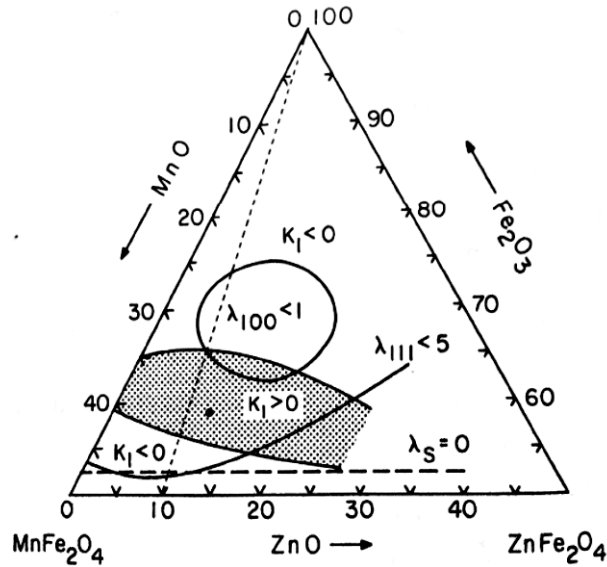


FIG. 2.13 Inversão do sinal da constante de anisotropia em função da concentração de zinco.

NAIK, P.P., R.B. TANGSALI, B. SONAYE e S. SUGUR (2015) estudaram transformações estruturais e magnéticas em nanopartículas  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  em virtude da indução de radiação gama. As amostras de ferrita com  $x = 1,0, 0,7, 0,5, 0,3$  e  $0,0$ , foram preparadas usando auto combustão. Estas foram caracterizadas por

DRX, MET, IR, VSM antes e após sofrer contato com a radiação gama com doses de (500 R, 1000 R, 2000 R e 10000 R). Foi estimada a distribuição catiônica antes e após irradiação. Foi observado uma mudança na distribuição catiônica proporcional a radiação gama, houve ainda o decréscimo no tamanho do parâmetro de rede e no tamanho de partícula.

IYER, R. , RUCHA DESAI AND R.V. UPADHYAY (2009) estudaram sínteses em baixa temperatura de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  e suas caracterizações, onde x vale 0,0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,6, 0,7 e 0,9. Foi utilizada a técnica de co-precipitação e as ferritas foram caracterizadas por DRX, VSM, IR, e TGA. Com este estudo foi possível observar que o zinco não ocupa apenas o sítio A, que há um decréscimo no tamanho da partícula e na magnetização com a inserção de zinco no sistema.

ARULMURUGAN R, JEYADEVAN B., VAIDYANATHAN G. e SENDHILNATHAN S., (2005) investigaram o efeito da substituição do zinco nas nanopartículas de Co-Zn e Mn-Zn, preparadas por co-precipitação. As amostras foram produzidas com uma variação de zinco de  $x = 0,1$  a  $0,5$ . As partículas menores que 12 nm foram usadas na preparação de ferrofluido. As propriedades foram analisadas por DRX, TEM, VSM, TGA e espectroscopia de absorção atômica. Foi possível estimar as frações dos íons de Mn, Co, Zn e Fe, e a temperatura de Curie, o coeficiente termomagnético e o percentual de água associada no sistema.

YIMIN XUAN, QIANG LI, GANG YANG (2007) estudaram a síntese e as propriedades de nanopartículas de ferritas manganês e zinco, por precipitação hidrotermal, com o uso de solução de sulfatos metálicos e amônia aquosa. As nanopartículas foram avaliadas por XRPD, TEM, TGA e VSM. Foi possível determinar, assim, a temperatura de Curie, a distribuição de tamanho das nanopartículas e a magnetização das mesmas.

MING MA, YU ZHANG, XIAOBO LI, DEGANG FU, HAIQIAN ZHANG, NING GU, (2003) estudaram a síntese e a caracterização de nanopartículas de ferrita Mn-Zn revestida com titânio. As nanopartículas de ferritas foram sintetizadas pelo método de gel de ácido e, após este processo, foram revestidas com óxido de titânio. As propriedades das nanopartículas com e sem revestimento foram investigadas por EDS-SEM, DRX, MET, VSM. Houve uma diminuição na magnetização de saturação das amostras revestidas quando comparadas com as não revestidas. Ainda, as amostras revestidas não mostraram comportamento superparamagnético.

BRUSENTSOVAA T. N., BRUSENTSOV N. A., KUZNETSOVA V. D., NIKIFOROV V.N. (2005), produziram nanopartículas de ferritas mistas Mn-Zn, com Gd, afim de reduzir a temperatura de Curie em fluidos magnéticos para hipertermia. As nanopartículas foram sintetizadas por co-precipitação. O estudo mostrou que a temperatura de Curie e as propriedades magnéticas são dependentes da composição e da distribuição catiônica.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 FABRICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS MISTAS Mn-Zn

Para a fabricação das amostras de ferritas mistas Mn-Zn dadas pela expressão  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  onde  $x$  varia de 0 a 1 em passos de 0,2, fez-se uso do método denominado sol/gel-combustão, desenvolvido por HUANG, TANG, WANG e CHEN (2006), que será descrito a seguir.

##### Etapas do método sol/gel-combustão

1º- Diluição dos nitratos de manganês,  $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ , zinco,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , e ferro  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , e do ácido cítrico,  $C_6H_8O_7$ , em água deionizada, em proporções estequiométricas, para a formação das soluções precursoras, que, combinadas, geram a solução final.

2º- Aquecimento da solução final a 80 °C, por aproximadamente 2h, para iniciar a formação do gel.

3º- Elevação da temperatura para 100 °C para concluir a formação do gel. Aumento da temperatura para 300 °C para iniciar a combustão.

4º- A combustão produz um pó que possui coloração que pode variar do marrom ao cinza escuro de acordo com a composição.

É necessário lembrar que as temperaturas relatadas acima dizem respeito às amostras desenvolvidas para este trabalho, pois as temperaturas descritas pelos autores do método são 60 °C, 80 °C e 200 °C nas etapas 2 e 3 respectivamente.

As imagens referentes às etapas descritas acima podem ser vistas nas FIGS 3.1 e 3.2. A FIG. 3.1 (a) mostra as soluções precursoras mencionadas na 1º etapa do processo. Da esquerda para a direita tem-se os nitratos de zinco, manganês, ferro e o ácido cítrico. Em (b) observa-se a solução final obtida a partir da mistura das soluções individuais dos nitratos mostrada em (a).

A FIG. 3.2 mostra em (a) o aquecimento da solução final descrita na 2ª etapa, (b) a formação do gel como relatado na 3ª etapa, (c) a queima do material referente as etapas 3 e 4 e em (d) o pó formada a partir da queima do material.



(a)



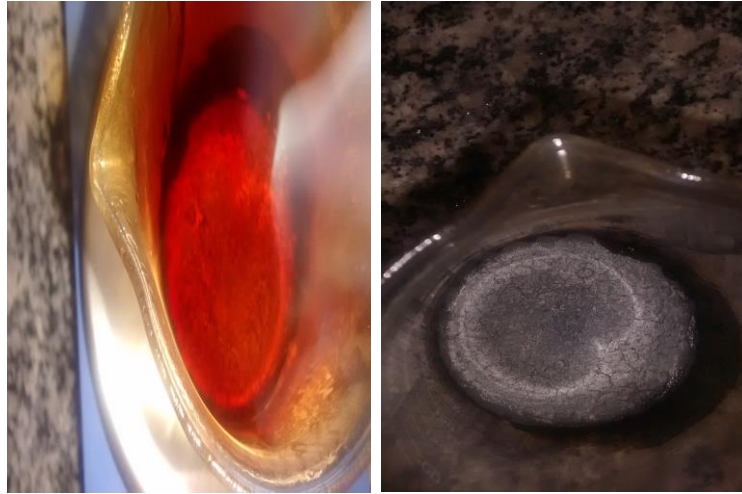
(b)

FIG. 3.1 Solução precursoras dos nitratos (a) e solução final (b)



(a)

(b)



(c)

(d)

A FIG 3.2 (a) solução final aquecida, (b) formação do gel, (c) queima do material (d) material final (pó).



## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

### 3.2.1 TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

A difração de raios X (DRX) é uma técnica na qual são gerados difratogramas a partir da interferência construtiva de feixes de raios X provenientes de uma amostra, possibilitando assim a identificação da estrutura cristalina do material, bem como o parâmetro de rede e o tamanho médio dos cristalitos.

No presente trabalho, foi utilizado o difratômetro XPERT PRO PANALYTICAL do laboratório de cristalografia e raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), trabalhando com radiação  $K_{\alpha 1}$  do cobre tendo como condições adotadas a variação de  $\theta$ - $2\theta$  acoplado (Bragg-Brentano), com tempo de coleta de 51 s e passo de 0,05.

Os difratogramas foram ajustados usando o software TOPAS-Academic versão 5.1, que utiliza o método de Rietveld, onde é possível comparar um modelo teórico aos resultados experimentais. Para o modelo teórico, foram empregadas as fichas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Com esse processo foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos e identificar a fase cristalográfica.

### 3.2.2 ANISOTROPIA MAGNETOCRISTALINA

O campo de anisotropia do sistema Mn-Zn foi estimado a partir dos espectros experimentais de ressonância magnética.

Para a obtenção destes espectros fez-se uso do espectrômetro de ressonância magnética eletrônica Varian, modelo E-12, do Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia, que operou nas seguintes condições:

- frequência de micro-ondas: 9,5 GHz
- frequência de modulação: 100 kHz

Com o auxílio de um programa na linguagem FORTRAN 77, foram simulados espectros de ressonância magnética e os parâmetros do programa foram ajustados para a melhor concordância possível com os espectros experimentais. Esse programa foi adaptado por GRISCOM (1984) para a ressonância ferromagnética e ferrimagnética, já que havia sido desenvolvido originalmente para a ressonância paramagnética por TAYLOR E BRAY (1970).

No programa é calculada a soma dos espectros de ressonância para todas as possíveis orientações de uma partícula do pó, sendo que os parâmetros utilizados são o fator  $g$  (fator de desdobramento espectroscópico), o campo de anisotropia e a largura de linha intrínseca. A simulação utiliza as condições de ressonância estabelecidas pela EQ. (3.1) para materiais magnéticos de simetria cúbica,

$$H(\theta, \phi) = \frac{h\nu}{g\beta} - H_a[1 - 5(\cos^2\theta \sin^2\theta + \sin^4\theta \sin^2\phi \cos^2\phi)] \quad (3.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de micro-ondas,  $\beta$  é o magnéton de Bohr e  $H_a$  é o campo de anisotropia. O campo de anisotropia é dado pela EQ. (3.2) onde  $K$  é a constante de anisotropia magnetocristalina e  $M_s$  é a magnetização de saturação.

$$H_a = \frac{2K}{4\pi M_s} \quad (3.2)$$

\*

### 3.2.3 DISTRIBUIÇÃO CATIONICA

A fração de ocupação dos íons de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos pode ser estimada a partir da espectroscopia Mössbauer.

Essa técnica consiste em expor uma amostra sólida que possui núcleos absorvedores a uma radiação gama emitida por uma fonte que possui núcleos excitados semelhantes aos da amostra (FUJITA, et. al, 1975 ).

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um equipamento desenvolvido no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), que utiliza uma fonte de  $RhCo^{57}$ .

Os espectros foram ajustados com o software RECOIL, usando os parâmetros deslocamento isomérico (ISO), desdobramento quadrupolar (QUA), largura de linha (WID) e área (ARE).

- DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

As pequenas diferenças de energias existente entre os núcleos emissor e absorvedor geram um deslocamento da energia na qual existe uma absorção ressonante, denominado como desdobramento isomérico, que acarreta um deslocamento no ponto denominado ponto mínimo do espectro mössbauer, como mostrado na FIG: 3.1 (OVCHINNIKOV, 2006).

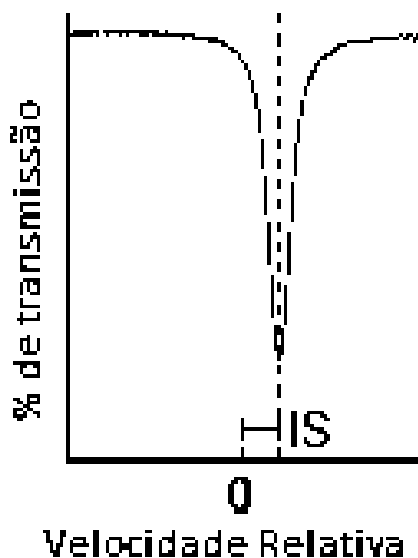


FIG 3.3 Deslocamento isomérico (ISO)

- DESDOBRAMENTO QUADRUPLAR

Para estados excitados com spin maior que  $\frac{1}{2}$ , existe uma distribuição de cargas é assimétrica, gerando assim um gradiente de campo elétrico que se relaciona com o momento de dipolo quadrupolar do núcleo acarretando um desdobramento do primeiro estado excitado, que pode ser total ou parcial, possuindo assim spin  $3/2$ . Este efeito gera separação do espectro em duas partes,

dando origem a um dubleto, como demonstrado na FIG. 3.4 (OVCHINNIKOV, 2006).

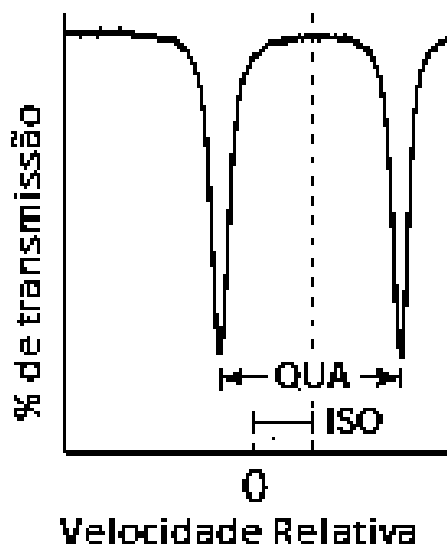


FIG 3.4 Desdobramento Quadrupolar (QUA)

Dentre todos os parâmetros supracitados, o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar são relativamente importantes para a identificação da valência do íon de ferro, sendo já estimado por literaturas anteriores. A FIG. 3.5 exibe a correlação entre ISO e QUA, para as valências de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (DARBY, D. et al 2006).

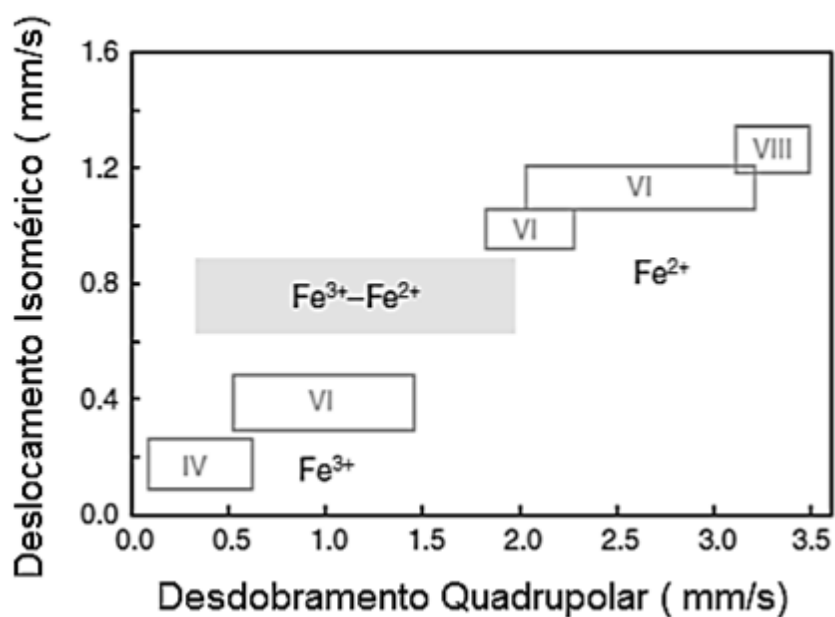


FIG 3.5 Correlação entre os parâmetros QUA e ISO

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DISTRIBUIÇÃO CATIONICA

As amostras de ferrita mista  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  onde  $0 \leq x \leq 1$  em intervalos de 0,2, foram submetidas a espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente, a fim de estudar a fração de ocupação dos íons de ferro nos sítios A e B com a variação de concentração de zinco. Estes espectros foram ajustados com o auxílio do software RECOIL, vide FIG. 4.1.

Para a ferrita de manganês pura ( $x = 0,0$ ), são observados dois sextetos que indicam que existem partículas no estado bloqueado, ferrimagnético e também três dubletos indicando que há partículas no estado desbloqueado ou superparamagnético, assim como os resultados obtidos por ZBIGNIEW, S. et al, (2015). Nas ferritas mistas ( $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ ) e na ferrita de zinco pura ( $x = 1,0$ ), nota-se que há três dubletos, logo, todas as partículas estão no estado desbloqueado (superparamagnético).

Para simular o espectro da ferrita de manganês pura ( $x = 0,0$ ) fez-se uso de cinco subespectros, sendo três dubletos e dois sextetos. A linha vermelha indica a simulação a partir da junção dos subespectros. As curvas em verde, rosa e azul indicam íons de ferro que ocupam o sítio B e a curva de cor laranja indica os íons de ferro que pertencem ao sítio A. É possível observar na TAB 4.1 os valores dos parâmetros ISO, QUA E  $B_{hf}$ , para esta amostra.

A comparação dos parâmetros obtidos através destes ajustes com a relação entre ISO e QUA, exposta na FIG 3.5, possibilita entender que primeiro dubleto corresponde ao  $Fe^{3+}$  e o segundo dubleto ao  $Fe^{2+}$  correspondente à linha rosa.

Para as amostras ( $x = 0,2, 0,4, 0,6$  e  $0,8$ ) os ajustes são compostos de três dubletos. Novamente, a linha vermelha indica a simulação a partir da junção dos subespectros. Os parâmetros correspondentes aos obtidos com as curvas em verde e rosa indicam a presença de íons de ferro,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ , respectivamente, que ocupam o sítio B, a curva cor azul indica sítio A.

Já para a ferrita de zinco pura ( $x = 1,0$ ), tem-se o ajuste com apenas dubletos onde a curva azul representa o sítio A, e a curva verde o sítio B. Os parâmetros ISO, QUA, WID, ÁREA E  $B_{hf}$ , obtidos com os ajustes dos espectros a temperatura

ambiente para as amostras citadas acima são mostrados na TAB. 4.1 e para melhor entendimento da valência do íon de ferro os valores do ISO e do QUA foram comparados com as regiões mostradas na FIG 3.5.

TAB. 4.1 Parâmetros dos espectros Mössbauer à temperatura ambiente para amostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Concentração de zinco (x)	Subespectro	Sítio	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	Bhf (T)	WIDE (mm/s)	Área (%)
0,0	Dubleto	A	0,36	4,41	-----	0,35	6
	Dubleto	B	1,31	3,61	-----	0,35	5
	Dubleto	B	0,36	0,80	-----	0,35	61
	Sexteto	B	-0,06	-0,37	42,54	0,35	14
	Sexteto	A	0,71	-----	42,36	0,35	14
0,2	Dubleto	B	0,37	0,73	-----	0,28	63
	Dubleto	B	1,20	2,21	-----	0,37	18
	Dubleto	A	0,37	1,24	-----	0,32	19
0,4	Dubleto	A	0,36	1,15	-----	0,25	25
	Dubleto	B	1,22	2,20	-----	0,30	28
	Dubleto	B	0,36	0,68	-----	0,25	47
0,6	Dubleto	B	0,35	0,60	-----	0,25	60
	Dubleto	B	1,24	2,05	-----	0,35	11
	Dubleto	A	0,36	1,13	-----	0,27	29
0,8	Dubleto	A	0,35	1,12	-----	0,25	28
	Dubleto	B	1,21	2,10	-----	0,22	5
	Dubleto	B	0,35	0,62	-----	0,25	67
1,0	Dubleto	A	0,36	0,94	-----	0,20	25
	Dubleto	B	0,36	0,91	-----	0,18	75

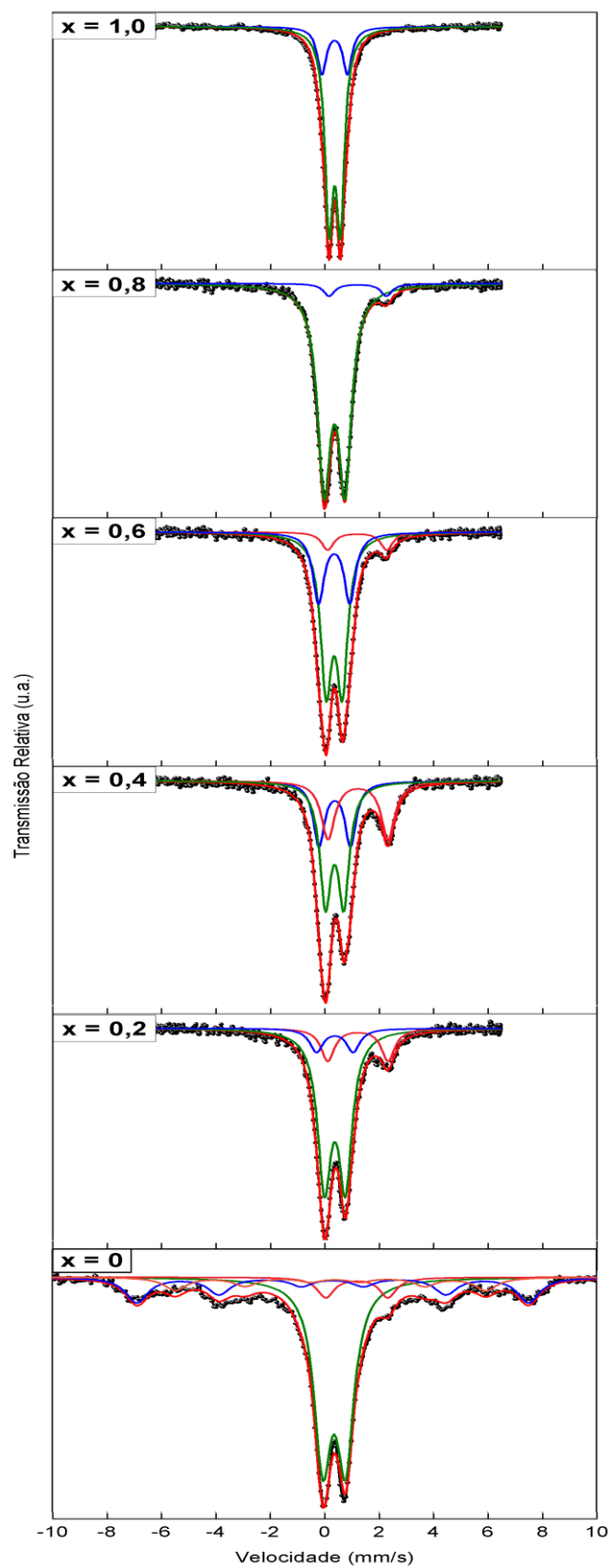


FIG. 4.1 Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para amostras de  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Com a finalidade de obter melhor qualidade nos ajustes e conseqüentemente na relação das áreas dos subspectros, as mostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  para  $x = 0,0, 0,2,0,6$  e  $1,0$ , foram submetidas a espectroscopia Mössbauer a baixa temperatura.

Os ajustes podem ser vistos na FIG. 4.2, onde, devido à existência de sextetos em todos os espectros verificam-se, que as partículas se encontram magneticamente bloqueadas para esta temperatura. Os valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes podem ser apreciados na TAB 4.2.

TAB. 4.2 Parâmetros dos espectros Mössbauer a baixa temperatura para amostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Concentração de zinco (x)	Subespectro	Sítio	ISO (mm/s)	QUA (mm/s)	Bhf (T)	WIDE (mm/s)	Área (%)
0,0	Sexteto	B	0,28	0,0	50,16	0,30	70
	Sexteto	A	0,25	-0,26	44,21	0,30	23
	Sexteto	B	1,3	2,02	17,61	0,30	7
0,2	Sexteto	B	0,32	-0,01	50,42	0,35	68
	Sexteto	A	0,30	-0,01	44,31	0,35	22
	Sexteto	B	1,44	2,12	15,60	0,35	10
0,6	Sexteto	B	0,31	-0,05	50,29	0,40	65
	Sexteto	A	0,30	-0,04	45,03	0,40	24
	Sexteto	B	0,47	1,58	15,75	0,45	11
1,0	Sexteto	A	0,31	-0,07	48,03	0,25	28
	Sexteto	B	0,30	0,0	50,78	0,28	72



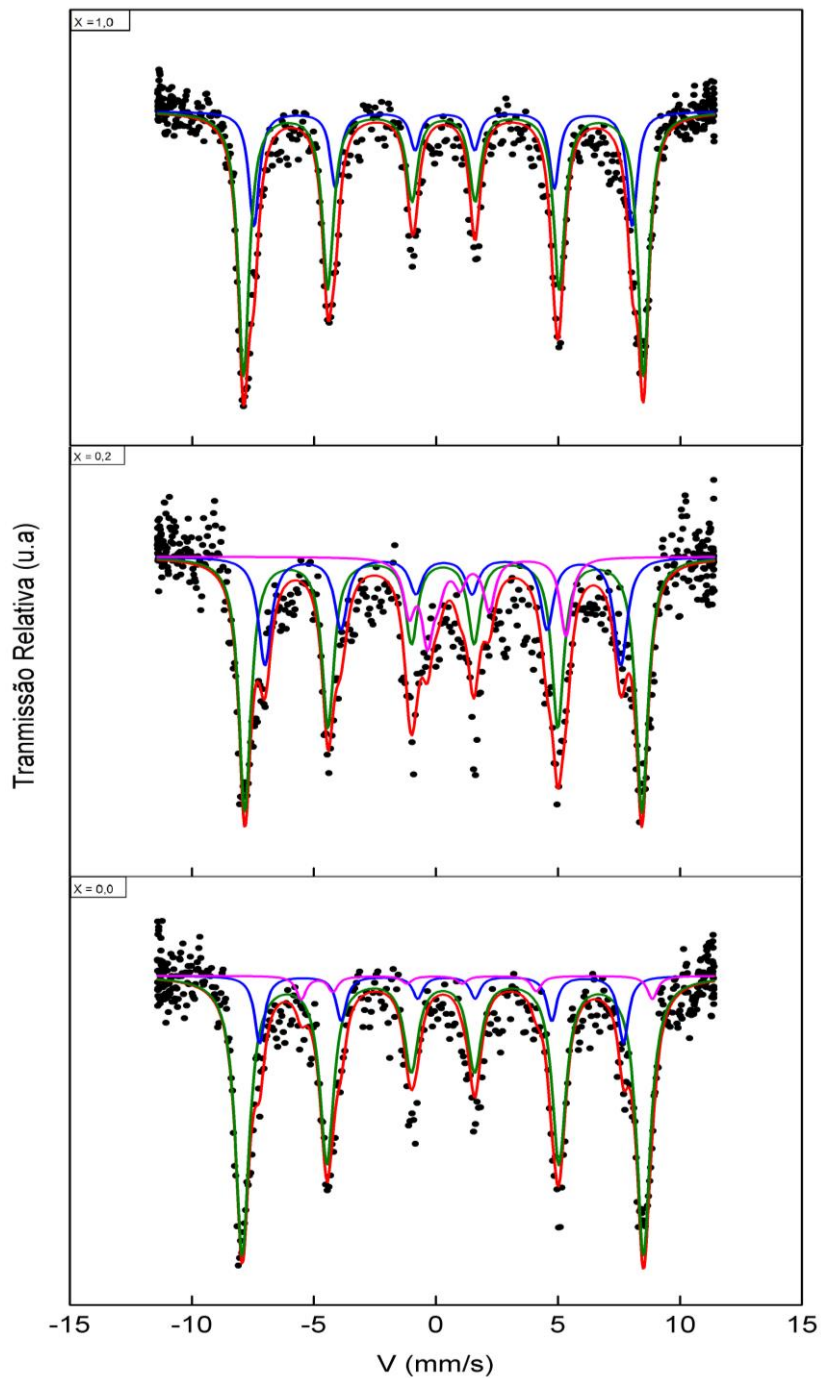


FIG. 4.2 Espectros Mössbauer a baixa temperatura para amostras de  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Na FIG 4.3 observa-se o comportamento do campo hiperfino do  $\text{Fe}^{3+}$  para ambos os sítios, em função da concentração de zinco, para os espectros medidos a baixa temperatura. É possível notar um comportamento constante do Bhf para o

sítio B, o mesmo não é observado para o sítio A, pois o campo sofre um pequeno aumento.

Na FIG. 4.4 a variação da fração de ocupação dos íons de ferro  $\text{Fe}^{3+}$  e  $(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ , nos sítios A e B respectivamente, para os espectros medidos a temperatura ambiente, pode ser apreciada. Nota - se que há aumento na ocupação de ferro no sítio A, a partir de  $x = 0,2$ . Já no sítio B observa-se que a fração de ocupação do íon de ferro diminui até  $x = 0,6$ . Fica evidente em ambas as curvas que há inversão na posição dos íons de ferro.

O comportamento observado na FIG. 4.3 e na FIG.4.4 difere do esperado, pois mesmo com introdução do íon de zinco que tem por preferência o sítio A, há um deslocamento do íon de ferro do sítio B para o sítio A, o que interfere aumentando ligeiramente o campo hiperfino no sítio A.

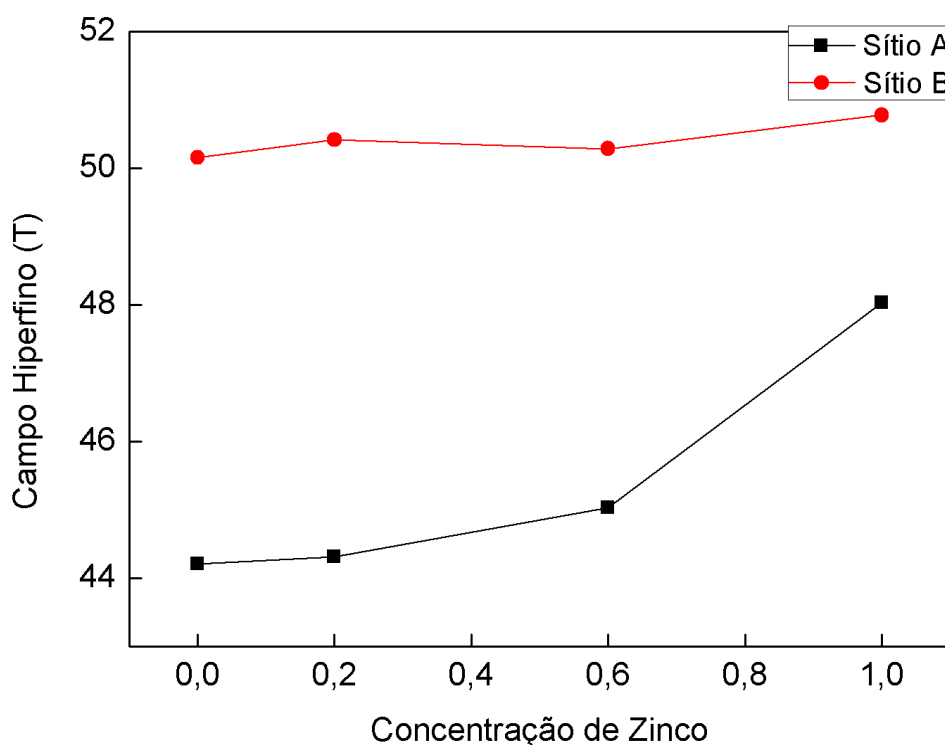


FIG 4.3 Campo hiperfino do  $\text{Fe}^{3+}$  em função da concentração de zinco para baixa temperatura nos sítios A e B

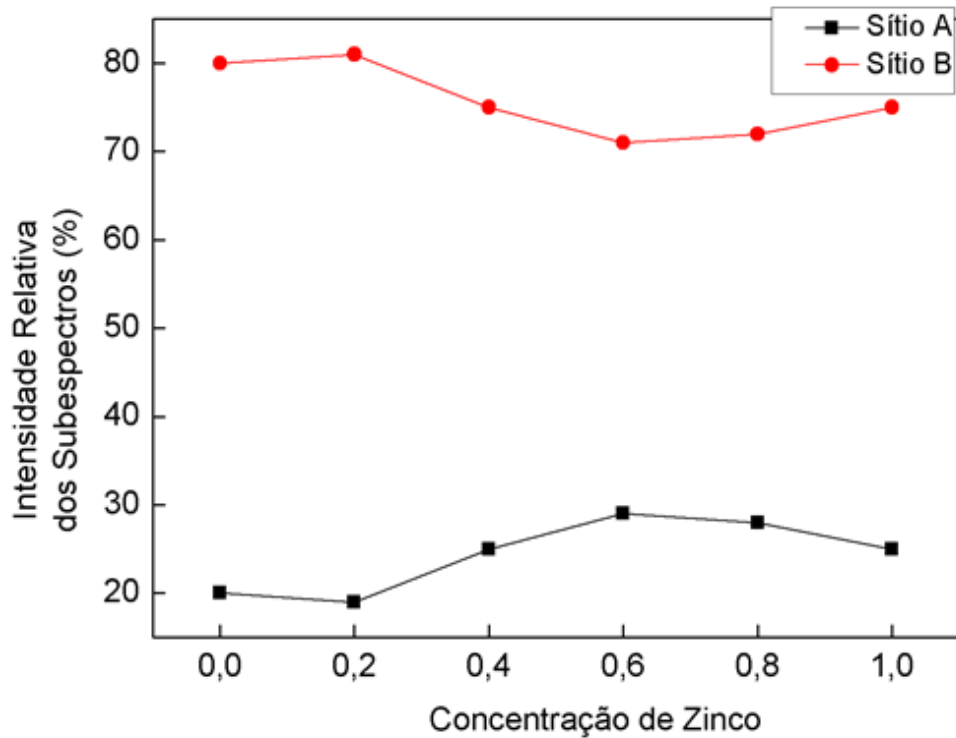


FIG. 4.4 Variação da fração de ocupação dos íons de ferro,  $\text{Fe}^{3+}$ , no sítio A e ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) no sítio B, à temperatura ambiente, em função da concentração de zinco.

A fração de ocupação dos íons de ferro nos sítios tetraédrico e octaédrico pode ser estimada a partir da relação das áreas dos subespectros à temperatura ambiente, considerando para a ocupação que o  $\text{Fe}^{2+}$ , tem preferência em ocupar o sítio B (O'HANDLEY, 2000). A distribuição catiônica preliminar para a ferrita mista de manganês e zinco pode ser vista na TAB. 4.3, onde  $z$  é a fração de ocupação do zinco e  $y$  a fração de ocupação do manganês que foram ambas determinadas posteriormente com o auxílio da difração de raios X.

TAB. 4.3 Distribuição catiônica preliminar das amostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , a partir dos ajustes dos espectros a temperatura ambiente

Concentração de zinco (x)	Sítio A	Sítio B
0,0	$Mn_y^{2+}Fe_{0,4}^{3+}$	$Mn_y^{2+}Fe_{1,5}^{3+}Fe_{0,1}^{2+}$
0,2	$Mn_y^{2+}Zn_z^{2+}Fe_{0,38}^{3+}$	$Mn_y^{2+}Zn_z^{2+}Fe_{1,26}^{3+}Fe_{0,36}^{2+}$
0,4	$Mn_y^{2+}Zn_z^{2+}Fe_{0,5}^{3+}$	$Mn_y^{2+}Zn_z^{2+}Fe_{0,94}^{3+}Fe_{0,56}^{2+}$
0,6	$Mn_y^{2+}Zn_z^{2+}Fe_{0,58}^{3+}$	$Mn_y^{2+}Zn_z^{2+}Fe_{1,20}^{3+}Fe_{0,22}^{2+}$
0,8	$Mn_y^{2+}Zn_z^{2+}Fe_{0,56}^{3+}$	$Mn_y^{2+}Zn_z^{2+}Fe_{1,34}^{3+}Fe_{0,1}^{2+}$
1,0	$Zn_z^{2+}Fe_{0,5}^{3+}$	$Zn_z^{2+}Fe_{1,5}^{3+}$

## 4.2 TAMANHO MÉDIO DOS CRISTALITOS

A FIG 4.5 mostra os difratogramas das amostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , onde os picos estão associados à fase ferrita, e estes encontram-se com os devidos planos associados.

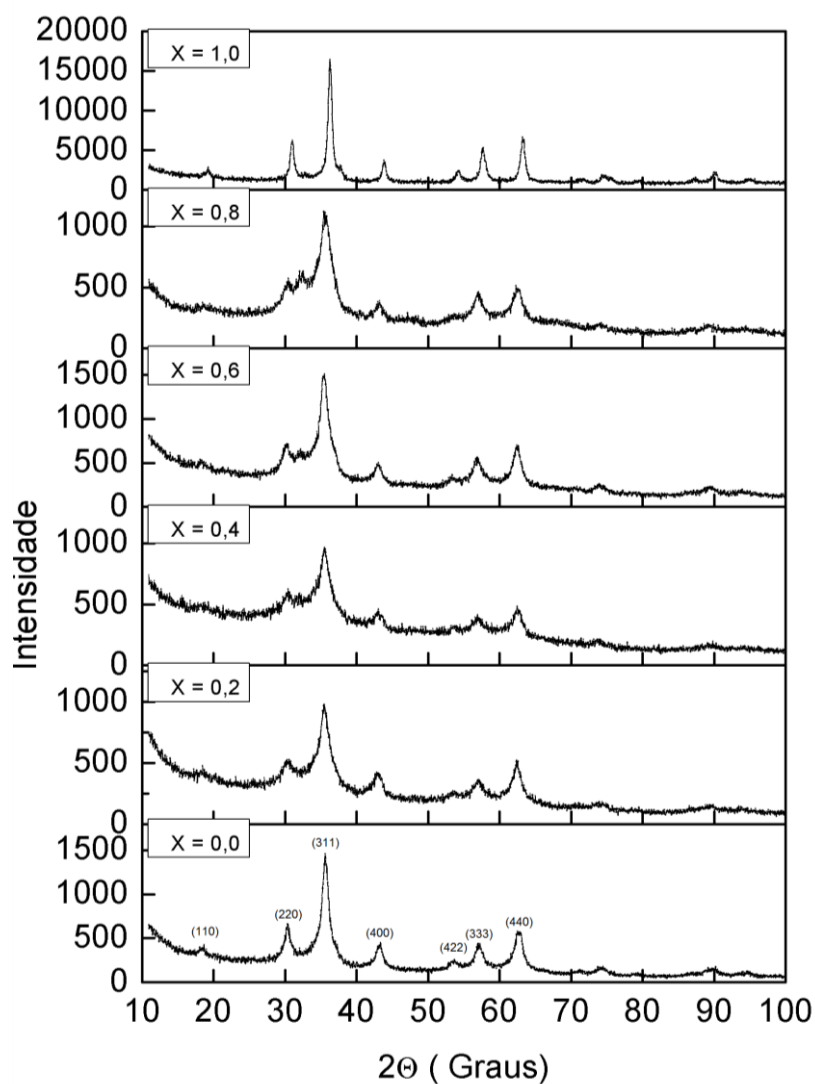


FIG 4.5 Difratogramas de amostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

As FIGS 4.6 a 4.11 mostram os difratogramas separadamente para cada variação de zinco. Os difratogramas foram ajustados com o auxílio do software TOPAS Academic V.5.1. A linha azul representa a curva experimental, a linha vermelha representa a curva simulada e a linha cinza mostra a diferença entre as curvas experimental e simulada.

A análise dos difratogramas supracitados foi possível a partir do uso da ficha ICSD – 28517 CIF, entretanto, as frações de ocupação referente a íon de ferro foram ajustadas segundo os valores encontrados com os ajustes dos espectros de Mössbauer, como relatado na seção 4.1, possibilitando assim um ajuste dos valores das demais frações de ocupação dos íons de Mn e Zn. Para tais cálculos foram respeitadas as preferências relatadas na literatura por ZBIGNIEW, S. et al, (2015) e YELENICH O. V., et. al., 2014, para a ocupação dos sítios A e B para esta ferrita mista.

A partir dos ajustes, então, pode-se confirmar a distribuição catiônica estimada, TAB 4.4, pois esta influencia diretamente na intensidade dos picos que interfere na qualidade do ajuste que é indicada pelos valores do GOF.

O Goodness of Fit (GOF) é uma medida da qualidade do ajuste, este é considerado satisfatório quando seu valor está entre 1,0 e 1,7. Quando  $GOF < 1,0$ , considera-se que os dados apresentam baixa qualidade, enquanto, para o  $GOF > 1,7$ , diz-se que os parâmetros utilizados são inadequados.

A TAB. 4.5 mostra os dados obtidos para o tamanho médio dos cristalitos ( $D$ ), a massa específica ( $d$ ), parâmetro de rede ( $a$ ), o Goodness of Fit (GOF), obtidos a partir dos ajustes dos difratogramas acima para a fase ferrita.

TAB. 4.4 Distribuição catiônica das amostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ,

Concentração de zinco (x)	Sítio A	Sítio B
0,0	$Mn_{0,6}^{2+}Fe_{0,4}^{3+}$	$Mn_{0,4}^{2+}Fe_{1,5}^{3+}Fe_{0,1}^{2+}$
0,2	$Mn_{0,57}^{2+}Zn_{0,05}^{2+}Fe_{0,38}^{3+}$	$Mn_{0,23}^{2+}Zn_{0,15}^{2+}Fe_{1,26}^{3+}Fe_{0,36}^{2+}$
0,4	$Mn_{0,35}^{2+}Zn_{0,15}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}$	$Mn_{0,25}^{2+}Zn_{0,25}^{2+}Fe_{0,94}^{3+}Fe_{0,56}^{2+}$
0,6	$Mn_{0,2}^{2+}Zn_{0,22}^{2+}Fe_{0,58}^{3+}$	$Mn_{0,2}^{2+}Zn_{0,38}^{2+}Fe_{1,20}^{3+}Fe_{0,22}^{2+}$
0,8	$Mn_{0,1}^{2+}Zn_{0,34}^{2+}Fe_{0,56}^{3+}$	$Mn_{0,1}^{2+}Zn_{0,46}^{2+}Fe_{1,34}^{3+}Fe_{0,1}^{2+}$
1,0	$Zn_{0,5}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}$	$Zn_{0,5}^{2+}Fe_{1,5}^{3+}$

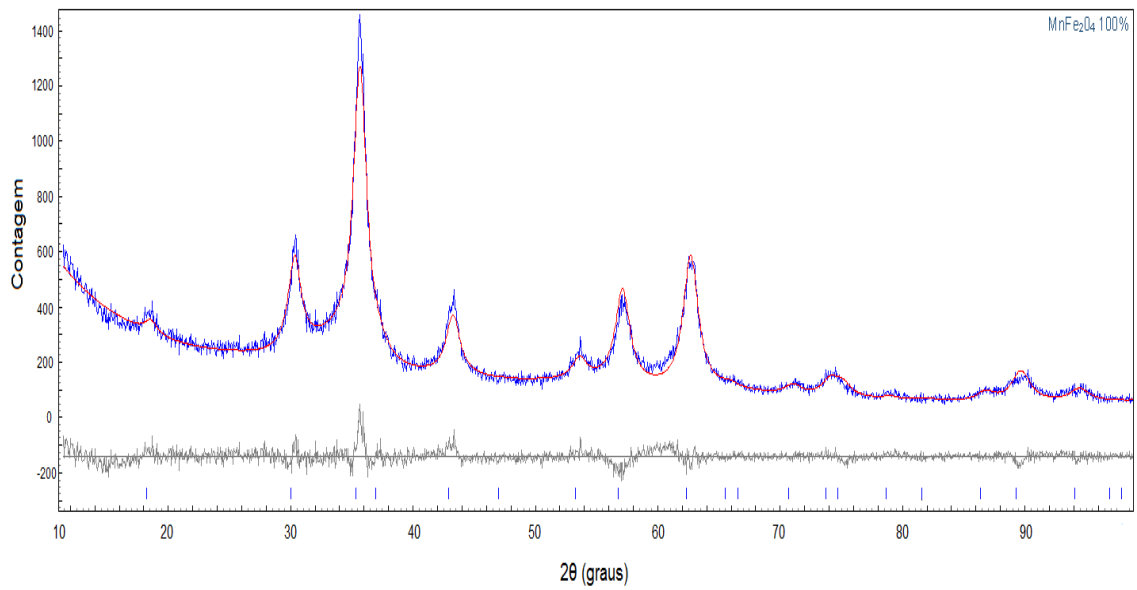


FIG. 4.6 Difratoograma de uma amostra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

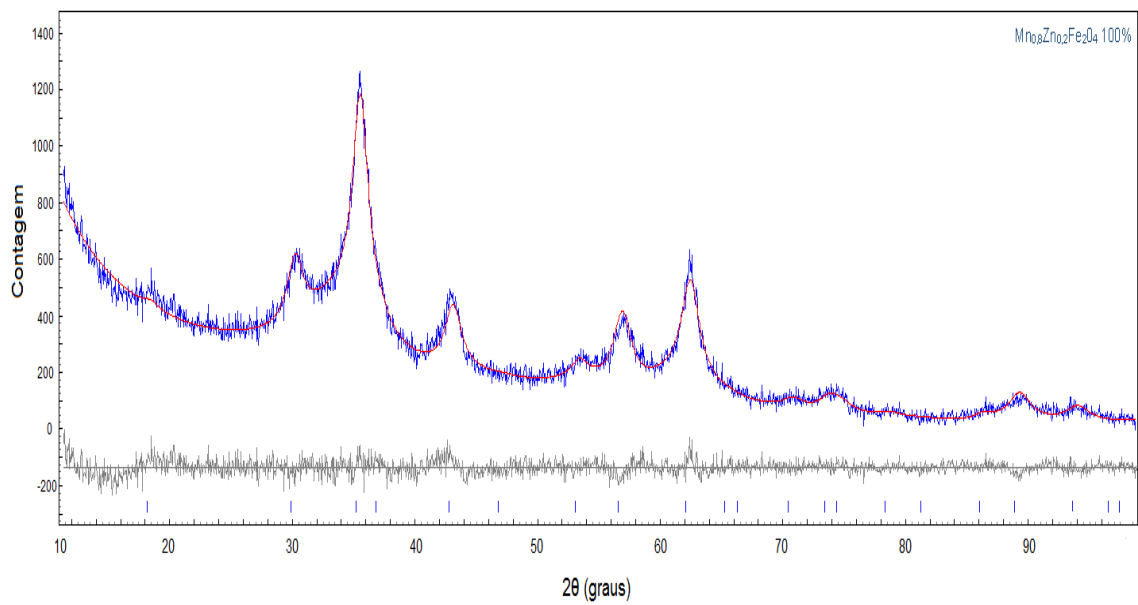


FIG. 4.7 Difratoograma de uma amostra de  $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

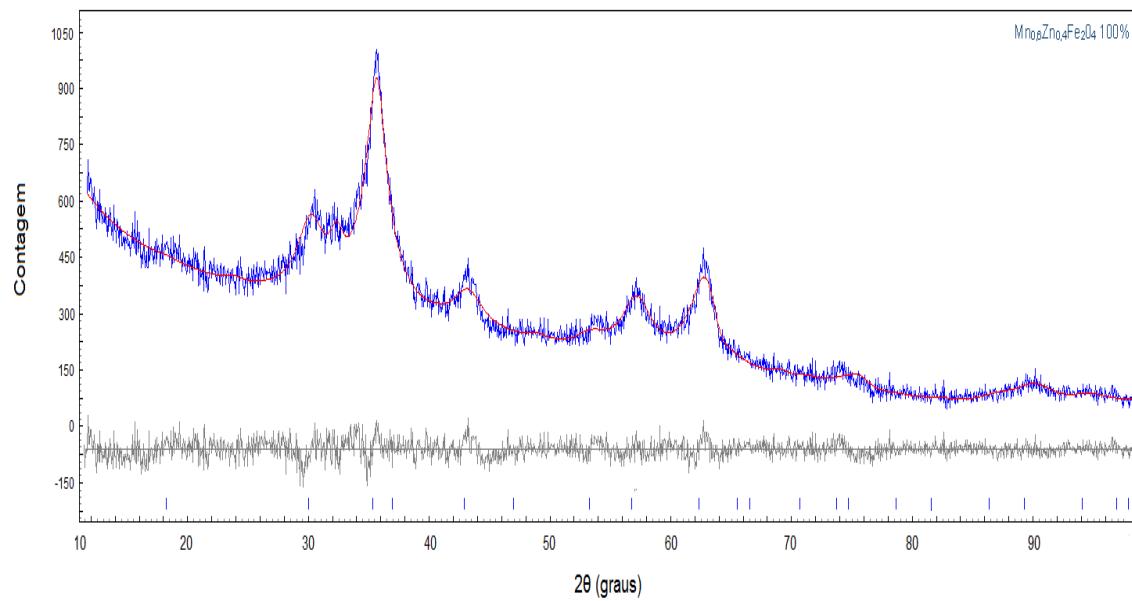


FIG. 4.8 Difratoograma de uma amostra de Mn<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

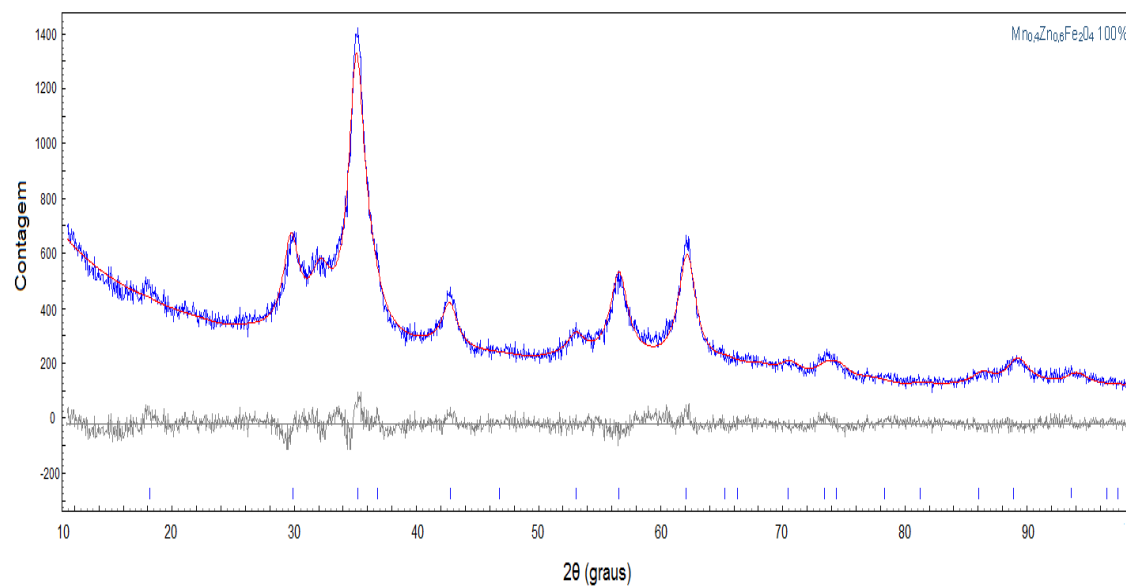


FIG. 4.9 Difratoograma de uma amostra de Mn<sub>0,4</sub>Zn<sub>0,6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



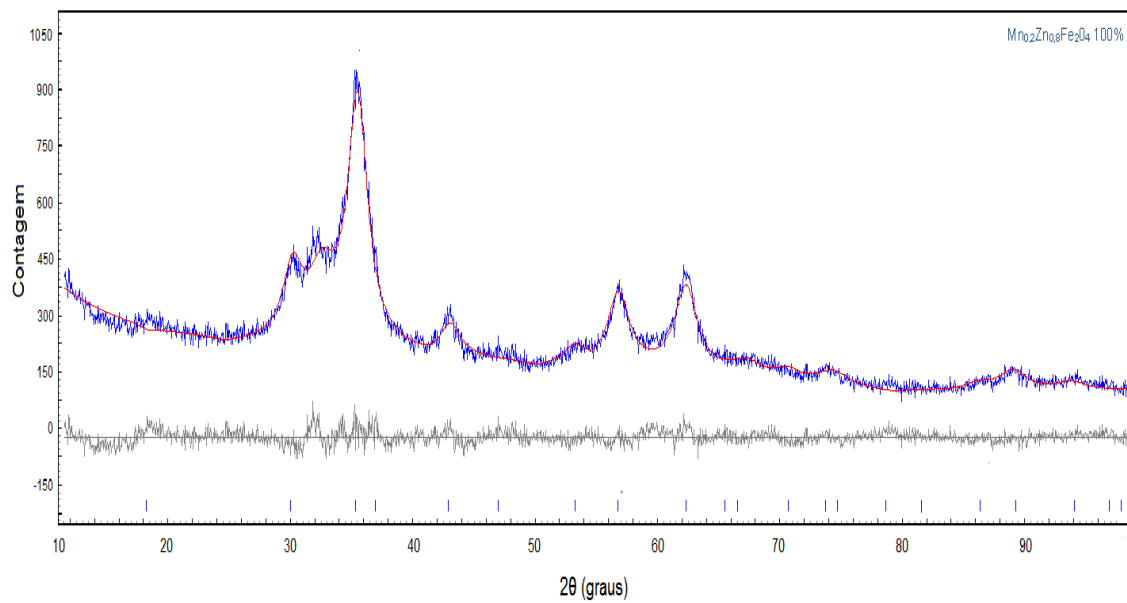


FIG. 4.10 Difratoograma de uma amostra de Mn<sub>0,2</sub>Zn<sub>0,8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

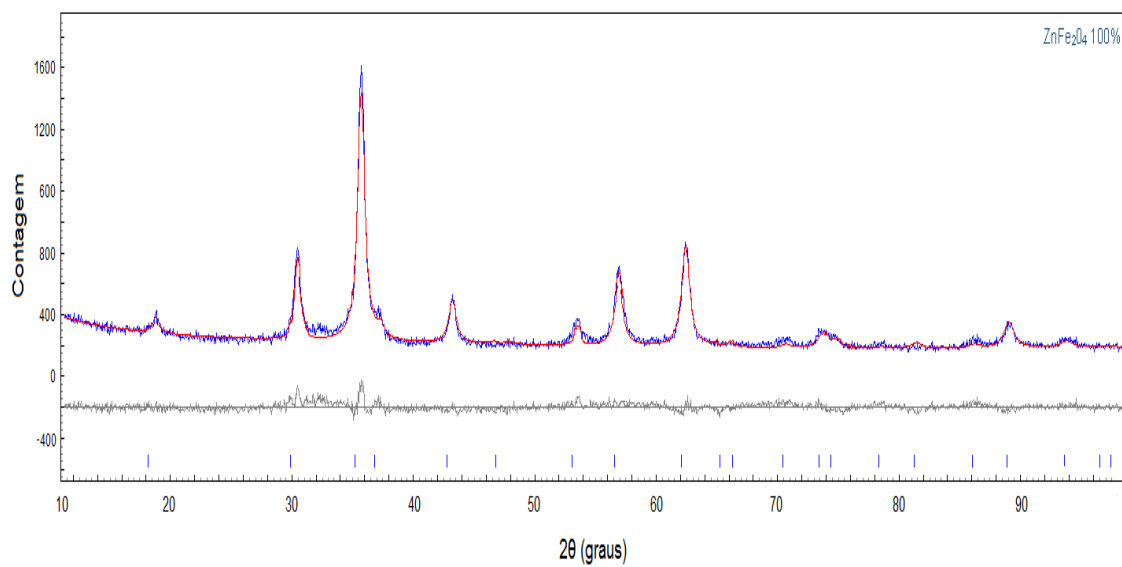


FIG. 4.11 Difratoograma de uma amostra de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A TAB. 4.5 Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas.

Concentração de zinco (x)	Fase formada	D (nm)	d (g/cm <sup>3</sup> )	a (Å)	GOF
0,0	Ferrita	7,20	5,12	a = 8,42	1,26
0,2	Ferrita	5,96	5,12	a = 8,45	1,56
0,4	Ferrita	3,36	5,27	a = 8,39	1,63
0,6	Ferrita	5,98	5,30	a = 8,40	1,35
0,8	Ferrita	4,60	5,22	a = 8,46	1,32
1,0	Ferrita	13,60	5,30	a = 8,44	1,35

As FIGs 4.12 e 4.13 mostram as frações dos íons de Fe<sup>3+</sup>, Mn, Zn e Fe<sup>2+</sup> nos sítios A e B em função do aumento da concentração de zinco. Analisando os gráficos é possível observar que a fração de manganês no sítio A diminui enquanto a fração de zinco no mesmo sítio aumenta, ambas com intensidades compatíveis. O íon de ferro no sítio A inicialmente sofre uma redução, porém posteriormente aumenta de forma abrupta, o que pode ser atribuído ao aumento fração de íons de zinco no sítio B, como pode ser visto na FIG 4.14, onde compara-se as frações de ocupação dos íons de zinco nos sítios A e B. Note que as frações presentes no sítio B são significativamente superiores às do sítio A.

A transição de íons de ferro do sítio B para o sítio A e o aumento da fração de zinco no sítio B constatada nas figuras supracitadas são compatíveis com o comportamento apresentado pelas nanopartículas de ferrita mista Mn-Zn estudadas por IYER, R., et al, (2009) e NAIK, P.P., et. al (2015).

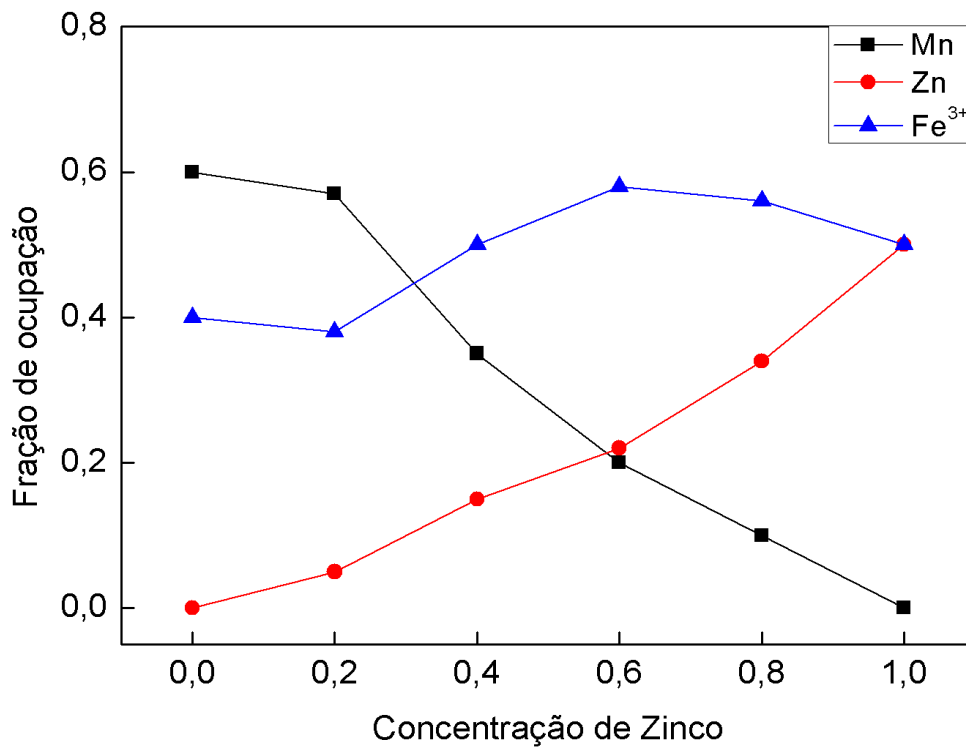


FIG. 4.12 Fração de Ocupação dos Íons de Fe<sup>3+</sup>, Mn, Zn no sítio A

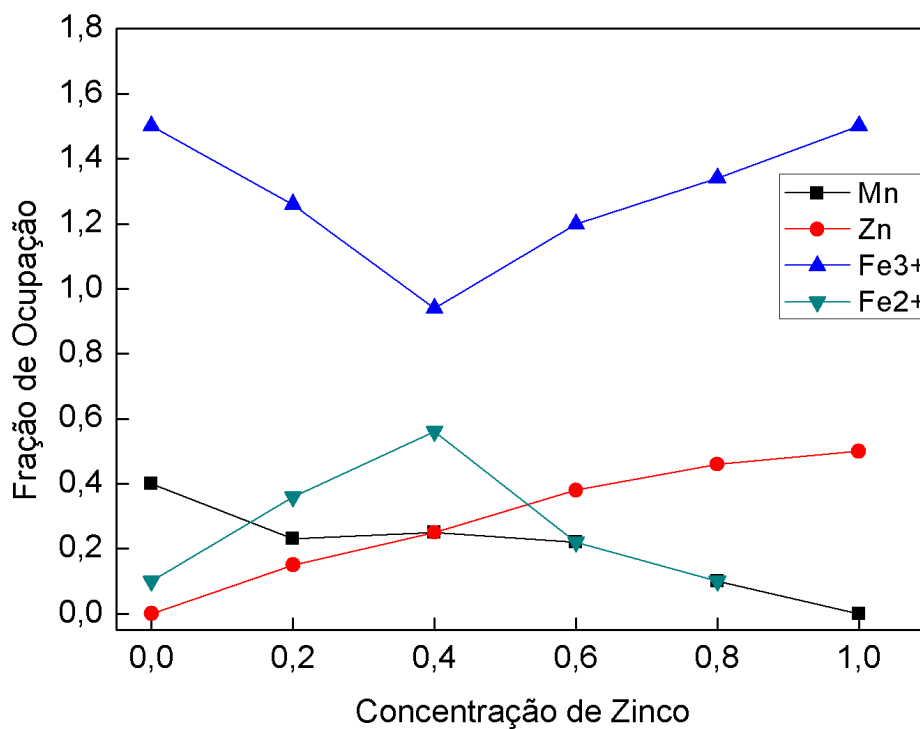


FIG. 4.13 Fração de Ocupação dos Íons de Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn, Zn no sítio B

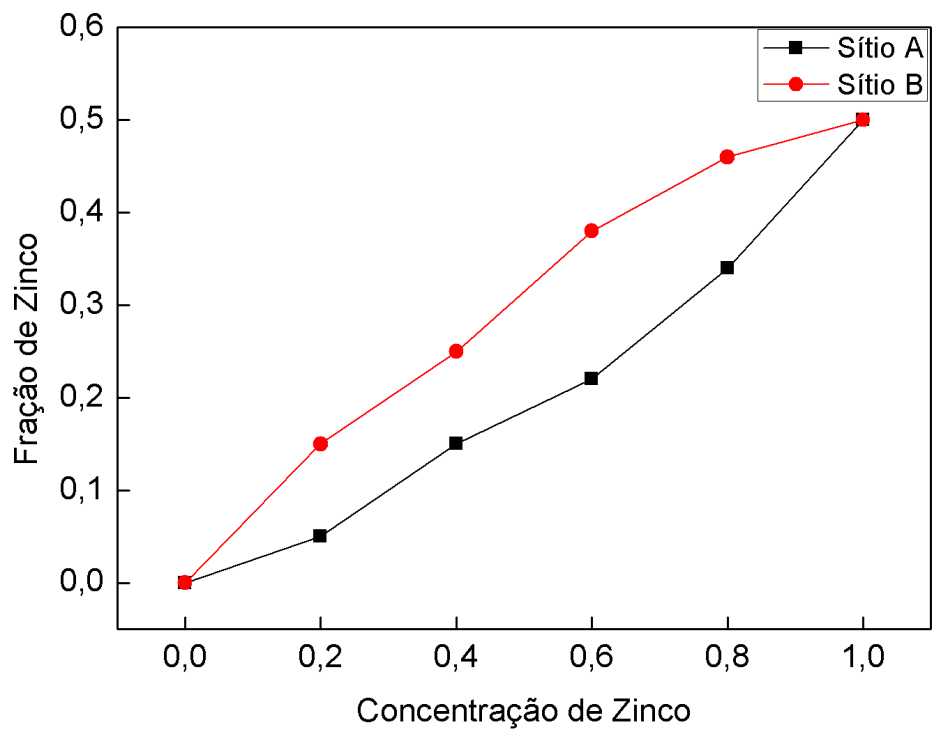


FIG. 4.14 Fração de Ocupação dos Íons de Zn nos sítios A e B

### 4.3 ANISOTROPIA MAGNÉTICA

#### 4.3.1 CAMPO DE ANISOTROPIA

As FIGS 4.15 a 4.20 ilustram os espectros experimentais de ressonância ferromagnética com suas respectivas simulações em linguagem FORTRAN 77; para as ferritas mistas, onde a linha preta corresponde ao espectro experimental e a linha vermelha ao espectro simulado. Os valores dos parâmetros utilizados para a simulação, fator  $g$ , campo de anisotropia magnética e largura de linha intrínseca, podem ser vistos na TAB.4.6.

TAB. 4.6 Valores dos parâmetros obtidos através da simulação dos espectros de ressonância das amostras de  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

<b>Concentração de zinco (x)</b>	<b>Fator <math>g</math></b>	<b>Campo de anisotropia (T)</b>	<b>Largura de linha intrínseca (T)</b>
<b>0,0</b>	2,10	+ 0,044	0,109
<b>0,2</b>	2,10	+ 0,082	0,183
<b>0,4</b>	2,10	- 0,082	0,141
<b>0,6</b>	2,10	- 0,059	0,098
<b>0,8</b>	2,10	- 0,061	0,100
<b>1,0</b>	2,10	- 0,015	0,039

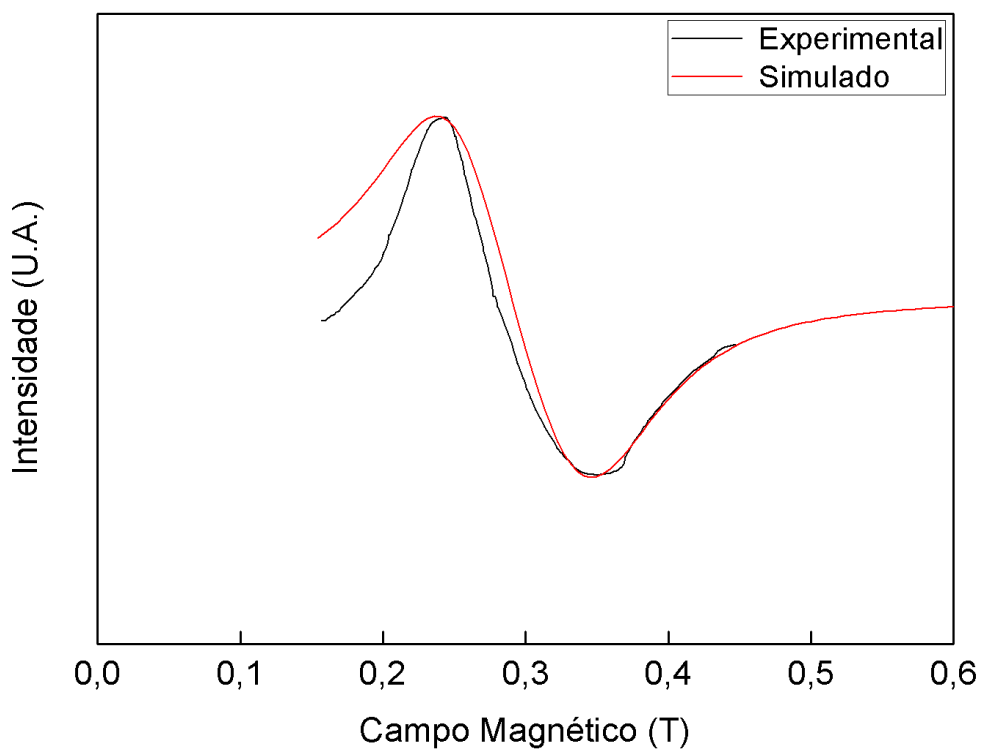


FIG. 4.15 Comparação entre os espectros experimental e simulado de uma amostra de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

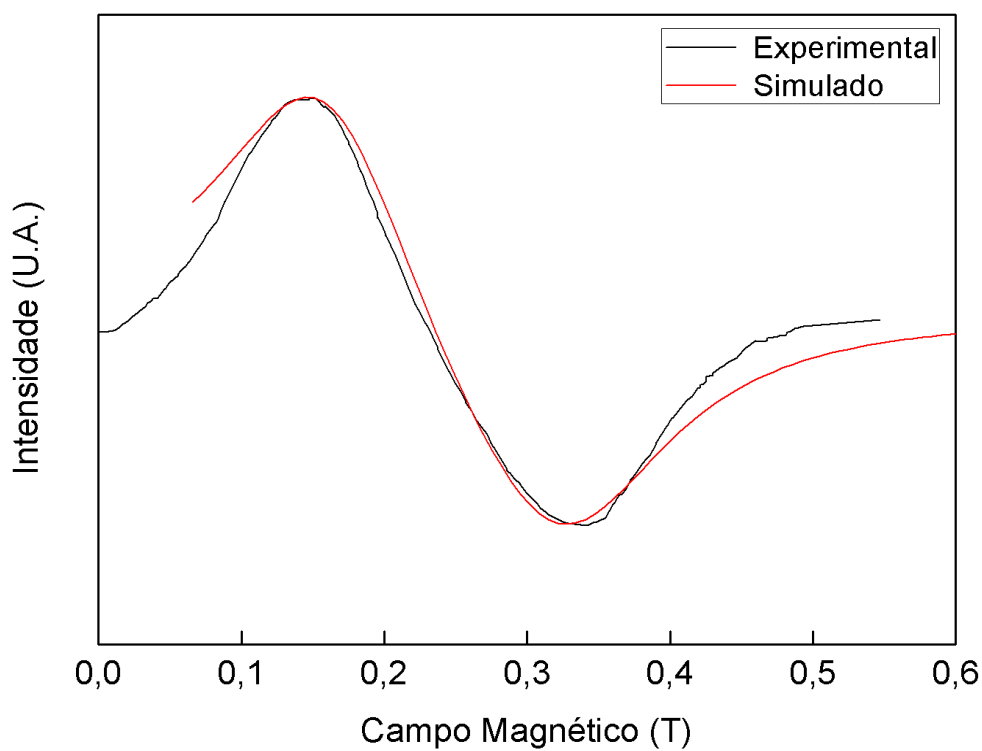


FIG. 4.16 Comparação entre os espectros experimental e simulado de uma amostra de  $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$

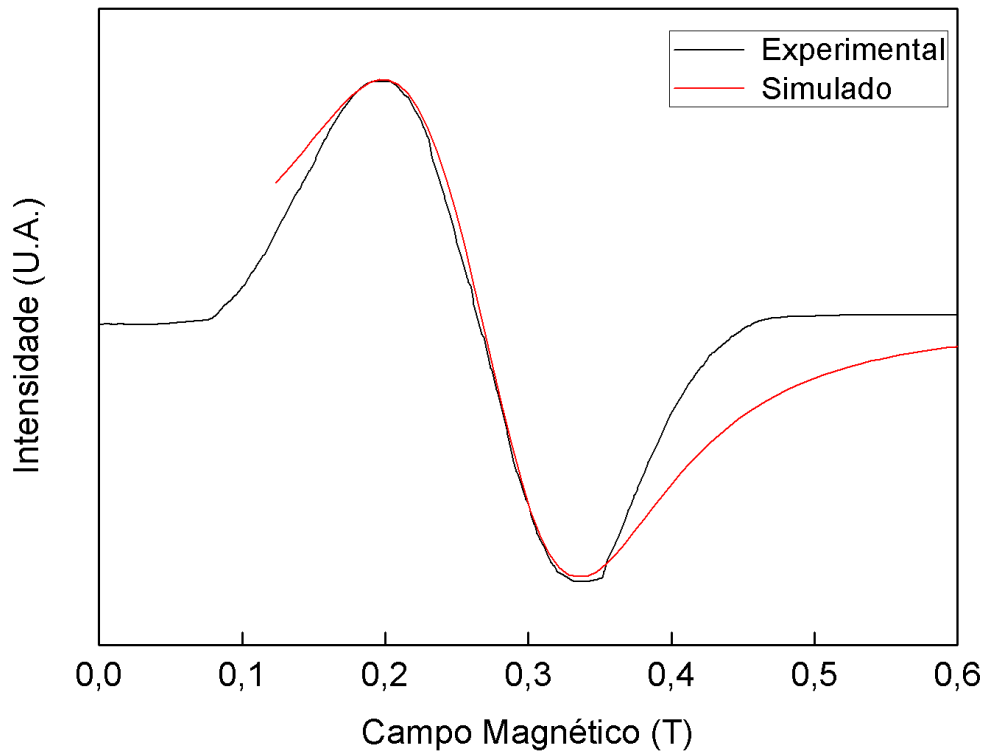


FIG. 4.17 Comparação entre os espectros experimental e simulado de uma amostra de  $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$

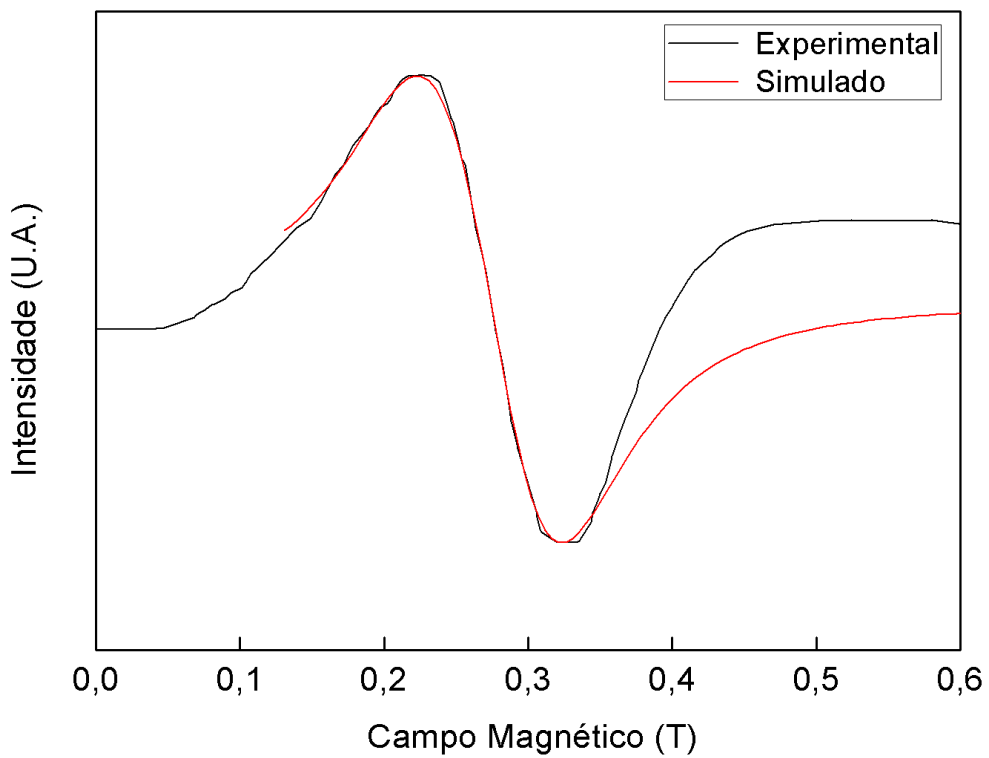


FIG. 4.18 Comparação entre os espectros experimental e simulado de uma amostra de  $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

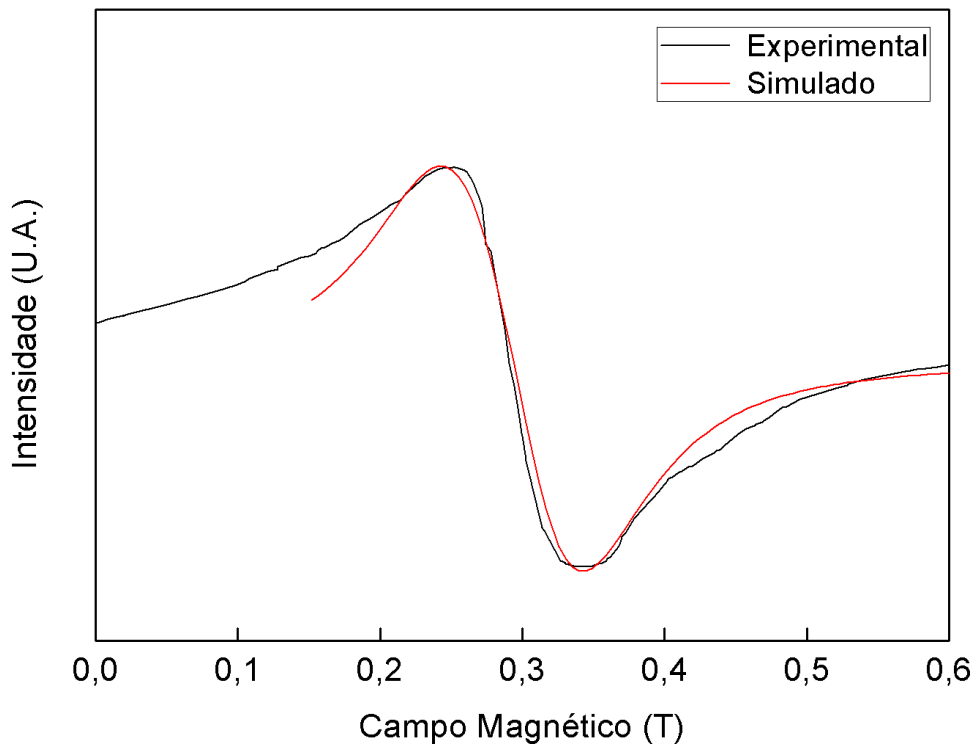


FIG. 4.19 Comparação entre os espectros experimental e simulado de uma amostra de  $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$

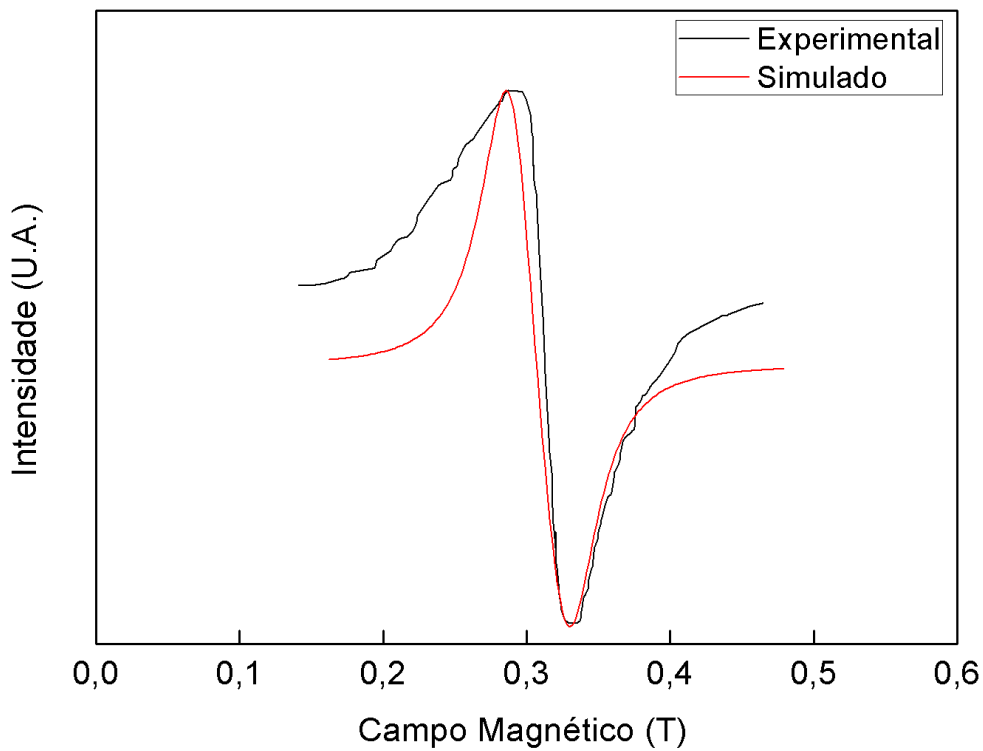


FIG. 4.20 Comparação entre os espectros experimental e simulado de uma amostra de  $ZnFe_2O_4$



A FIG. 4.21 mostra uma comparação entre a largura de linha pico-a-pico ( $\Delta H$ ) dos espectros experimentais das amostras das ferritas mistas produzidas neste trabalho com os valores de  $\Delta H$  para as ferritas mistas convencionais (não nanométricas) produzidas por YAGER et al (1951). É possível observar tanto para a ferrita nanométrica quanto para a convencional não nanométrica, um aumento do  $\Delta H$  em 0,2 de zinco, o que eleva a anisotropia magnetocristalina. Para a ferrita manométrica a partir de  $x = 0,2$  observa-se uma redução da largura pico –a – pico, evidenciando assim uma redução na anisotropia. O mesmo não pode ser verificado para as ferritas convencionais.

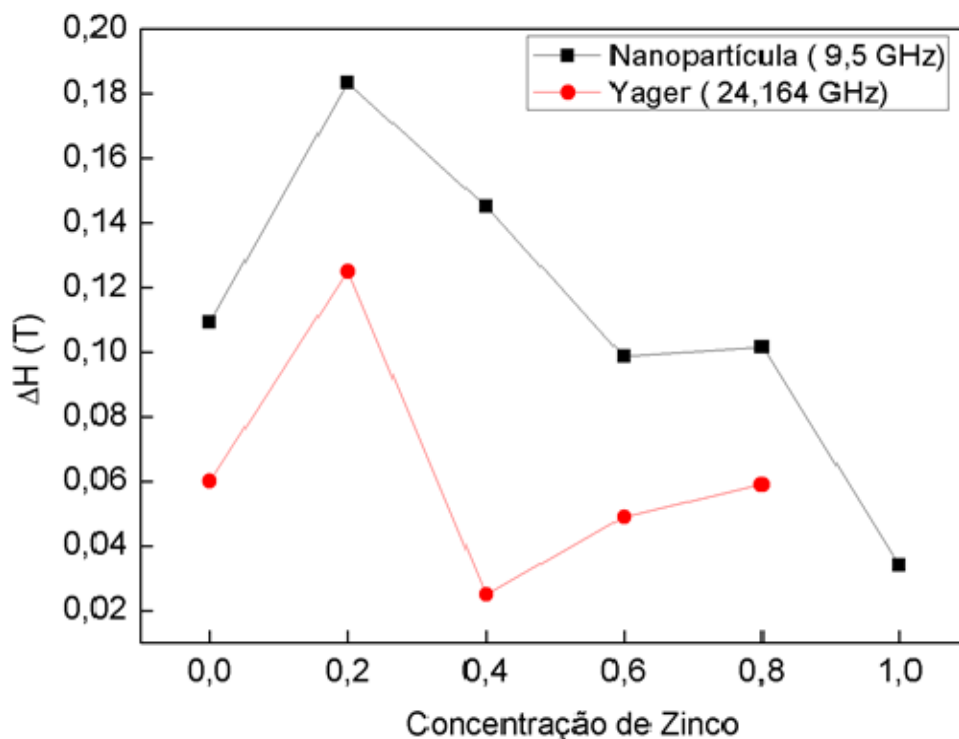


FIG. 4.21 Variação da largura pico-a-pico ( $\Delta H$ ) com a concentração de zinco, comparação entre a ferrita mista nanométrica (produzida neste trabalho) e a não nanométrica produzida por YAGER (1951)

A FIG. 4.22 mostra a variação do campo de anisotropia com a concentração de zinco, é possível observar que inicialmente o campo de anisotropia é positivo e aumenta com inserção de zinco, em  $x = 0,4$  existe uma inversão no sinal do campo de anisotropia e posteriormente uma redução no valor do campo de anisotropia o que pode ser atribuído ao íon de zinco, que é não magnético.

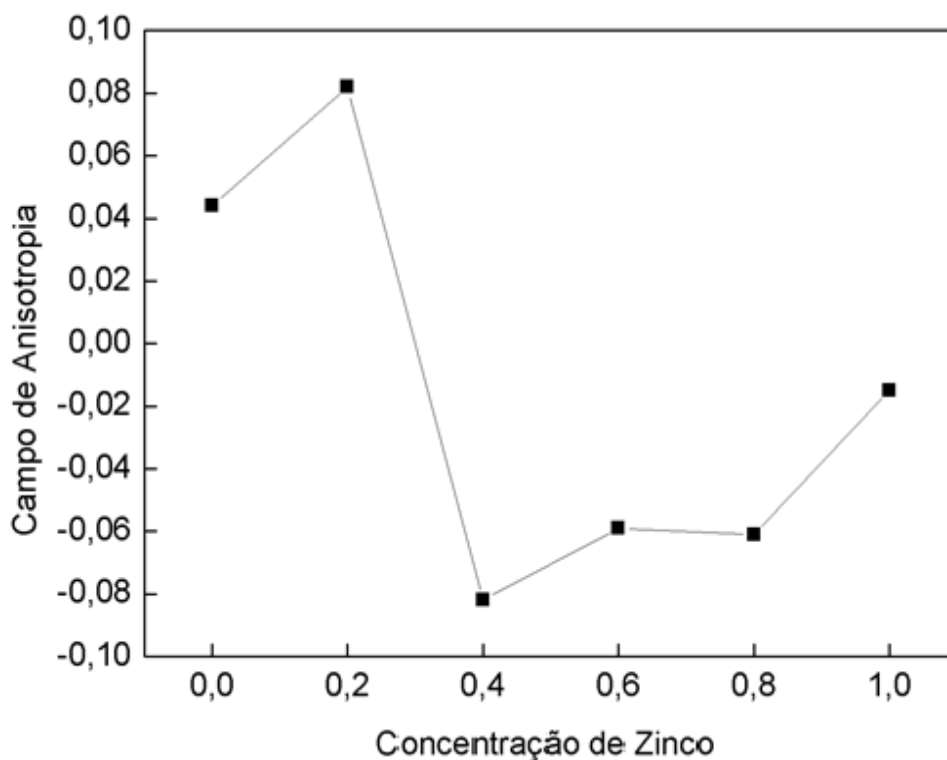


FIG. 4.22 Variação do campo de anisotropia com a concentração de zinco.

#### 4.3.2 CÁLCULO DA CONSTANTE DE ANISOTROPIA

A partir das distribuições catiônicas da TAB 4.3 é possível calcular o momento magnético líquido das amostras, como exemplificado na TAB 4.7 para a amostra de  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ . Segundo O'HANDLEY, 2000, o momento magnético do íon de  $Mn^{2+}$  é  $5\mu_B$ , do  $Fe^{3+}$  é  $5\mu_B$ , do  $Fe^{2+}$  é  $4\mu_B$  e o do  $Zn$  é  $0\mu_B$ .

TAB. 4.7 Cálculo do momento magnético líquido da amostra  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$

Sítio	A			B			
Distribuição	$Mn_{0,57}^{2+}, Zn_{0,05}^{2+}, Fe_{0,38}^{3+}$			$Mn_{0,23}^{2+}, Zn_{0,15}^{2+}, Fe_{1,26}^{3+}, Fe_{0,36}^{2+}$			
Magnétons de Bohr por íon	$0,57 \times 5\mu_B$ ( $2,85\mu_B$ )	$0,05 \times 0\mu_B$ ( $0\mu_B$ )	$0,38 \times 5\mu_B$ ( $1,9\mu_B$ )	$0,23 \times 5\mu_B$ ( $1,15\mu_B$ )	$0,15 \times 0\mu_B$ ( $0\mu_B$ )	$1,26 \times 5\mu_B$ ( $6,3\mu_B$ )	$0,36 \times 4\mu_B$ ( $1,44\mu_B$ )

<b>Soma dos Magnétons de Bohr nos sítios</b>	(-) 4,75 $\mu_B$ ↓	(+) 8,89 $\mu_B$ ↑
<b>Momento magnético líquido <math>\mu_B</math></b>	8,89 $\mu_B$ – 4,75 $\mu_B$ = 4,14 $\mu_B$	

A magnetização a 0 K foi calculada usando a EQ. 4.1. Esta mostra que a magnetização de saturação é diretamente proporcional ao momento magnético líquido e inversamente proporcional ao parâmetro de rede, calculado através da difração de raios X. Para tal cálculo foi considerado  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ .

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

Substituindo os valores de  $n_B$  obtidos através do cálculo exibido da TAB. 4.7, do parâmetro de rede “a” exibido na tabela 4.5 e o valor de  $\mu_B$ , tem-se.

$$M_{s(0,2)}(0 \text{ K}) = \frac{8(4,14)(9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2)}{(8,45 \times 10^{-10} \text{ m})^3} = 5,09 \times 10^5 \text{ A/m}$$

Segundo WIJN J.H. e SMIT J. (1959), a magnetização de saturação a 0 K para a ferrita de manganês é  $5,6 \times 10^5 \text{ A/m}$ , já para COEY J. M. (2009), a magnetização a 300K para esta ferrita é  $5,0 \times 10^5 \text{ A/m}$ , sendo ambos os valores para a ferrita convencional (não nanométrica). Com base nos valores relatados é possível afirmar que a magnetização para a ferrita de Mn a 300 K é 89 % da magnetização a 0 K.

A magnetização de saturação a 300 K com base no valor encontrado para a magnetização de saturação a 0 K, e na proporção entre as magnetizações relatadas acima é dada por:

$$M_{s(0,2)}(300 \text{ K}) = (5,09 \times 10^5 \text{ A/m}) (0,89) = 4,53 \times 10^5 \text{ A/m} \quad (4.2)$$

A TAB. 4.8 mostra os valores do momento magnético líquido e da magnetização de saturação a 0 K e 300 K, calculados para todas as amostras de ferrita mista Mn-Zn como o exemplificado acima.

TAB. 4.8 Valores do momento magnético líquido, da magnetização de saturação a 0 K e da magnetização de saturação 300 K.

Concentração de zinco (x)	Momento Magnético Líquido ( $\mu_B$ )	Magnetização de saturação a 0 K (A/m)	Magnetização de saturação a 300 K (A/m)
0,0	4,98	$6,09 \times 10^5$	$5,42 \times 10^5$
0,2	4,14	$5,09 \times 10^5$	$4,53 \times 10^5$
0,4	3,82	$4,79 \times 10^5$	$4,26 \times 10^5$
0,6	3,98	$4,98 \times 10^5$	$4,43 \times 10^5$
0,8	4,30	$5,25 \times 10^5$	$4,67 \times 10^5$
1,0	5,0	$6,15 \times 10^5$	$5,47 \times 10^5$

A FIG. 4.23 mostra a variação da magnetização de saturação a 0K e a 300 K em função da concentração de zinco. É possível observar que o comportamento da curva difere do gráfico apresentado na FIG 2.12, pois há uma redução abrupta na magnetização de saturação em  $x=0,2$  e  $0,4$ , o que pode ser atribuído a diferença existente na fração de ocupação dos íons de Mn, Zn, e  $Fe^{3+}$  dos dois casos e ainda a fração de  $Fe^{2+}$  presente nas amostras. O deslocamento dos íons de  $Fe^{3+}$  do sítio B para o sítio A com a inserção de zinco, já mencionado, também pode ser um fator de interferência e assim levar a um fortalecimento das interações entre os sítios A e B.

Já para as demais concentrações tem-se um aumento contínuo da magnetização de saturação que pode ser entendido como o enfraquecimento da interação entre os sítios AB.

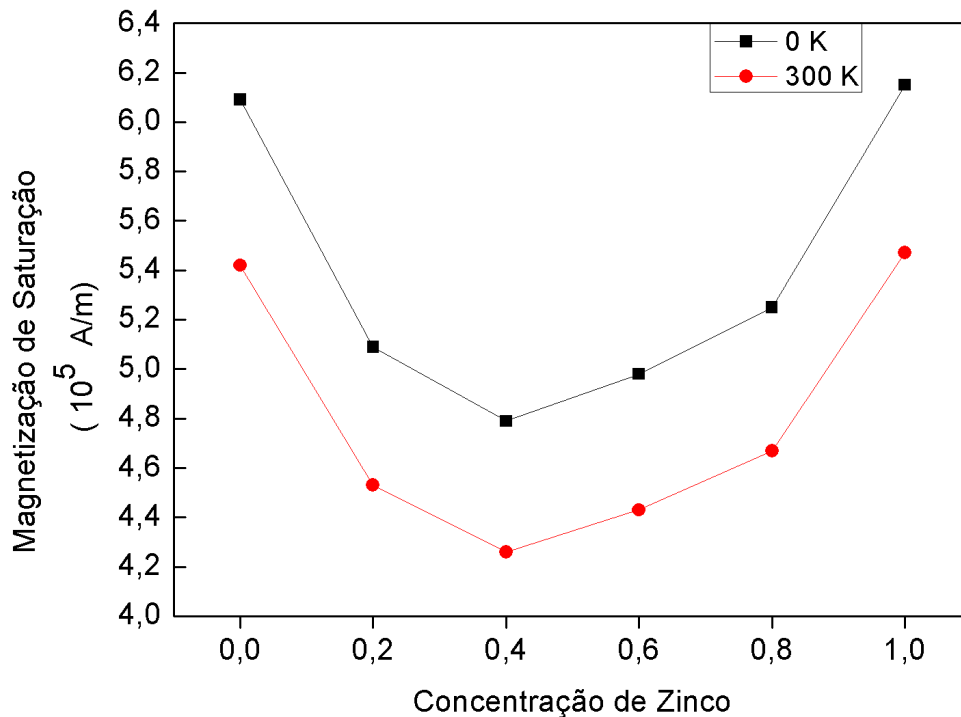


FIG 4.23 Magnetização de saturação a 0 K e 300 K em função da concentração de zinco

A magnetização de saturação em amostras nanométricas de ferrita pode sofrer uma variação, alguns fatores são responsáveis diretos por esta variação como por exemplo o processo de fabricação e a distribuição dos íons na estrutura. Segundo LEMINE, et. al (2011), a magnetização de saturação para nanopartículas de ferrita de zinco pode variar entre  $6,36 \times 10^4$  e  $4,66 \times 10^5$  A/m, logo o valor da magnetização de saturação para a ferrita de zinco encontrada neste trabalho torna-se aceitável pois este foi de  $5,47 \times 10^5$  A/m.

As constantes de anisotropia experimentais foram calculadas a partir da EQ. 3.2, como exemplificado para a amostra  $x = 0,2$ . Os valores calculados para as constantes de anisotropia experimentais aparecem na TAB. 4.9.

$$K = \frac{4\pi M_s H_a}{2}$$

$$K_{(0,2)}(300 \text{ K}) = \frac{4(3,1415)(4,53 \times 10^5)(0,082)}{2} = 2,33 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

TAB. 4.9 Constantes de anisotropia experimentais

Concentração de zinco (x)	Constante de anisotropia a 300 K (J/m <sup>3</sup> )
0,0	1,25x 10 <sup>5</sup>
0,2	2,33x 10 <sup>5</sup>
0,4	-2,19x 10 <sup>5</sup>
0,6	-1,64x 10 <sup>5</sup>
0,8	- 1,78 x 10 <sup>5</sup>
1,0	- 0,51x 10 <sup>5</sup>

#### 4.3.3 CÁLCULO DAS CONSTANTES DE ANISOTROPIA DOS ÍONS DE FERRO E MANGANÊS NOS SÍTIOS A E B

A constantes de anisotropia dos íons de manganês e ferro nos sítios A e B foram calculadas usando o método proposto por DE BIASI, R. S., CARDOSO, L.H.G, (2012). Nesse método, a anisotropia efetiva para cada concentração de zinco é expressa como uma combinação linear das anisotropias dos íons magnéticos (manganês e ferro, já que o íon de zinco não é magnético), nos sítios A e B,  $K_{Mn^{2+}}^A, K_{Fe^{3+}}^A, K_{Mn^{2+}}^B, K_{Fe^{3+}}^B, e K_{Fe^{2+}}^B$ .

Para solução deste sistema de equações é usado um programa de regressão múltipla denominado BER, desenvolvido por SAMOHYL, CORVALÃO E ROCHA (2003).

As EQS. 4.3 a 4.8 mostram o sistema de equação obtidas com o auxílio da distribuição catiônica da Tabela 4.3.

$$K_{0,0} = 0,6K_{Mn^{2+}}^A + 0,4K_{Fe^{3+}}^A + 0,4K_{Mn^{2+}}^B + 1,50K_{Fe^{3+}}^B + 0,1K_{Fe^{2+}}^B = 1,25 \times 10^5 \quad (4.3)$$

$$K_{0,2} = 0,57K_{Mn^{2+}}^A + 0,38K_{Fe^{3+}}^A + 0,23K_{Mn^{2+}}^B + 1,26K_{Fe^{3+}}^B + 0,36K_{Fe^{2+}}^B = 2,33 \times 10^5 \quad (4.4)$$

$$K_{0,4} = 0,35K_{Mn^{2+}}^A + 0,5K_{Fe^{3+}}^A + 0,25K_{Mn^{2+}}^B + 0,94K_{Fe^{3+}}^B + 0,56K_{Fe^{2+}}^B = -2,19 \times 10^5 \quad (4.5)$$

$$K_{0,6} = 0,2K_{Mn^{2+}}^A + 0,58K_{Fe^{3+}}^A + 0,2K_{Mn^{2+}}^B + 1,20K_{Fe^{3+}}^B + 0,22K_{Fe^{2+}}^B = -1,64 \times 10^5 \quad (4.6)$$

$$K_{0,8} = 0,1K_{Mn^{2+}}^A + 0,56K_{Fe^{3+}}^A + 0,1K_{Mn^{2+}}^B + 1,34K_{Fe^{3+}}^B + 0,1K_{Fe^{2+}}^B = -1,78 \times 10^5 \quad (4.7)$$

$$K_{1,0} = 0,5K_{Fe^{3+}}^A + 1,5K_{Fe^{3+}}^B = -0,51 \times 10^5 \quad (4.8)$$

Os valores das constantes de anisotropia obtidos usando o programa de regressão múltipla para resolver o sistema de equações acima, podem ser vistos abaixo:

$$K_{Mn^{2+}}^A = 1,37 \times 10^6 \text{ J/m}^3$$

$$K_{Fe^{3+}}^A = -1,33 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

$$K_{Mn^{2+}}^B = -1,49 \times 10^6 \text{ J/m}^3$$

$$K_{Fe^{3+}}^B = -0,93 \times 10^3 \text{ J/m}^3$$

$$K_{Fe^{2+}}^B = -4,49 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

Substituindo os valores das constantes de anisotropia acima nas EQS. 4.3 a 4.8, obtemos os valores das constantes de anisotropia teóricas como mostra a TAB. 4.10. Abaixo o cálculo encontra-se exemplificado para a ferrita pura de manganês.

$$K_{0,0} = 0,6K_{Mn^{2+}}^A + 0,4K_{Fe^{3+}}^A + 0,4K_{Mn^{2+}}^B + 1,50K_{Fe^{3+}}^B + 0,1K_{Fe^{2+}}^B$$

$$K_{0,0} = 0,6(1,37 \times 10^6) + 0,4(-1,33 \times 10^5) + 0,4(-1,49 \times 10^6) + 1,50(-0,93 \times 10^3) + 0,1(-4,49 \times 10^5)$$

$$K_{0,0} = 1,26 \times 10^5 \text{ J/m}^3$$

TAB. 4.10 Constantes de anisotropia teóricas

Concentração de Zinco (x)	Constante de anisotropia a 300 K (J/m <sup>3</sup> )
0,0	$1,26 \times 10^5$
0,2	$2,24 \times 10^5$
0,4	$-2,11 \times 10^5$
0,6	$-2,01 \times 10^5$
0,8	$-1,32 \times 10^5$
1,0	$-0,67 \times 10^5$

A FIG. 4.24 mostra a comparação entre os valores das constantes de anisotropia experimental e teórica em função da concentração de zinco. É possível observar que há uma inversão no sinal da constante de anisotropia em  $x = 0,4$  como também observado para por OHTA (1963), para a ferrita mista Mn-Zn não nanométrica, vide FIG 2.13.

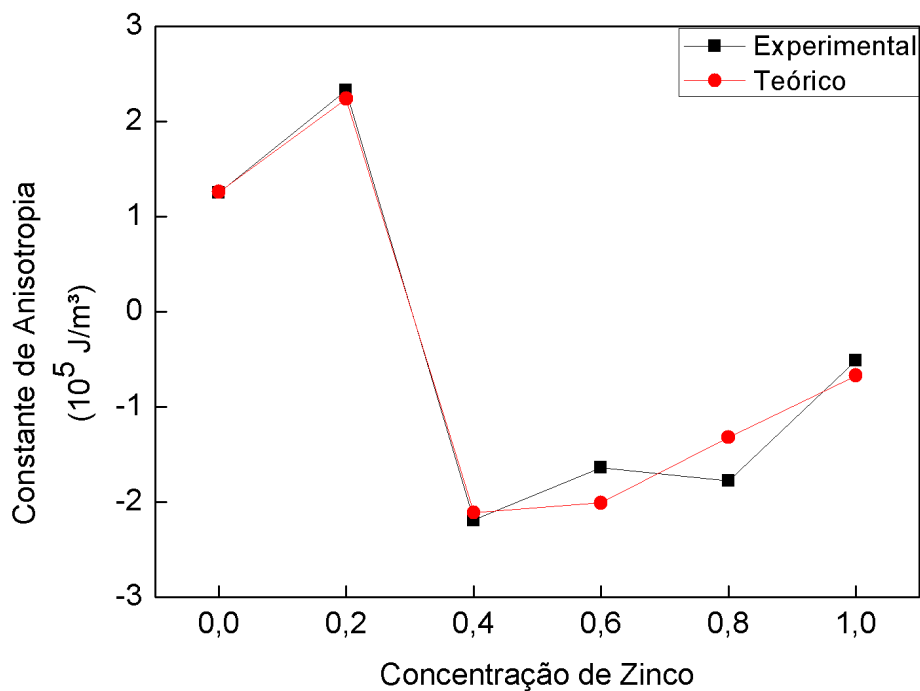


FIG. 4.24 Comparação entre os valores teóricos e experimentais das constantes de anisotropia em função da concentração de zinco



O valor estimado para a constante de anisotropia da ferrita de manganês pura neste trabalho difere do apresentado por O' HANDLEY (2000), onde  $K = - 3 \times 10^3$  J/m<sup>3</sup>, o que pode ser entendido como um fator referente a escala nanométrica, pois os valor de referência advindo da literatura é para a ferrita não nanométrica.

## 5 CONCLUSÃO

Nanopartículas de ferrita  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , onde  $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$  foram produzidas pelo método sol-gel/combustão com a utilização de nitratos de manganês, zinco e ferro. As amostras foram a caracterizadas como fabricadas.

As frações dos íons de ferro  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  na estrutura foram determinadas por espectroscopia Mössbauer e foi possível observar a formação do composto desejado em todas as amostras. A distribuição catiônica final das ferritas foi determinada por difração de raios X e os resultados mostraram com o aumento da concentração de zinco os íons de zinco tendem a ocupar o sítio B gerando uma migração dos íons de ferro do sítio B para o sítio A.

Ainda através da difração de raios X confirmou-se a formação da fase desejada em forma pura em todas as amostras. Foi possível observar que todas as amostras possuem tamanho médio de cristalito dentro das dimensões nanométricas, pois estes valores variaram de 3,36 nm a 13,60 nm.

As medidas de ressonância magnética mostraram que a anisotropia magnética é máxima para uma fração de 0,2 de zinco.

Foi possível observar que a magnetização de saturação sofreu uma redução abrupta até  $x = 0,4$ , o que pôde ser entendido como a interferência da fração de ocupação dos íons de Mn, Zn, e  $Fe^{3+}$   $Fe^{2+}$ . Outro fator a ser considerado é a transição sofrida pelos íons de  $Fe^{3+}$  do sítio B para o sítio A com o aumento da fração de zinco. Após  $x = 0,4$  nota-se um aumento da magnetização de saturação com a fração de zinco, o que se entende como enfraquecimento da interação AB.

As constantes de anisotropia individuais dos íons magnéticos de manganês e ferro nos sítios tetraédricos e octaédrico foram calculadas, logo foi possível observar que a constante de anisotropia para a ferrita de manganês é positiva o que difere da literatura, podendo ser entendido como um fator relacionado à escala nanométrica. O comportamento de transição de sinal observado para as constantes da ferrita mista está coerente com o observado por outros pesquisadores.

## **6 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS**

A fim de continuar este trabalho, pode ser feita a introdução de outros íons divalentes como Ni que possui preferência inversa ao Mn, a fim de estimar a fração de ocupação dos íons e as transições relacionadas ao íon de ferro, bem como a influência deste na magnetização e na anisotropia deste material.

Outra sugestão é investigar mais profundamente a relação entre tamanho de partícula, distribuição do tamanho de partícula e as propriedades magnéticas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALIAHMAD, M., NOORI, M., HATEFI KARGAN, N. and SARGAZI, M., Synthesis of Nickel Ferrite Nanoparticles by Co-Precipitation Chemical Method, **International Journal of Physical Sciences**, v. 8, p. 854-858, 16 May, 2013.
- ARULMURUGAN, R., JEYADEVAN, B., VAIDYANATHAN, G., SENDHILNATHAN S., Effect Of Zinc Substitution On Co–Zn And Mn–Zn Ferrite Nanoparticles Prepared By Co-Precipitation, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Volume 288, p 470–477, 2005
- ASKELAND R. D., PHULÉ P. P., **Ciência e Engenharia dos Materiais**, Ed. Cengage Learning, 594p., 2008.
- BRUSENTOVAA, T. N., BRUSENTOV, N. A., KUZNETSOVA, V. D., NIKIFOROV, V. N., Synthesis and investigation of magnetic properties of Gd-substituted Mn–Zn ferrite nanoparticles as a potential low-TC agent for magnetic fluid hyperthermia, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol 293, 298–302, 2005.
- CULLITY B. D. e GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.
- COEY J. M., AOGAKI R., BYRNE F., STAMENOV P., Magnetic Stabilization and Vorticity in Submillimeter Paramagnetic Liquids Tubes, **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, vol. 106, 8811–8817, 2009.
- DARBY M. D., AGRESTI D.G., SCHAEFER M. W., GRANT C. A. e SKLUTE E. C., Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials, **Annu. Rev. Earth Planet. Sci.**, vol. 34, 83–125, 2006.
- DE BIASI, R.S., CARDOSO, L.H.G. A simple model for the magnetocrystalline anisotropy in mixed ferrite nanoparticles **Physica B**, v. 407, 2012, p. 3893–3896
- ESMAEILIN A., HADAD N. A., Preparation of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–chitosan–doxorubicin hydrochloride nanoparticles and investigation of their hyperthermic heat-generating characteristics, **Ceramics International**, vol 41, 7529–7535, 2015.
- FERREIRA H. S. e RANGEL M. C., Nanotecnologia: Aspectos Gerais e Potencial de Aplicação em Catálise, **Química Nova**, v 32, nº 7, 1860 - 1870, 2009.

- FUJITA F.E., GONSER U., GRANT R. W., GÜTLICH P., HAFNER S. S., JOHNSON C. E., **Mössbauer Spectroscopy**, ed. U. Gonser, Heidelberg, N.Y., 1975.
- GAMA L., VILA C., CAMPANERI R. L., PAIVA-SANTOS C. O, VARELA J. A, LONGO E., Correlation Between Structural Data and Infrared Vibrational Bands of The  $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$  Spinel Phase, **CERÂMICA**, v 46, n°300, 2000
- GRISCOM, D. L., Ferromagnetic Resonance Spectra of Lunar Fines: Some Implications of Line Shape Analysis, **Geo. Cosm. Acta.**, vol. 38, 1509–1519, 1984
- GUIMARÃES A. P, **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**, Edusp, 360 p, 2009, -(I)
- GUIMARÃES A. P, **Principles of Nanomagnetism Nanoscience and Tecnology**, Springer, 221 p., 2009, – (II)
- HUANG Y., TANG Y., WANG J. e CHEN Q. Synthesis Of  $MgFe_2O_4$  Nanocrystallites Under Mild Conditions, **Materials Chemistry And Physics**, v. 97, 2006, p. 394-397.
- IVANOVSKAYA, M. I.; TOLSTIK, A. I.; PAN'KOV, V. V. Synthesis of  $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$  by low-temperature spray pyrolysis. **Inorganic Materials**, v. 45, n. 11, p. 1309-1313, 2009.
- IYER R., DESAI R. AND UPADHAYA R.V., Low Temperature Sunthesis Of Nanosized  $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  Ferrites and Their Characterizations, **Bull Mater. Sci.**, v 32, n° 2, p. 141-147, 2009.
- KAMBALE, R. C. et al. The effect of Mn substitution on the magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite synthesized by an autocombustion route. **Smart Materials and Structures**, v. 18, n. 11, p. 115028, 2009.
- KAVAS H., KASAPÖĞLU N., BAYKAL A., KÖSEOĞLU Y. Characterization Of  $NiFe_2O_4$  Nanoparticles Synthesized By Various Methods, **Chemical Papers**, v. 63, n. 4, 2009, p. 450–455.
- KÖSEOĞLU Y., Rapid Synthesis of Nanocrystalline  $NiFe_2O_4$  and  $CoFe_2O_4$  Powders by a Microwave-Assisted Combustion Method, **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v 26, p. 1391–1396, 2013.
- KULDEEP CHAND VERMA, VIRENDER PRATAP SINGH, MAST RAM JYOTI SHAH, R. K. KOTNALA, Structural , Microestructural and magnetic properties of

- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoferrite thin films, **Journal of Magnetism and Magnetic materials**, V. 223, pg 3271-3275, 2011
- LEMINE, O. M., BOUOUDINA, M., SAJIEDDINE, M., AL-SAIE, A. M., SHAFI, M. KHATAB, A. AL-HILALI, M. e HENINI, M. Synthesis, Structural , Magnetic And Optical Properties Of Nanocrystalline ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, nº 10, 2011, p 1989-1994.
- LI J., DICKON H.L. Ng, SONG P., SONG Y. e KONG C., Bio-Inspired Synthesis and characterization of mesoporous ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Hollow Fibers with Enhancement of Adsorption Capacity for Acid Dye, **J. of Ind. and Eng. Chemistry**, vol. 23, 290–298, 2015.
- LUBORSKY F. E., **J. Appl. Phys.**, vol 32, 171, 1961.
- MING MA, YU ZHANG, XIAOBO LI, DEGANG FU, HAIQIAN ZHANG, NING GU, Synthesis and characterization of titania-coated Mn/Zn ferrite nanoparticles Colloids and Surfaces, **A: Physicochem. Eng. Aspects**, vol 224, 207/212, 2003.
- NAIK P.P., TANGSALI, R. B., SONAYE B., SUGUR S., Radiation Induced Structural And Magnetic Transformations In Nanoparticle Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrites, **Journal of magnetism and magnetic materials**, 2015
- NANDAPURE A. I., KONDAWAR S. B, SAWADH P. S., NANDAPURE B. I. Effect of Zinc Substitution On Magnetic And Electrical Properties Of Nanocrystalline Nickel Ferrite Synthesized By Refluxing Method, **Physica B**, v. 407, 2012, p. 104 – 1107.
- NOTAROŠ, B. M., **Eletromagnetismo**, Ed. Pearson Education do Brasil, 587p., 2012
- O'HANDLEY R. C., **Modern Magnetic Materials Principles and Applications**, John wiley e sons inc, 740p., 2000.
- OHTA, K., **J. Phys.Soc.Jpn**, vol 18, p 685, 1963
- SAMOHYL R. W., CORVALÃO E. D. e ROCHA R. **Aplicativo de Regressão Múltipla BER**. Software. Universidade Federal de Santa Catarina. 2003. Disponível em: <http://www.qualimetria.ufsc.br/ber.htm>. Acessado em: 14/05/2015.
- SIVAKUMAR P., RAMESH R., RAMANAND A., PONNUSAMY S., MUTHAMIZHCHELVAN C., Synthesis And Characterization Of Nickel Ferrite

- Magnetic Nanoparticles, **Materials Research Bulletin**, nº 46, 2011, p. 2208 – 2211.
- SARGENTELLI V., Nanociência: Aplicações Tecnológicas em Química, Saúde, Agricultura e Meio Ambiente: Uma Sinopse, **Ambiente: Gestão e Desenvolvimento**, v. 4, nº1, 2012.
- SAVOLAINEN K., PYLKKÄNEN L., NORPPA H., FALCK G., LINDBERG H., TUOMI T., VIPPOLA M., ALENIUS H., HÄMERI K., KOIVISTO J., BROUWER D., MARK D., BARD D., BERGES M., JANKOWSKA E., POSNIAK M., FARMER P., SINGH R., KROMBACH F., BIHARI P., KASPER G., SEIPENBUSCH M., Nanotechnologies, Engineered Nanomaterials and Occupational Health and Safety – A Review, **Safety Science**, v. 48, p. 957–963, 2010.
- SHACKELFORD, J. F., **Introdução a Ciência dos Materiais para Engenheiros**, Pearson Prentice Hall, 6ª Edition, 556p., 2008.
- SIVAKUMAR P., RAMESH R., RAMANAND A., PONNUSAMY S., MUTHAMIZHCHELVAN C., Synthesis And Characterization Of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles And Nanorods, **Journal of Alloys and Compounds**, nº 563 p. 6–11, 2013.
- TAYLOR P. C. e BRAY P. J., Computer Simulations Of Magnetic Resonance Spectra Observed In Polycrystalline And Glassy Samples, **J. Magn. Res.**, vol. 2, 305-331, 1970.
- VERMA S., JOY P. O., KURIANC S., Structural Magnetic And Mossbauer Spectral Studies Of Nanocrystalline Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Powders, **Journal of Alloys and Compounds**, nº 509, 2011, p. 8999– 9004.
- VOGT C., Admirável Nano-Mundo-Novo, **Com Ciência Revista Eletrônica de Jornalismo Científico**, nº 37, 2002, site: <http://w.w.w.comciencia.br>, acessado em 27/9/2014.
- WIJN J.H., e SMIT J., **Ferrites**, ed. Wiley, N. Y., chapter IX, 1959.
- YAGER , W. A., MERRITTI, F.R. AND GUILLAND, C., Ferromagnetic Ressonância in Various Ferrites, **Phys. Rev.**, p 477, 1951.
- YAO C., ZENG Q., GOYA G. F., TORRES T., LIU J., WU H., GE M., ZENG Y., WANG Y., and JIANG J. Z., ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals: Synthesis And Magnetic Properties **J. Phys. Chem. C**, nº 111, p. 12274 -12278, 2007.

YEARY L. W., MOON J., RAWN C. J., LOVE L. J., RONDINONE A. J., THOMPSON J. R., CHAKOUMAKOS B. C., PHELPS T. J., Magnetic properties of bio-synthesized zinc ferrite nanoparticles, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n° 323, 2011, p. 3043 – 3048.

YELENICH O.V., SOLOPAN S.O., KOLODIAZHNYI T.V., DZYUBLYUK V.V., TOVSTOLYTKIN A.I., BELOUS A.G., Magnetic Properties And High Heating Efficiency Of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 146, 129–135, 2014.

YIMIN XUAN, QIANG LI, GANG YANG, Synthesis and magnetic properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Vol 312, Issue 2, 464–469, 2007.

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

ZBIGNIEW S., MARENK W., WOJCIECH G., MIECZUSLAW B., Influence of Annealing Temperature on Structural and Magnetic properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, **Nukleonika**, volume 60, 137-141, 2015.



## 8 APÊNDICES

O arquivo a seguir é ao arquivo out gerado com os ajustes do software TOPAS para obtenção dos difratogramas. Este arquivo é um exemplo do ajuste usado para a amostra  $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

```
r_exp 7.755 r_exp_dash 9.625 r_wp 10.325 r_wp_dash 12.815 r_p 8.115 r_p_dash
10.295 weighted_Durbin_Watson 1.191 gof 1.160
iters 100000
xdd "C:\Users\Valeria\Desktop\Daniele\Mn0,8zn0,2fe2o4 Daniele .raw"
    r_exp 7.755 r_exp_dash 9.625 r_wp 10.325 r_wp_dash 12.815 r_p 8.115
r_p_dash 10.295 weighted_Durbin_Watson 1.191 gof 1.160
    bkg @ 31.9585419` 27.3677028` -9.52246938` 8.10667237` 1.8248827`
2.55252908` 2.40178057`
    One_on_X(@, 3165.46450`)
    Zero_Error(@, 0.02189`)
    LP_Factor( 26.36)
    Rp 240
    Rs 240
    Slit_Width( 0.33)
    Divergence( 0.5)
    lam
        ymin_on_ymax 0.0001
    la 0.0159 lo 1.534753 lh 3.6854
    la 0.5791 lo 1.540596 lh 0.437
    la 0.0762 lo 1.541058 lh 0.6
    la 0.2417 lo 1.54441 lh 0.52
    la 0.0871 lo 1.544721 lh 0.62
    str
    CS_L(@, 6,15585`)
    r_bragg 2.52949991
    phase_name "Mn0.8Zn0.2Fe2O4"
    MVW( 2624.751, 597.585983, 100.000`)
```

scale @ 2.01494087e-005`  
 space\_group Fd-3mS  
 Phase\_LAC\_1\_on\_cm( 1338.60783)  
 Phase\_Density\_g\_on\_cm3( 5,1252)  
 Cubic( 8.453)  
 site Mn1 num\_posns 8 x 0 y 0 z 0 occ Mn+2 @0.57`\_LIMIT\_0.57 min =0.403;  
 max =0.5737beq 0  
 site Zn1 num\_posns 8 x 0 y 0 z 0 occ Zn +2 @0.05`\_LIMIT\_0.05 min =0.029; max  
 =0.05 beq 0  
 site Fe1 num\_posns 8 x 0 y 0 z 0 occ Fe+3 @0.33 `\_LIMIT\_0.38 min =0.2; max  
 =0.38 beq 0  
 site Mn2 num\_posns 16 x 0.625 y 0.625 z 0.625 occ Mn+2 @0.23`\_LIMIT\_0.16  
 min =0.15; max =0.23beq 0  
 site Zn2 num\_posns 16 x 0.625 y 0.625 z 0.625 occ Zn+2 @0.15`\_LIMIT\_0.12  
 min =0.12; max =0.15 beq 0  
 site Fe2 num\_posns 16 x 0.625 y 0.625 z 0.625 occ Fe+3 @1.26`\_LIMIT\_1.0 min  
 =1.0; max =1.26 beq 0  
 site Fe2 num\_posns 16 x 0.625 y 0.625 z 0.625 occ Fe+2 @0,36`\_LIMIT\_0,3 min  
 =0,1; max =0,36 beq 0  
 site O1 num\_posns 32 x @0.372 y @0.372 z @0.372 occ O-2 1 beq 0

O programa que segue corresponde ao arquivo .PPS que foi utilizado no software FORTRAN 77 para a simulação dos espectros de ressonância ferromagnética. Este arquivo é um exemplo do ajuste que foi utilizado para a amostra  $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ , onde o primeiro valor em negrito é o campo de anisotropia e o segundo corresponde a 5/3 da largura de linha intrínseca.

# Nome da amostra:

$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$

# Tipo de função:

THE CONVOLUTION FUNCTION USED HERE IS LORENTZIAN

# Parâmetro de ajuste

JBNKNAME01

2.10002.10002.1000-**0830**.000000.0000000.000000.009.5200E0900.0000E0000.0  
000E00  
0012800128+.00000E+0.00000E+011+1+1010101  
3.0000000001.**1900**.000000.0000000.0000  
070200-01  
0.12000E020.50000E012

Fluxograma do programa de regressão múltipla.

