



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

NIZOMAR DE SOUSA GONÇALVES

*Síntese e caracterização de nanopartículas
de ferritas de níquel e de cobalto
preparadas pelo método sol-gel proteico*

FORTALEZA, CEARÁ

DEZEMBRO/ 2011

Nizomar de Sousa Gonçalves

*Síntese e caracterização de nanopartículas
de ferritas de níquel e de cobalto
preparadas pelo método sol-gel proteico*

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. José Marcos Sasaki

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza, Ceará

DEZEMBRO/ 2011

*Dedico este trabalho aqueles que sempre
têm caminhado junto de mim:
Deus, meus pais, meu irmão, minha esposa e meus amigos.*

*“Hoje me sinto mais forte,
Mais feliz, quem sabe
só levo a certeza
de que muito pouco sei,
ou nada sei.”*

Tocando em frente - Almir Sater e Renato Teixeira

Agradecimentos

A Deus que tem dado forças para vencer as dificuldades e seguir adiante.

Aos meu pais, primeiros mestres que me ajudaram a dar os primeiros passos e me ensinaram a ter autonomia para dar os passos seguintes sozinho.

De maneira especial, à minha esposa que me conduz por outros oceanos, infinitos de verde nos seus olhos e calmos no balanço de seu colo. Seu apoio é indescritível.

Aos professores do departamento de Física da UFC que contribuíram com minha formação profissional. Aqui me sinto como em casa, pois é onde tenho convivido há onze anos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará que me proporcionou a oportunidade de realizar mais esta etapa de minha formação.

Ao meu orientador professor Dr. José Marcos Sasaki que me ensinou os valores e a ética tão importantes na vida.

Ao professor Dr. Igor Frota Vasconcelos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará pelos ensinamentos, discussões e por ter cedido o laboratório para realizar medidas de espectroscopia Mössbauer e pelas medidas de magnetização na Universidade Federal de Itajubá.

Ao professor Dr. Pedro Kiyohara do Instituto de Física da Universidade de São Paulo pela realização da medida de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À família do Laboratório de raios X. Nossos laços são muito mais duradouros e ultrapassarão três anos de convivência. Obrigado Sasaki, Vana, Joseane, Édipo, Joel, Zilma, Joelma, Erandir, Paulo Victor (PV1), Paulo Víctor (PV2), Yuri, Núbia, Elvis, Luelc, Vegner.

Aos amigos do departamento de Física: Cauby, Marcelo, Ivan, Roner, Ana, Claudio, Damasceno, Cleânio, Francisco, Michel, Júlio e José pelos bons momentos, pela ajuda, incentivos e todas as discussões filosóficas.

A todos que estiveram envolvidos de forma direta ou indireta na realização deste

trabalho.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da síntese de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto usando o método sol-gel proteico. Inicialmente, é resgatado o método do gráfico de Williamson-Hall na análise dos dados de difração de raios X. Este método permite calcular o tamanho médio de partícula e a microdeformação. Ferritas de níquel apresentaram tamanhos de partículas que crescem com o aumento da temperatura de calcinação. Nanopartículas de ferrita de níquel foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer. As amostras calcinadas a 400°C apresentaram comportamento superparamagnético ao passo que aquelas calcinadas em temperaturas superiores apresentaram comportamento magnético. As ferritas de cobalto foram caracterizadas usando difração de raios X, espalhamento de raios X a baixo ângulo e medidas de magnetização. As ferritas de cobalto não apresentaram comportamento superparamagnético. Na síntese das ferritas de cobalto, alguns parâmetros associados com o controle do processo foram estudados: temperatura de calcinação, tempo de calcinação, taxa de aquecimento/resfriamento. Deduziu-se a relação de cada parâmetro com o controle do tamanho de partícula e das propriedades das ferritas de cobalto.

Palavras-chave: óxido; ferritas; nanopartículas; níquel; cobalto; síntese.

Abstract

In this work we present the study of the synthesis of nanosized nickel and cobalt ferrites by sol-gel proteic method. This work revisited the method of X-ray powder diffraction analysis known as Williamson-Hall plotting. This method provides size-strain studies in nanoparticles samples. Nickel ferrites has presented particle sizes that increase when the calcination temperature increases. Nickel ferrites nanoparticles were characterized by Mössbauer spectroscopy. Sample calcined at 400°C has presented superparamagnetic properties and those calcined at higher temperatures behavior as magnetic materials. Cobalt ferrites nanoparticles were characterized by X-ray powder diffraction, small angle X-ray scattering e magnetization. Cobalt ferrites has not presented superparamagnetic behavior. For the synthesis of cobalt ferrites some parameters that are important to the process control were studied: calcination temperature, calcination time, heat rate. We have shown the relation among those parameters and the particle size and properties control to the cobalt ferrite nanoparticles.

Keywords: oxide; ferrites; nanoparticles; nickel; cobalt; synthesis.

Sumário

Lista de Figuras	p. xi
Lista de Tabelas	p. xiii
1 Introdução	p. 14
1.0.1 Breve história dos materiais magnéticos	p. 14
1.1 Os materiais nanométricos	p. 15
1.2 A síntese de nanopartículas	p. 17
1.3 As ferritas	p. 18
1.4 Objetivos	p. 21
1.5 Organização do trabalho	p. 22
2 Técnicas de caracterização	p. 23
2.1 Difração de raios X	p. 23
2.1.1 A descoberta dos raios X	p. 23
2.1.2 Os fundamentos da difração de raios X	p. 24
2.1.3 O cálculo do tamanho de partícula	p. 26
2.1.4 O Gráfico de Williamson-Hall	p. 26
2.2 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)	p. 30
2.2.1 Espalhamento por uma partícula	p. 32
2.2.2 Aproximação de Guinier	p. 34
2.2.3 Espalhamento e distribuição de distâncias	p. 36
2.2.4 Aplicações do espalhamento de raios-X a baixo ângulo	p. 38

2.3	Espectroscopia Mössbauer	p. 40
2.3.1	A absorção nuclear ressonante de raios- γ	p. 40
2.3.2	Decaimentos radioativos e o princípio da incerteza de Heisenberg	p. 41
2.3.3	Absorção ressonante	p. 42
2.4	A observação do efeito Mössbauer	p. 45
2.4.1	A fração Mössbauer, f	p. 46
2.4.2	O espectro Mössbauer	p. 48
2.5	Interações hiperfinas: parâmetros Mössbauer	p. 49
2.5.1	Deslocamento isomérico ou “isomer shift”.	p. 49
2.5.2	Interação elétrica quadrupolar	p. 51
2.5.3	Interação magnética	p. 54
3	Procedimento Experimental	p. 56
3.1	Reagentes	p. 56
3.2	Preparação do Óxido de Níquel	p. 56
3.3	Preparação da Ferrita de Níquel	p. 57
3.4	Preparação da Ferrita de Cobalto	p. 58
3.5	Calcinações	p. 60
3.6	Medidas experimentais	p. 61
3.6.1	Medidas de Difração de raios X	p. 61
3.6.2	Medidas de Espalhamento de raios X a Baixo Ângulo	p. 62
3.6.3	Espectroscopia Mössbauer	p. 62
3.6.4	Medidas Termogravimétricas	p. 63
3.6.5	Medidas de Magnetização	p. 63
3.6.6	Microscopia de Transmissão Eletrônica	p. 63
4	Resultados e Discussões	p. 64

4.1	Óxido de Níquel	p. 64
4.1.1	Difração de raios-X	p. 64
4.2	Ferrita de Níquel	p. 69
4.2.1	Medida Termogravimétrica	p. 69
4.2.2	Influência da temperatura de calcinação	p. 70
4.2.2.1	Difração de raios-X	p. 70
4.2.2.2	Espectroscopia Mössbauer	p. 78
4.3	Ferrita de Cobalto	p. 82
4.3.1	Medida Termogravimétrica	p. 82
4.3.2	Influência da Temperatura de Calcinação	p. 83
4.3.2.1	Medidas de Difração de Raios X	p. 83
4.3.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	p. 91
4.3.2.3	Medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo	p. 92
4.3.2.4	Medidas de Magnetização	p. 96
4.3.3	Influência do Tempo de Calcinação	p. 98
4.3.4	Influência da taxa de aquecimento/resfriamento	p. 101
4.3.5	Experimentos de difração de raios X <i>in situ</i> na formação das ferritas de cobalto	p. 107
5	Conclusões e perspectivas	p. 109
	Referências	p. 112
	Apêndice A – Medidas de espectroscopia Mössbauer	p. 116
	Apêndice B – Trabalhos no período do doutorado	p. 118

Lista de Figuras

1	Estrutura espinélio	p. 20
2	Esquema da difração de raios X em um cristal	p. 25
3	Esquema da difração por uma partícula	p. 32
4	Esferas com diferentes tamanhos mostrando a difração	p. 34
5	Gráficos de intensidade em função do parâmetro q para tamanhos crescentes de partícula	p. 34
6	Relação entre os espaços real e recíproco	p. 37
7	Funções distribuição de distâncias de modelos compostos por elipsóides	p. 38
8	Diagrama para o decaimento $^{57}\text{Co} \longrightarrow ^{57}\text{Fe}$	p. 42
9	Perfil da distribuição de energia do fóton emitido e absorvido.	p. 44
10	Esquema simplificado para obtenção de um espectro Mössbauer	p. 48
11	Espectro de transmissão resultante de um experimento de espectroscopia Mössbauer	p. 49
12	Desdobramento quadrupolar	p. 53
13	Desdobramento magnético dos níveis de energia permitidos para o ^{57}Fe	p. 55
14	Rota de síntese do óxido de níquel.	p. 57
15	Rota de síntese da ferrita de níquel.	p. 58
16	Rota de síntese da ferrita de cobalto.	p. 59
17	p. 60
18	Padrão de difração para o óxido de níquel.	p. 65
19	Gráfico de Williamson-Hall para o óxido de níquel.	p. 67
20	TG (em preto)e DTG (em azul) para a ferrita de níquel - NiFe_2O_4 . . .	p. 70

21	Padrões de difração de raios X para a ferrita de níquel	p. 71
22	Gráficos de Williamson-Hall para as ferrita de níquel	p. 72
23	Espectros Mössbauer das ferritas calcinadas a várias temperaturas. . .	p. 79
24	TG (em preto) e DTG (em azul) para a ferrita de cobalto	p. 83
25	Padrões de difração de raios X para a ferrita de cobalto	p. 84
26	Gráficos de Williamson-Hall para as ferritas de cobalto	p. 85
27	MET para $CoFe_2O_4$ calcinada a $400^\circ C$	p. 91
28	SAXS para as ferritas de cobalto	p. 92
29	Distribuição de tamanhos para a ferrita de cobalto calcinada a $400^\circ C$.	p. 93
30	Distribuição de tamanhos para a ferrita de cobalto calcinada a $600^\circ C$.	p. 94
31	Distribuição de tamanhos para a ferrita de cobalto calcinada a $800^\circ C$.	p. 94
32	Distribuição de tamanhos para a ferrita de cobalto calcinada a $1000^\circ C$	p. 95
33	Curvas de histerese para as ferritas de cobalto	p. 97
34	Padrões de difração para as ferritas de cobalto	p. 99
35	Padrões de difração de para a ferrita de cobalto calcinada em diferentes taxas de aquecimento	p. 102
36	Gráfico de WH para a ferrita de cobalto calcinada em diferentes taxas de aquecimento	p. 103
37	Difratogramas para a ferrita de cobalto calcinada em diferentes temper- aturas.	p. 107
38	Difratogramas para a ferrita de cobalto calcinada em diferentes tempos.	p. 108
39	Espectros Mössbauer para as ferritas de cobalto	p. 117

Lista de Tabelas

1	Exemplos de aplicações de materiais nanométricos.	p. 17
2	Estados de oxidação de alguns compostos que têm estrutura espinélio. . . .	p. 21
3	Reagentes utilizados na preparação das ferritas de cobalto.	p. 56
4	Tamanhos médios de partícula	p. 68
5	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de níquel a $400^{\circ}C$	p. 73
6	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de níquel a $600^{\circ}C$	p. 75
7	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de níquel a $800^{\circ}C$	p. 76
8	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de níquel a $1000^{\circ}C$	p. 77
9	Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das ferritas de níquel . . .	p. 80
10	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto a $400^{\circ}C$	p. 86
11	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto a $600^{\circ}C$	p. 88
12	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto a $800^{\circ}C$	p. 89
13	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto a $1000^{\circ}C$	p. 90
14	Tamanhos médios de partícula obtidos por SAXS	p. 96
15	Parâmetros de caracterização magnética para a ferrita de cobalto	p. 98
16	Tamanhos de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a $400^{\circ}C$	p. 100
17	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto a $1000^{\circ}C$, $5^{\circ}C/min$	p. 104
18	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto a $1000^{\circ}C$, $10^{\circ}C/min$	p. 105
19	Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto a $1000^{\circ}C$, $15^{\circ}C/min$	p. 106

1 Introdução

Este capítulo apresenta uma visão geral dos materiais magnéticos estudados neste trabalho, extraída, principalmente, do livro *Chemistry of Solid State Materials: Magnetic Ceramics* [1].

1.0.1 Breve história dos materiais magnéticos

Estamos cercados por **materiais** e os utilizamos no dia-a-dia desde as mais básicas tarefas até as mais complexas. Neste sentido, justifica-se a necessidade da área de Ciência e Engenharia de Materiais que cuida de entender e desenvolver materiais com propriedades específicas para as mais variadas aplicações. Particularmente, os materiais magnéticos desempenham funções bastante importantes no cotidiano, seja na orientação rudimentar através de uma bússola, na comunicação telefônica, em dispositivos de gravação de dados ou em aplicações voltadas para as ciências médicas. A história dos materiais magnéticos é talvez tão antiga quanto a da humanidade. As “estranhas propriedades”¹ da magnetita (Fe_3O_4) são conhecidas há muito tempo. A palavra *magneto* é derivada da palavra grega usada para designar depósitos de magnetita na região da *Magnesia*. Segundo Valenzuela [1], o primeiro grande estudo do magnetismo é o livro *De Magnete* de W. Gilbert, publicado em 1600. O próximo desenvolvimento significativo no magnetismo ocorreu em 1825 quando H. Oersted publicou a descoberta do fenômeno da geração de campos magnéticos por correntes elétricas. Esta descoberta abriu caminho para as primeiras aplicações do magnetismo. Desde então, descobertas, modelos, teorias e aplicações desenvolveram-se em uma velocidade crescente. Um fato curioso é que toda a impressionante variedade de materiais magnéticos e suas aplicações originam-se, principalmente, de três elementos: *Ferro, Cobalto e Níquel*[1].

Cita-se como um exemplo do enorme progresso da tecnologia de materiais magnéticos

¹Propriedades do mineral de atrair outros minerais semelhantes e metais.

a descoberta, em 1983, de ímãs (chamados de “magnetos duros” ou “permanentes”) de neodímio-ferro-boro, 100 vezes mais intensos que os ímãs de aço-carbono do século XIX. Com isso, centenas de aplicações tecnológicas (em especial motores e alto-falantes) tiveram a drástica redução de peso e tamanho e grande aumento na eficiência. Por outro lado, melhorias em materiais magnéticos “doces” ou “moles” (de fácil magnetização e desmagnetização), muito usados em transformadores, permitem economizar bilhões de dólares todos os anos, pois ajudam a diminuir perdas na distribuição de eletricidade. Na gravação magnética, as densidades de *bits* em discos de computadores aumentaram 100 mil vezes em menos de 40 anos [1,2].

A sofisticação no desenvolvimento de materiais magnéticos é tanta que já podem ser controladas estruturas em escala nanométrica. É a era da nanotecnologia (tratando de estruturas - *clusters*, tubos, partículas - com dimensões na escala de 10^{-9} m), e por isso é cada vez mais necessário compreender os fenômenos que têm sido descobertos nos materiais magnéticos em tal escala assim como desenvolver métodos de síntese destes materiais que permitam controlar as suas propriedades[1].

1.1 Os materiais nanométricos

A Nanociência & Nanotecnologia (N&N) podem estar presentes na história da humanidade há muito tempo, mesmo que de forma idealizada. A preocupação do homem em desvendar os segredos do *muito pequeno* se confunde com a própria história do desenvolvimento científico. Os filósofos gregos foram os primeiros a especular sobre a divisibilidade da matéria e Leucipo e Demócrito (sec. V a.C.) parecem ter sido os primeiros a formular uma teoria de que toda a matéria seria constituída de minúsculas partículas indivisíveis e invisíveis a olho nú, que seriam chamados de átomos. As ideias a respeito da indivisibilidade atômica foram complementadas por John Dalton (1803) com a noção de que os átomos seriam como “bolas de bilhar”. No século XX, Ernest Rutherford (1908), depois de descobrir que os átomos eram compostos de um núcleo positivamente carregado e circundado por cargas negativas (elétrons), propôs o modelo “planetário”. Niels Bohr (1915) propôs o modelo de que os elétrons orbitavam circularmente o núcleo atômico e somente algumas órbitas eram permitidas (modelo quantizado)². Na década de 20 do século passado, vários físicos, capitaneados por E. Schrödinger e W. Heisenberg, desenvolveram o formalismo matemático para descrever os fenômenos ao nível atômico. Em 1959, Richard Feynman chamou a atenção para o fato de que, na dimensão atômica, trabalhava-se com

²Este modelo atômico permitiu explicar o espectro de emissão do átomo de hidrogênio.

leis diferentes e, assim, devem ser esperados eventos diferenciados: outros tipos de efeitos e novas possibilidades [3].

O termo **Nanotecnologia** foi cunhado por Norio Taniguchi, em 1957, e abarcava em seu significado máquinas que tivessem níveis de tolerância inferiores a 1 micrômetro (1000 nm)[3].

A N&N não representam somente uma tendência natural de uma progressão tecnológica tentando alcançar maiores níveis de miniaturização, pois é preciso levar em conta que materiais nanométricos apresentam novos comportamentos físico-químicos, diferenciando-os em comparação com aqueles em escala macroscópica e tornando-os relevantes nas pesquisas pois as novas propriedades podem ser usadas no desenvolvimento de novas aplicações. As propriedades de materiais nanoestruturados podem ser separadas em duas contribuições: uma surge das próprias nanopartículas e outra surge da interação entre elas. Por exemplo, as propriedades magnéticas podem exibir efeitos relacionados com a temperatura e o tamanho da estrutura [3].

As pesquisas na área de N&N são consideradas estratégicas para muitas nações e, atualmente, mais de 60 países possuem iniciativas nacionais ligadas ao estudo das nanociências, sendo que o total de investimentos globais ultrapassam US\$ 5 bilhões. O Brasil também vem investindo nesta área, possuindo um órgão responsável por traçar as estratégias. O órgão brasileiro responsável é a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI)[3].

Embora se pense que as pesquisas em N&N ainda não trazem aplicações, a quantidade de produtos que usam nanotecnologia é crescente a cada ano e a previsão é que em 2011 estejam no mercado cerca de 1500 produtos cuja tecnologia é baseada em N&N. A tabela 1 a seguir (reproduzida da ABDI [3]) mostra alguns exemplos de aplicações de materiais nanoestruturados.

Tabela 1: Exemplos de aplicações de materiais nanométricos.

Setor	Tipo de Produto
Energia	Sistemas fotovoltaicos; células solares; grids de energia; baterias.
Iluminação	LEDs baseados em quantum dots para iluminação pública, domiciliar e automobilística.
Automobilístico	Pinturas especiais (não riscam, autolimpantes); catalisadores para conversores catalíticos para gases de escapamento; eletrônica embarcada; tecidos antibacterianos.
Esportes	Raquetes de tênis (nanotubos de carbono); roupas esportivas antitranspirantes e antibactericidas; calçados para esportes; quadros para bicicletas; tacos de golf; luvas para esportes.
Tecidos	Tecidos resistentes à sujidades (efeito lótus); tecidos antibactericidas; tecidos técnicos e não tecidos.
Embalagens	Embalagens com propriedades de barreira (umidade, gases), à base de nanocompósitos; embalagens inteligentes, sensíveis a gases de decomposição de alimentos; recipientes bactericidas (prata) para guardar alimentos perecíveis.
Cosméticos	Protetores solares; produtos para recuperação da pele; produtos contendo cores físicas (índice de refração); produtos para maquiagem.
Fármacos	Novas formas de administração de fármacos (nanoemulsões e nanopartículas); drug-delivery; terapia contra cânceres.

1.2 A síntese de nanopartículas

Os nanomateriais já estão presentes na história do homem desde muito tempo. Nos vitrais de catedrais europeias do século XIII já se utilizavam pigmentos à base de ouro, cobre, ferro e outros metais em escala nanométrica. O aço de Damasco datado dos séculos X a XIII é outro exemplo da presença de nanoestruturas - neste caso, compostos de carbono que conferem a dureza excepcional ao aço de Damasco [3]. A questão a ser respondida é: o homem já domina os processos de fabricação de nanomateriais desde os tempos mais remotos? Não sabemos ao certo a resposta para esta questão [3]. No contexto contemporâneo podemos afirmar que os métodos de síntese de nanomateriais têm sido

intensamente estudados não somente pelo fato óbvio da obtenção, mas também porque através do ajuste dos parâmetros de síntese podem-se controlar propriedades dos materiais obtidos. Recentemente, muitos métodos de síntese foram relatados na literatura como o Pechini, sol-gel, coprecipitação, sonoquímico, mecano-síntese e outros[1,4].

Um método de síntese de óxidos metálicos que tem sido explorado pelo Grupo do Laboratório de raios X da Universidade Federal do Ceará (UFC) é o sol-gel proteico [5]. Este método é derivado do sol-gel³ e utiliza como material orgânico precursor a gelatina . O método recebeu o nome de sol-gel proteico devido a presença de aminoácidos na gelatina [6]. Este método já demonstrou sua eficiência na obtenção de vários materiais como, por exemplo, o aluminato de níquel, $NiAl_2O_4$ [7] e o óxido de níquel, NiO [8]. As vantagens do método sol-gel proteico passam desde o baixo custo - dado que a gelatina é um material abundante - até a fácil manipulação química durante a síntese .

1.3 As ferritas

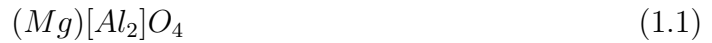
As ferritas são um grupo de materiais magnéticos muito bem estabelecidos. Contudo, melhoramentos e inovações continuam ocorrendo, novas aplicações, teorias e técnicas de preparação estão em constante desenvolvimento. Cita-se como exemplo destes melhoramentos, as nanopartículas de ferritas magnéticas. Estas nanopartículas sintetizadas quimicamente têm atraído considerável atenção devido às suas aplicações em [4,9,10,11]:

- ferrofluidos (distribuição de partículas nanométricas em meios líquidos);
- revestimentos absorvedores de radar;
- sistemas magnéticos de gravação para armazenamento de informação;
- catálise;
- pigmentos;
- sensores;
- melhoramento de imagem por ressonância magnética;
- distribuidores de drogas guiados magneticamente.

³O método sol-gel envolve a preparação de um *sol*, que é a dispersão de partículas sólidas em um líquido. O *gel* pode ser visto como sendo o sistema formado de estruturas rígidas ou cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida.

De acordo com Camilo [tese da ruth], as ferritas são divididas em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, granada e perovskita. As ferritas que pertencem ao grupo espinélio possuem a estrutura do mineral *espinélio* natural $MgAl_2O_4$ [1]. Muitas destas ferritas comercialmente importantes são sintéticas, mas um dos mais importantes espinélios e, provavelmente, o mais antigo material magnético com aplicações práticas, a magnetita (Fe_3O_4), é um óxido natural. A grande abundância deste óxido aponta para uma grande estabilidade da estrutura espinélio [1].

No espinélio natural $MgAl_2O_4$, os cátions de Al e Mg ocupam, respectivamente, sítios octaédrico e tetraédrico. A distribuição de cátions é indicada como[1]:



Onde os parênteses e colchetes são usados para indicar os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Em um caso geral tal que D represente um cátion divalente e T , um cátion trivalente, pode-se encontrar duas formas de distribuição dos cátions, caracterizando duas espécies de espinélio [1]⁴:

- O espinélio normal



- O espinélio inverso



Em muitos casos uma estrutura intermediária pode ser observada e a estrutura espinélio é representada de forma geral como [1]:



Onde δ é o grau de inversão que varia de 0 (espinélio normal) a 1 (espinélio inverso). Quando o grau de inversão está em valores diferentes de 0 e 1, a estrutura é dita mista.

A estrutura espinélio foi determinada por Bragg e Nishikawa em 1915 [1]. A figura 1 mostra a estrutura cristalina do espinélio normal. Vários cátions diferentes podem combinar-se para formar uma estrutura espinélio (normal ou inverso). Camilo [12] enfatiza que a estrutura espinélio é formada por oito fórmulas DT_2O_4 e que a disposição dos íons é a seguinte: no espinélio normal, oito cátions divalentes ocupam oito sítios tetraédricos e os cátions trivalentes ocupam dezesseis sítios octaédricos; no espinélio inverso, oito cátions

⁴É comum indicar os sítios tetraédricos e octaédricos como A e B, respectivamente.

trivalentes ocupam oito sítios tetraédricos e os dezesseis sítios octaédricos são ocupados por oito cátions trivalentes e oito cátions divalentes. Valenzuela [1] lista alguns exemplos de combinações de cátions com respectivos estados de oxidação (tabela 2).

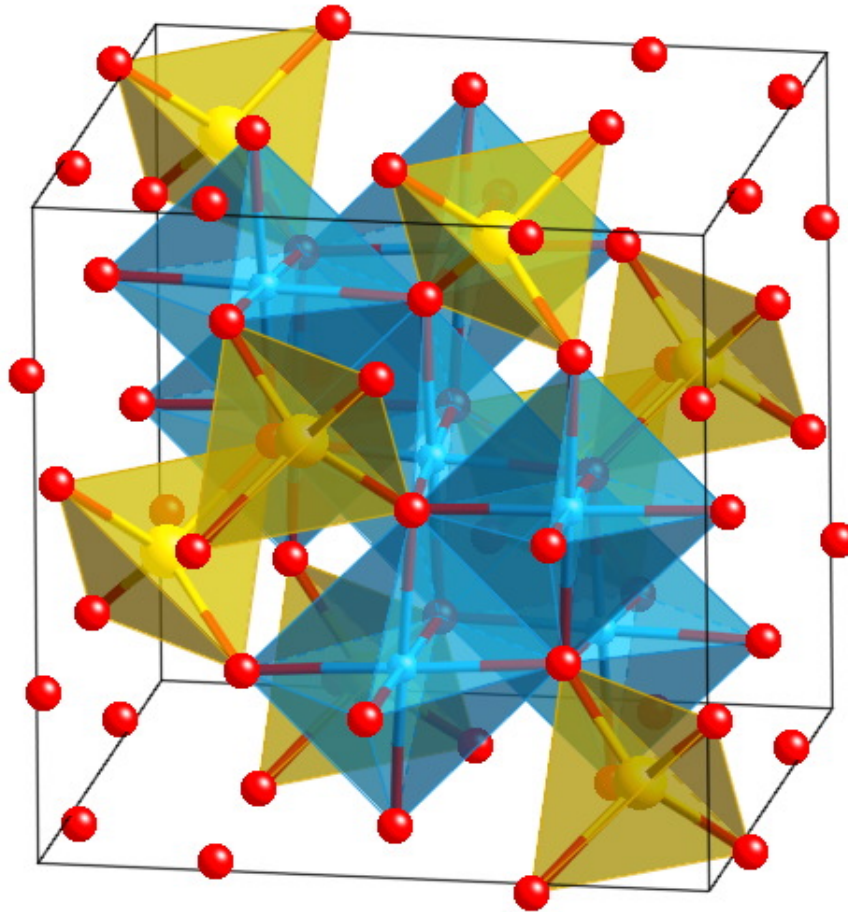


Figura 1: Estrutura espinélio [13]. Os círculos vermelhos representam o oxigênio, os sítios tetraédricos aparecem em amarelo e os sítios octaédricos aparecem em azul.

Do ponto de vista magnético, os espinélio mais importantes são os óxidos cujos cátions possuem estado de oxidação 2, 3 como a ferrita de níquel na tabela 2 [1]. Para Maensiri *et al.* [4], a ferrita de níquel é uma das mais importantes ferritas com estrutura espinélio.

Tabela 2: Estados de oxidação de alguns compostos que têm estrutura espinélio.

Estado de Oxidação Catiônica	Exemplo de Composto
2, 3	$NiFe_2O_4$
2, 3	$CoFe_2O_4$
2, 4	Co_2GeO_4
1, 3, 4	$LiFeTiO_4$
1, 3	$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$
1, 2, 5	$LiNiVO_4$
1, 6	Na_2WO_4

1.4 Objetivos

Neste trabalho foram estudados três materiais: o óxido de níquel - NiO , a ferrita de níquel - $NiFe_2O_4$ e a ferrita de cobalto - $CoFe_2O_4$. O objetivo geral deste trabalho é a síntese de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto usando o método sol-gel proteico assim como a respectiva caracterização dos materiais.

Os objetivos específicos são:

Recordar uma metodologia de análise do alargamento dos picos de difração de raios X que leve em conta não somente o tamanho de partícula como único causador deste efeito. Este trabalho pretende resgatar a equação de Williamson-Hall que permanece quase que esquecida por muitos pesquisadores. Este método de análise de uma medida de difração de raios X permite calcular não somente o tamanho de partícula, mas também a microdeformação e inferir sobre a homogeneidade da amostra.

Desenvolver a síntese de nanopartículas de ferritas de níquel e de cobalto utilizando o método sol-gel proteico tendo a gelatina como precursor orgânico.

Estudar os efeitos da temperatura de calcinação sobre a síntese e propriedades de nanopartículas de ferrita de níquel.

Estudar a síntese das ferritas de cobalto tendo como parâmetros específicos a temperatura de calcinação, o tempo de permanência na calcinação e a taxa de aqueci-

mento/resfriamento.

1.5 Organização do trabalho

No capítulo 2 são apresentadas de forma breve algumas técnicas utilizadas na realização deste trabalho.

No capítulo 3, a seguir, são mostradas os procedimentos experimentais adotados neste trabalho como preparação das amostras e condições de realização das medidas.

O capítulo 4 mostra os resultados obtidos e as respectivas discussões.

As conclusões e as perspectivas de continuação deste trabalho são apresentadas no capítulo 5.

Os apêndices no final do trabalho apresentam resultados preliminares de Espectroscopia Mössbauer e os trabalhos apresentados e ou publicados.

2 Técnicas de caracterização

Neste capítulo serão descritas de forma breve algumas técnicas utilizadas neste trabalho. Ênfase foi dada àquelas técnicas cuja literatura, principalmente, em Português é rara, fornecendo, desta forma, uma abordagem simplificada para os iniciantes.

2.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X utilizada na caracterização de amostras policristalinas é amplamente utilizada por pesquisadores da área de materiais. O uso desta técnica está baseado em seu custo relativamente baixo, na capacidade de identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra, no cálculo do tamanho de partícula, microdeformação e por ser uma técnica não-destrutiva. Este último tem sido bastante usado na caracterização de materiais em escala nanométrica.

2.1.1 A descoberta dos raios X

A virada do século XIX para o século XX foi marcada por um turbilhão de descobertas e novos desenvolvimentos na Física. Neste período desenvolveram-se a Física Quântica, a Física Nuclear e a Teoria da Relatividade, todas baseadas em uma série de experimentos que culminaram com grandes descobertas e trouxeram para a humanidade uma nova visão da natureza, possibilitando um progresso científico-tecnológico-filosófico sem precedentes. Nos anos de 1890, muitos físicos trabalhavam com um aparelho chamado válvula de Hittorf. Eles estudavam a emissão de raios catódicos tentando descobrir suas propriedades (diga-se de passagem, deste estudo resultou também a descoberta do elétron). No final do dia 08 de novembro de 1895, o físico alemão W. C. Röntgen (1845-1923) estava trabalhando em seu laboratório, com o seu tubo de raios catódicos - como de costume na

época - e deparou-se com uma situação inusitada: ele havia coberto seu tubo com uma cartolina negra, o laboratório estava às escuras e, por acaso, havia no laboratório uma folha de papel coberta com uma substância química e que era usada como chapa fotográfica. Misteriosamente a folha brilhava. Foi um espanto. Alguma coisa deveria ter atingido a chapa e provocado tal fenômeno. Deveria ser alguma espécie de raio que partia do tubo de raios catódicos. Como sua natureza era desconhecida, nada mais natural do que chamá-los de raios X. Por dias e semanas inteiras Röntgen tentou elucidar este mistério, trabalhando secretamente e sem falar nada a seus colegas cientistas e, nem mesmo, à sua esposa. Após repetir o experimento várias vezes colocando objetos entre a válvula e a chapa todos eles pareciam ser transparentes, mas quando sua mão passou por acidente na frente da válvula ele viu surgir na tela uma fotografia de seus ossos, com o detalhe do anel que usava. Estava pronta a primeira radiografia da história. O mundo inteiro se voltou para a descoberta dos raios X. Os maiores cientistas da época como Boltzmann, Stokes, Poincaré, Lorde Kelvin e outros reconheceram o valor da descoberta e sua importância para o progresso da ciência. Somente para citar, inspirado pelos raios X, Becquerel procurando vê-los em minerais fluorescentes acabou descobrindo a radioatividade. Röntgen foi agraciado com o prêmio Nobel de Física em 1901. A comunidade médica, no intervalo de apenas um ano, passou a utilizar as chapas radiográficas como auxílio nos diagnósticos. Logo desenvolveu-se a técnica de investigação científica que utiliza os raios X e que ficou conhecida como difração de raios X. Este tipo de investigação contribuiu significativamente para a elucidação da estrutura de dupla hélice do DNA. Hoje, com o advento da nanociência, os raios X ainda continuam sendo uma ferramenta indispensável na caracterização destas estruturas que têm tamanhos em torno de $0,000000001\text{m}$ (um milionésimo de metro - conhecido como nanômetro).

2.1.2 Os fundamentos da difração de raios X

Como é sabido, os raios X são radiações que podem ser vistas como ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda típico é 1Å . Um cristal, por sua vez, é um arranjo atômico periódico. Quando raios X interagem com um cristal produz-se um padrão de difração, ou seja, ao fazer incidir um feixe de raios X sobre um cristal, o feixe emergente produz, em uma chapa fotográfica, por exemplo, regiões claras e escuras. Este padrão de interferência é típico da interação de onda com uma estrutura cujas dimensões são comparáveis ao seu comprimento de onda. Realmente, é isto que ocorre na difração de raios X: faz-se a interação desta radiação com um cristal cujos espaçamentos interplanares típicos são da ordem de 1Å . Este tipo de experimento contribuiu para a elucidação da

natureza e caracterização dos raios X.

A difração de raios X pode ser vista como um experimento comum de difração (e interferência) da ótica. Neste experimento a *grade de difração* é o próprio cristal. O espaçamento entre as ranhuras é a distância interplanar do cristal. A figura 2 mostra um feixe de raios X interagindo com um cristal ¹.

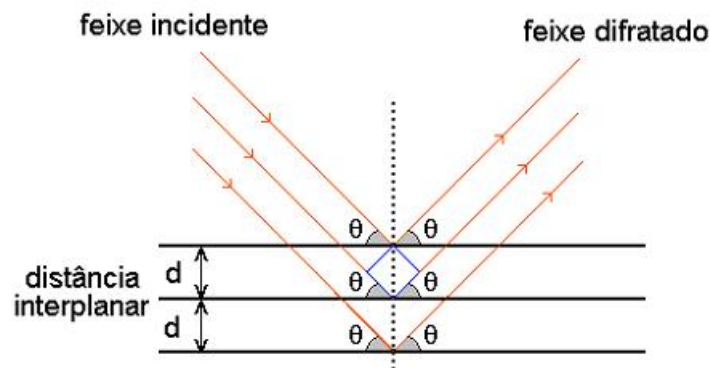


Figura 2: Esquema da difração de raios X em um cristal [14].

Na figura 2, o feixe de raios X incidente interage com o cristal e é refletido. O feixe emergente pode sofrer interferências construtivas ou destrutivas. Lembrando as leis da ótica, vemos que os feixes refletidos são paralelos. Feixes que incidem com um ângulo θ são refletidos com o mesmo ângulo. Estes feixes ao serem refletidos invertem as suas fases. Se eles estavam todos em fase ao incidirem, a reflexão os deixa em fase novamente. Portanto, somente a diferença de caminho entre eles pode provocar uma diferença de fase. Da figura 2 vemos que a diferença de caminho entre os feixes que interagem com planos adjacentes é dado por $2d \sin \theta$. Esta diferença de caminho percorrido pelos feixes será responsável por provocar interferências construtivas ou destrutivas. Nos experimentos de difração de raios X estamos interessados, geralmente, nas interferências construtivas. A lei de Bragg é a condição para que ocorra interferência construtiva. Haverá interferência construtiva quando a diferença de caminho entre os feixes for um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X. Portanto, escrevemos a lei de Bragg como [15]

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ e λ é o comprimento de onda dos raios X. Em geral, usamos apenas $n=1$ que representa a primeira

¹Na difração de raios X estamos sempre considerando o feixe como sendo colimado, ou seja, existe uma frente de onda comum no feixe incidente e todos possuem a mesma fase.

franja de interferência construtiva. Em um experimento de difração de raios X, muda-se o ângulo θ de forma a varrer uma região angular desejada. À medida que isto ocorre, observa-se com o detetor que para determinadas posições angulares surge um máximo de intensidade - é a interferência construtiva - e para as outras posições a intensidade é mínima - é a interferência destrutiva. Desta forma, registra-se um padrão de difração de raios X que é formado por picos de intensidades máximas. Estes picos são comumente chamados de picos de difração.

2.1.3 O cálculo do tamanho de partícula

Os picos de difração de raios X para uma amostra, em geral, não são linhas, mas possuem uma certa largura. Vários efeitos podem contribuir para que um pico de difração de raios X torne-se alargado. Dentre estes efeitos o mais conhecido é o tamanho do cristal D. Scherrer foi o primeiro a estudar a relação entre o tamanho de um cristal e largura do pico de difração [16]. A maneira mais conhecida (e aplicada por pesquisadores) de se calcular o tamanho de uma partícula é através da conhecida equação de Scherrer estabelecida em 1918 [16]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.2)$$

onde k é constante², aproximadamente, igual a 1, β é a largura do pico à meia altura³, λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de difração.

2.1.4 O Gráfico de Williamson-Hall

É comum usar a técnica de difração de raios X não somente para identificar fases cristalinas presentes na amostra, mas também para calcular o tamanho de nanopartículas. Quando estudamos materiais em escala nanométrica a sua caracterização necessita de ênfase na microestrutura e no tamanho de partícula. A maneira mais comum e utilizada [17] para calcular o tamanho de nanopartículas é a equação de Scherrer, vista anteriormente.

Lembrando que a equação de Scherrer utiliza a largura à meia altura do pico de difração (β), percebemos um pequeno problema. O método de Scherrer considera que toda a largura do pico de difração é provocada pelo tamanho da partícula. No entanto, não somente o tamanho de partícula é capaz de provocar um alargamento ou estreitamento

² k chamado de coeficiente de forma para um ponto da rede recíproca e de forma para o cristal no espaço direto [48].

³Medida no ponto onde a intensidade diminui pela metade.

dos picos de difração. A microdeformação (ϵ) também o faz [15]. A microdeformação é definida como a relação entre a variação média do parâmetro de rede (ou distância interplanar)⁴ e a média do parâmetro de rede que o cristal deveria ter se fosse perfeito, ou seja, a microdeformação mede o quanto o cristal se afasta da condição de perfeição. Escreve-se a microdeformação como [18]:

$$2\epsilon = \frac{\delta d}{d}. \quad (2.3)$$

Diferenciando a equação de Bragg considerando que não há dispersão no comprimento de onda, encontramos

$$2d \cos \theta (\delta \theta) + 2(\delta d) \sin \theta = 0, \quad (2.4)$$

o que nos fornece

$$\left| \frac{\delta d}{d} \right| = \cot \theta \delta \theta. \quad (2.5)$$

Deduz-se, assim, que a largura de linha provocada pela microdeformação dos cristais é dada por

$$\delta(2\theta) = 2 \left| \frac{\delta d}{d} \right| \tan \theta. \quad (2.6)$$

Chamando o termo $\delta(2\theta)$ de β_ϵ , ou seja, a largura do pico de difração provocada pela microdeformação. Assim, lembrando da definição de microdeformação dada na equação acima, condensamos a última equação da seguinte forma

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta. \quad (2.7)$$

Neste trabalho são considerados dois efeitos capazes de provocar um alargamento dos picos de difração: o tamanho de partícula e a microdeformação.

Neste ponto percebe-se que a equação de Scherrer fornece apenas uma estimativa para o tamanho de partícula na escala nanométrica, pois não considera que a microdeformação provoca alargamentos do pico de difração. Este fato faz com que os tamanhos de partícula calculados por difração de raios X sejam diferentes daqueles calculados por outras técnicas como a Microscopia Eletrônica de Transmissão, por exemplo. Por isso, faz-se necessário considerar outro método de analisar os resultados de uma medida de difração de raios X de tal forma que os tamanhos obtidos representem um valor mais real.

Existe um método de análise dos resultados de uma medida de difração de raios X que considera os alargamentos de linha provocados pela microdeformação e pelo tamanho

⁴A variação no parâmetro de rede ocorre quando o cristal possui imperfeições ou defeitos.

de partícula. Este método é conhecido como Gráfico de Williamson-Hall (WH) [19]. No gráfico de WH é possível separar os efeitos e determinar um tamanho de partícula bem como um valor para a microdeformação dos cristais. Neste método supõe-se que tanto o tamanho de partícula quanto a microdeformação contribuem para o alargamento dos picos de difração com perfis descritos por funções gaussianas ou lorentzianas [19]:

$$\beta = \beta_D + \beta_\epsilon(\text{Lorentziana}) \quad (2.8)$$

$$\beta^2 = \beta_D^2 + \beta_\epsilon^2(\text{Gaussiana}), \quad (2.9)$$

onde β é considerado como a soma das larguras dos picos de difração devido à microdeformação β_ϵ e devido ao tamanho de partícula β_D .

O método de Williamson-Hall assume que as contribuições de ambos os efeitos estão convolucionadas na largura do pico de difração segundo perfis Lorentzianos. Combinando a equação de Scherrer com largura do pico de difração provocada pela microdeformação chega-se à conhecida equação de Williamson-Hall [19] através dos seguintes passos:

A equação de Scherrer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta},$$

invertida produz

$$\beta_D = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}.$$

Tomando

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta$$

e substituindo na equação 2.8 (considerando um perfil lorentziano) temos

$$\beta = \beta_D + \beta_\epsilon,$$

ou

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta.$$

Que finalmente se torna a equação de Williamson-Hall

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \text{sen} \theta. \quad (2.10)$$

A aplicação prática do método de WH consiste na constução de um gráfico de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ versus $\text{sen} \theta$. Quando a amostra possui distribuição homogênea de tamanhos e microdeformação, o gráfico de WH é uma reta. O gráfico é, então, ajustado com função linear que fornece o valor da microdeformação através de sua inclinação e o tamanho de partícula

através de seu intercepto com o eixo. A inclinação da reta pode ser positiva, negativa ou nula. Valores positivos indicam expansão da rede ao passo que valores negativos indicam compressão da rede. No caso de inclinação nula temos partículas com microdeformação nula, ou seja, cristais perfeitos. Quando os pontos no gráfico de WH estão espalhados, não podemos ajustar com uma reta. Neste caso dizemos que a amostra é não-homogênea em tamanho e microdeformação.

O método do gráfico de Williamson-Hall fornece um valor médio de tamanho de partícula. Quando se deseja calcular o tamanho de partícula considerando direções cristalográficas específicas, sugerimos o uso de uma equação que chamamos de *Scherrer corrigida*. Esta equação é a mesma equação de Scherrer, mas aqui consideramos uma largura do pico de difração corrigida para os efeitos instrumentais e de microdeformação. A metodologia empregada para aplicar esta correção segue os passos:

- Determinar a microdeformação, ϵ , a partir da inclinação da reta no gráfico de Williamson-Hall. Esta inclinação poderá ser positiva, negativa ou nula.
- Determinar o tamanho médio de partícula a partir da intersecção da reta com o eixo das ordenadas.
- Calcular a largura de linha provocada pela microdeformação, $\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta$.
- Separar as contribuições devidas ao tamanho de partícula e à microdeformação na largura do pico de difração através da expressão

$$\beta = \beta_D \pm \beta_\epsilon,$$

onde β é a largura do pico de difração corrigida para os efeitos instrumentais, β_D é a largura de linha devida ao tamanho de partícula e β_ϵ é a largura de linha devida à microdeformação. O sinal + é usado quando a microdeformação é positiva, ou seja, quando há expansão da rede cristalina e o sinal - é usado quando a microdeformação é negativa, isto é, quando existe compressão na rede cristalina. No caso onde a microdeformação é muito pequena, temos cristais perfeitos e o alargamento do pico de difração provocado pela baixa microdeformação é desprezível.

- Finalmente, inverter a equação do ítem anterior para extrair β_D ,

$$\beta_D = \beta \mp \beta_\epsilon.$$

Esta largura é usada na equação de Scherrer (que agora está corrigida) para calcular

o tamanho de partícula para uma família de planos desejada:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos \theta}. \quad (2.11)$$

2.2 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

A equação fundamental descrevendo a difração de raios X pela matéria cristalina, $\lambda = 2d \sin \theta$, indica que o ângulo de difração, θ , varia inversamente com a separação dos planos da rede cristalina, d [20]:

$$\theta = \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d} \right). \quad (2.12)$$

Em cristais comuns, particularmente, os cristais inorgânicos, a maioria dos espaçamentos entre os planos da rede cristalina observados são da mesma ordem de magnitude que os raios X empregados para sua investigação. Substituindo $\lambda = d$ na equação 2.12 acima, encontramos,

$$\begin{aligned} \theta &= \arcsin \left(\frac{d}{2d} \right) \\ \theta &= \arcsin(0,5) = 30^\circ. \end{aligned}$$

Conclui-se que um padrão de difração comum deve estar centrado em $2\theta = 60^\circ$, que é de fácil observação. Isto foi de grande importância na elucidação da natureza dos raios X e no seu uso como ferramenta de investigação de estruturas cristalinas [20].

O estudo da difração de raios X a baixo ângulo surgiu quando se tornou necessário estudar grandes espaçamentos na rede cristalina, da ordem de dezenas a centenas de vezes maior que as distâncias interplanares típicas. Estes espaçamentos são encontrados em alguns minerais particulares e nos grandes polímeros e proteínas. No estudo de estruturas de cristais macromoleculares os padrões de difração devem ser estendidos para incluir ângulos muito pequenos. Por exemplo, com uma radiação $CuK\alpha$ e um espaçamento de 100\AA , o ângulo de difração calculado pela equação (2.12) será $0,44^\circ$ e, com um espaçamento de 1000\AA , o ângulo de difração será $0,044^\circ$. Isto ilustra a importância do espalhamento de raios X a baixo ângulo em áreas como a Bioquímica [20].

A partir da equação (2.12), pode-se pensar em utilizar comprimentos de onda cada vez maiores à medida que as distâncias aumentam, evitando o surgimento de padrões de difração em ângulos muito pequenos. Esta solução nem sempre é viável, uma vez que

nos deparamos com o fenômeno da absorção da radiação pela matéria. Consideremos um feixe de radiação monocromático de comprimento de onda λ e intensidade $I_0(\lambda)$ incidindo sobre um absorvedor de espessura t e densidade ρ . Uma parcela da energia incidente pode ser absorvida e a intensidade transmitida $I(\lambda)$ será dada por [16]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[-\frac{\mu}{\rho} \rho t \right], \quad (2.13)$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear, em $[L]^{-1}$ $\frac{\mu}{\rho}$ é o coeficiente de atenuação mássica do absorvedor para o comprimento de onda λ e densidade ρ . O coeficiente $\frac{\mu}{\rho}$ pode ser expresso pela relação (empírica) de Bragg-Pierce,

$$\frac{\mu}{\rho} = K Z^4 \lambda^3, \quad (2.14)$$

onde Z é o número atômico e K uma constante empírica.

Observando as equações (2.13) e (2.14), conclui-se que o aumento do comprimento de onda, resulta em aumento da absorção da radiação pela matéria, o que impõe limites ao experimento de difração no sentido em que a onda espalhada terá baixa intensidade. Por estas razões práticas, é reconhecida uma faixa de comprimentos de onda não utilizáveis para difração por cristais (2Å até o ultravioleta) [13].

No estudo de cristais com grandes distâncias interplanares somente a técnica operacional é diferente, a interpretação dos padrões está baseada nos mesmos princípios que a determinação de estruturas comuns. As dificuldades encontradas são grandes como resultado da complexidade da cela unitária e da imperfeição dos cristais. Nos cristais macromole-

culares o grau de perfeição é pequeno, por isso, raramente a teoria da difração de raios X por cristais perfeitos é uma boa aproximação para a difração de raios X a baixo ângulo. Neste domínio, a teoria da difração por cristais imperfeitos assume maior importância.

Segundo Guinier [20], os primeiros experimentos de espalhamento de raios X a baixo ângulo datam dos anos 1930's. Consideram-se como os dois pioneiros, os experimentos de Krishnamurti e Warren [21,22]. A partir destes dois experimentos a técnica difundiu-se rapidamente e muitos laboratórios passaram a contar com mais uma ferramenta de investigação.

Comumente, referi-se ao “Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo” por meio da sigla **SAXS** que é a abreviatura na lingua inglesa para “Small Angle X-Ray Scattering”.

2.2.1 Espalhamento por uma partícula

Quando um feixe de raios X atinge uma partícula, cada um de seus elétrons se torna uma fonte de onda espalhada. A amplitude da radiação espalhada por um ponto (fig. 3) \vec{r}_k , com fator de espalhamento f_k , na direção do vetor unitário \vec{s} é [20]

$$\begin{aligned} A_k &= A_e f_k e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}_k} \\ A_k &= A_e f_k e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_k}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde A_e é a amplitude espalhada por um elétron livre, \vec{s}_0 é o vetor unitário na direção da radiação incidente, \vec{s} é o vetor unitário na direção do feixe espalhado, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, 2θ é o ângulo de espalhamento ou de observação e \vec{q} é o vetor do espaço recíproco $\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0)$ (com módulo $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$).

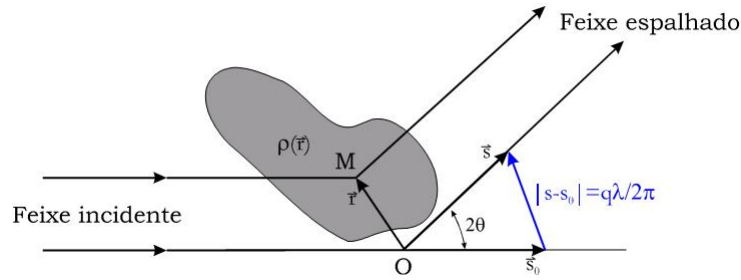


Figura 3: Esquema da difração por uma partícula [23].

Se o ângulo de espalhamento for nulo ($2\theta = 0^\circ$ na fig. 3), os raios espalhados estarão todos em fase. À medida que aumenta-se o ângulo de observação, cresce a diferença de fase entre as várias ondas espalhadas. Tem-se, então, uma amplitude de onda espalhada resultante para a partícula que varia em função do ângulo de observação em virtude da interferência destrutiva dada por [20, 23, 24]

$$A(\vec{q}) = \sum_k A_k = A_e(\vec{q}) \sum_k f_k e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_k} \quad (2.16)$$

Como a intensidade da onda espalhada, $I(\vec{q})$, é calculada através do produto de sua amplitude por sua conjugada complexa, AA^* , teremos [20, 23, 24]

$$I(\vec{q}) = A_e(\vec{q})^2 \sum_k \sum_j f_k f_j \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}), \quad (2.17)$$

onde $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$.

Em amostras estudadas freqüentemente por espalhamento de raios-X a baixo ângulo, as partículas podem se orientar em qualquer direção com a mesma probabilidade (não há uma orientação preferencial)[20, 23,24]. Em Física experimental não se pode medir uma quantidade pontual, todos os experimentos medem valores médios de quantidades. Portanto, quando se quer medir a intensidade espalhada, deve-se determinar a média da função $\cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk})$ quando o vetor posição \vec{r}_{jk} , com módulo r_{jk} , assume todas as orientações [20, 23, 24]. A probabilidade do ângulo entre os vetores \vec{r}_{jk} e \vec{q} ter valores entre ϕ e $\phi + d\phi$ é igual a $\frac{1}{2} \sin \phi$ [20, 23, 24]. A média da função será [20]:

$$\begin{aligned} \overline{\cos(\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk})} &= \int_0^\pi \cos(qr_{jk} \cos \phi) \frac{\sin \phi}{2} d\phi \\ &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos(qr_{jk} \cos \phi) \sin \phi d\phi \\ &= -\frac{1}{qr_{jk}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos(qr_{jk} \cos \phi) d(qr_{jk} \cos \phi) \\ &= \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Chega-se a expressão para a intensidade do feixe deduzida por Debye em 1915 [20, 23, 24]:

$$I(q) = A_e(q)^2 \sum_k \sum_j f_k f_j \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}}, \quad (2.19)$$

onde cada par de elementos espalhadores j e k , separados por uma distância r_{jk} dentro da partícula, contribui para a intensidade de espalhamento com uma dependência no ângulo de observação (implícito em q).

Na figura 4a pode-se ver o processo de espalhamento para uma partícula esférica. Supondo-se que as ondas espalhadas por dois pontos num ângulo de 2θ tenham uma diferença de caminho igual a 1λ . Incluindo-se o espalhamento de todos os elétrons, a superposição de ondas na direção 2θ resultará numa interferência destrutiva. Considerando ângulos de espalhamento menores, a diferença de fase ficará cada vez menor e a superposição das ondas começa a resultar numa interferência construtiva. A máxima intensidade espalhada é observada quando $2\theta = 0^\circ$, onde todas as ondas estão em fase [20, 23, 24].

De uma forma qualitativa, a curva de espalhamento para a partícula da figura 4a terá um perfil da curva 1 da figura 5. Considerando uma esfera maior (para o mesmo comprimento de onda, esfera da figura 4b) a interferência construtiva ocorrerá em ângulos bem menores que os da esfera anterior. O Perfil de espalhamento é mostrado na curva 2

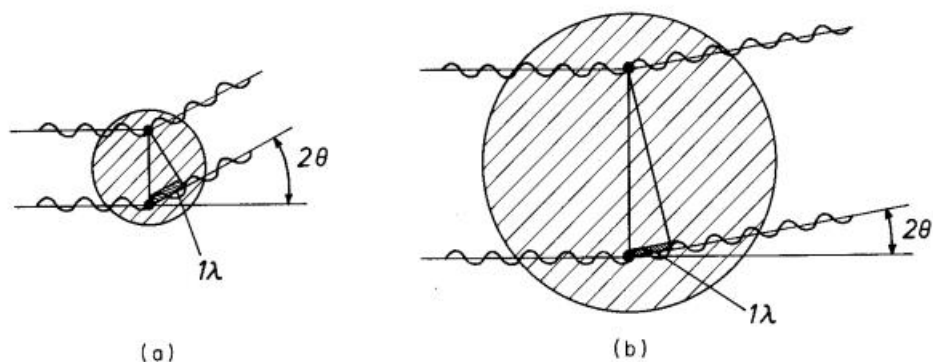


Figura 4: Esferas com diferentes tamanhos mostrando a difração [23].

da figura 5. Conclu-se que partículas grandes espalham com interferência construtiva em ângulos cada vez menores, como visto na figura 5 [20, 23, 24].

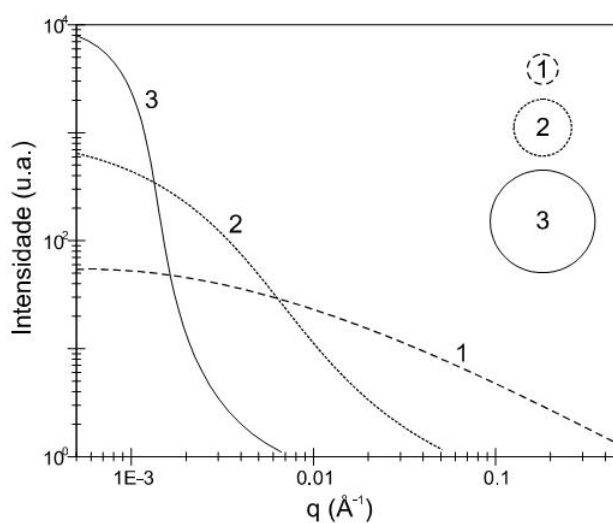


Figura 5: Gráficos de intensidade em função do parâmetro q para tamanhos crescentes de partícula ($1 < 2 < 3$) [23].

2.2.2 Aproximação de Guinier

A equação de Debye (eq. 2.19) expressa a intensidade espalhada no caso geral. Como estamos interessados no espalhamento a baixo ângulo, pode-se expandir a equação de

Debye nas vizinhanças de $q=0$ ⁵ [20, 23]:

$$\begin{aligned}
I(q) &= A_e(q)^2 \sum_k \sum_j f_k f_j \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}} \\
&= A_e(q)^2 \sum_k \sum_j f_k f_j \frac{1}{qr_{jk}} \left(qr_{jk} - \frac{1}{6} q^3 r_{jk}^3 + \frac{1}{5!} q^5 r_{jk}^5 - \dots \right) \\
&= A_e(q)^2 \sum_k \sum_j f_k f_j - \frac{q^2}{6} A_e(q)^2 \sum_k \sum_j f_k f_j r_{jk}^2 + \\
&+ \frac{q^4}{5!} A_e(q)^2 \sum_k \sum_j f_k f_j r_{jk}^4 - \dots
\end{aligned} \tag{2.20}$$

O primeiro termo nesta expansão é $(\sum_k f_k)^2$, que multiplicado por $A_e(q)^2$ é igual a $I(0)$. Para descrever o segundo termo consider-se como origem o centro de massa eletrônico da partícula tal que $\sum_k f_k \vec{r}_k = 0$. Lembrando que $r_{jk}^2 = r_j^2 + r_k^2 - 2r_j r_k \cos \alpha_{jk}$, onde α_{jk} é o ângulo entre os vetores \vec{r}_j e \vec{r}_k , pode-se escrever o segundo termo da expansão como [20, 23]:

$$\begin{aligned}
& -\frac{q^2}{6} A_e(q)^2 \sum_k \sum_j f_k f_j r_{jk}^2 = -\frac{q^2}{6} A_e(q)^2 \sum_k \sum_j f_k f_j (r_j^2 + r_k^2 - 2r_j r_k \cos \alpha_{jk}) \\
&= -\frac{q^2}{6} A_e(q)^2 \sum_k f_k \sum_j f_j r_j^2 - \frac{q^2}{6} A_e(q)^2 \sum_k f_k r_k^2 \sum_j f_j + \frac{q^2}{3} A_e(q)^2 \sum_k f_k r_k \sum_j f_j r_j \cos \alpha_{jk}
\end{aligned}$$

O termo em cosseno se anula, pois representa a projeção do vetor $\sum_k f_k \vec{r}_k$ (que é nulo) sobre o vetor \vec{r}_j . Portanto, pode-se escrever a intensidade espalhada como [20, 23, 24]:

$$I(q) = A_e(q)^2 \left\{ \left(\sum_k f_k \right)^2 \left[1 - \frac{q^2}{3} \frac{\sum_k f_k r_k^2}{\sum_k f_k} + \dots \right] \right\} \tag{2.21}$$

Introduz-se aqui um parâmetro R_0 definido pela relação [20]

$$R_0^2 = \frac{\sum_k f_k r_k^2}{\sum_k f_k}. \tag{2.22}$$

O parâmetro R_0 é o raio de giração da distribuição eletrônica da partícula em torno do centro de massa da distribuição eletrônica. Assim, pode-se escrever a equação 2.21

⁵Usando a expansão da função seno: $\sin \theta = \theta - \frac{\theta^3}{3!} + \frac{\theta^5}{5!} - \dots$

como

$$I(q) = A_e(q)^2 \left(\sum_k f_k \right)^2 \left[1 - \frac{q^2}{3} R_0^2 + \dots \right] \quad (2.23)$$

O termo entre colchetes na equação acima é reconhecido como sendo a expansão da função exponencial ⁶, o que permite escrever

$$\begin{aligned} I(q) &= A_e(q)^2 \left(\sum_k f_k \right)^2 \left[1 - \frac{q^2}{3} R_0^2 + \dots \right] \\ &= I(0) e^{-\frac{q^2}{3} R_0^2}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Esta expressão é conhecida como aproximação ou lei de Guinier.

O gráfico de Guinier, obtido fazendo $\ln I(q)$ contra q^2 , é uma reta,

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{q^2}{3} R_0^2, \quad (2.25)$$

com inclinação $\alpha = -\frac{R_0^2}{3}$. Medindo a inclinação da reta, determina-se o raio de giração

$$R_0 = \sqrt{-3\alpha}. \quad (2.26)$$

As partículas que melhor obedecem à lei de Guinier são esféricas ou quase esféricas. Partículas com formato de elipsóides, cilindros ou discos precisam ser consideradas de outra forma [24].

2.2.3 Espalhamento e distribuição de distâncias

A expressão deduzida por Debye para intensidade do feixe (eq. 2.19) pode ser generalizada como [23]

$$I(\vec{q}) = A_e(\vec{q})^2 \int_V \int_V \rho(\vec{r}_j) \rho(\vec{r}_k) \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}} dv_k dv_j. \quad (2.27)$$

Esta expressão mostra de forma clara que a intensidade medida é a transformada de Fourier da densidade eletrônica [23]. A estrutura completa da partícula é descrita pela distribuição de densidade eletrônica. Considerando um grande número de partículas contribuindo para o espalhamento, a intensidade é uma média. Por isso, perde-se informação de cada partícula individual e passa-se a representar o sistema por uma distribuição de

⁶ $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$

distâncias, $p(r)$. A relação entre os espaços real e recíproco se dá por meio das transformadas de Fourier direta e inversa. A cada espalhamento no espaço recíproco corresponde uma distribuição de distâncias no espaço real. A figura 6 mostra de forma qualitativa esta relação [24].

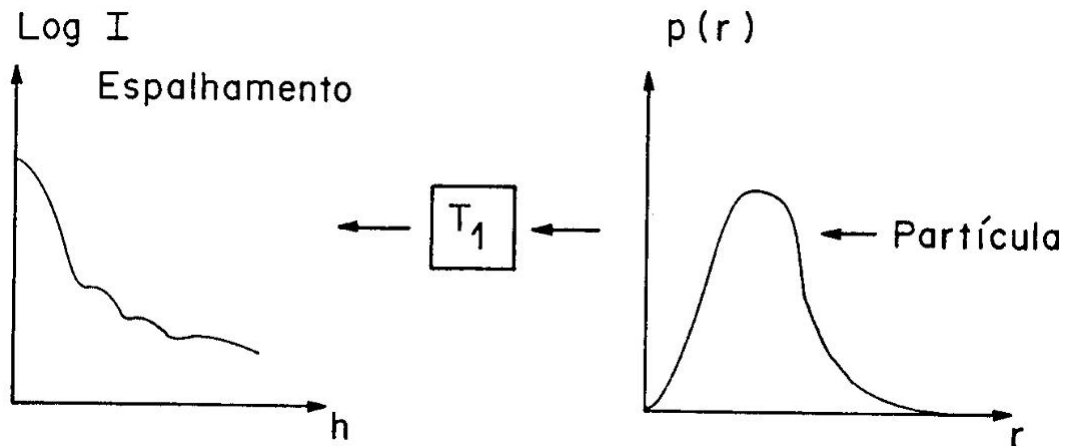


Figura 6: Relação entre os espaços real e recíproco [24].

A partir da função distribuição de distâncias podemos determinar a máxima dimensão em uma partícula, D_{max} . Esta é lida diretamente na curva de $p(r)$ contra r , pois corresponde ao ponto em que a função se anula [20, 24]:

$$p(r) = 0 \Leftrightarrow r \geq D_{max}.$$

A forma da função distribuição de distâncias também fornece informações importantes, pode-se reconhecer e distinguir alguns tipos de partícula: globulares compactas, alongadas em uma dimensão (com seção transversal constante: cilindros e prismas; com seção transversal variável: elipsóides). As partículas não homogêneas que possuem duas ou mais regiões com densidades eletrônicas diferentes podem ser identificadas [24]. A figura 7 mostra exemplos de vários sistemas com suas respectivas funções $p(r)$ [24].

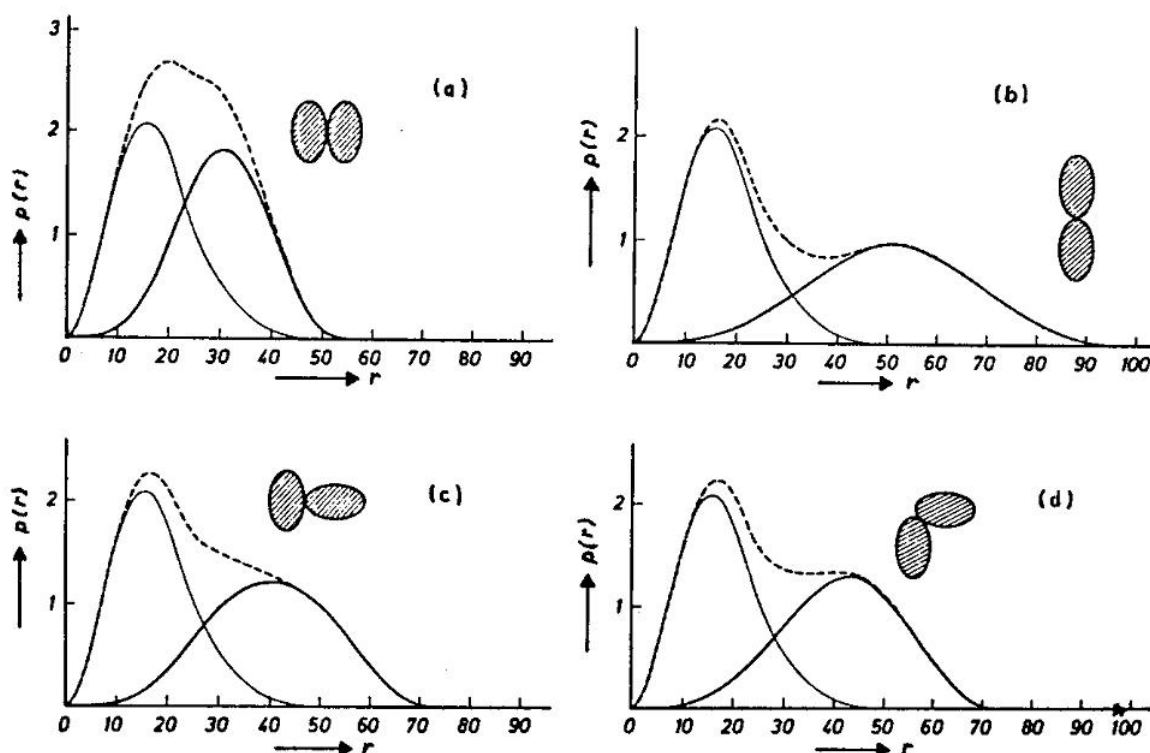


Figura 7: Funções distribuição de distâncias de modelos compostos por elipsóides [24].

2.2.4 Aplicações do espalhamento de raios-X a baixo ângulo

Uma rápida pesquisa mostra o crescente número de trabalhos científicos usando o espalhamento de raios X a baixo ângulo. Para se ter uma idéia, desde 1945, foram publicados mais de cinco mil artigos, sendo que um mil deles concentra-se nos anos de 2007 e 2008. Este elevado número de trabalhos se deve à versatilidade da técnica.

O livro do Guinier [20] contém um capítulo inteiro dedicado exclusivamente a falar das aplicações do SAXS:

- Grandes moléculas
 - Soluções diluídas
 - Soluções concentradas
- Polímeros
 - Estudo de soluções
 - Estudo de fibras

- Arranjos de micelas
- Sólidos dispersos - Catálise
- Carbonos
- Catálise
- Soluções coloidais
- Heterogeneidades em sólidos - Aplicações em metalurgia
- Heterogeneidades em metais puros
- Heterogeneidades em soluções sólidas

Como dito anteriormente, o SAXS se revela extremamente versátil prestando-se ao estudo das mais diversas áreas. Um pesquisador que domina esta técnica terá uma grande capacidade de diálogo com outras disciplinas contribuindo para a interdisciplinaridade. O número crescente de trabalhos em espalhamento de raios X a baixo ângulo atesta a sua importância.

Teve-se uma amostra de como o SAXS pode ser utilizado para extrair parâmetros estruturais como o raio de giração e a máxima dimensão de uma partícula na amostra. Em contrapartida, o SAXS ainda é uma técnica relativamente cara e o acesso é restrito, pelo menos para nós pesquisadores nas regiões Norte e Nordeste do Brasil. Salvo engano, o Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará é o primeiro do Norte e Nordeste a adquirir um equipamento deste porte.

O pleno funcionamento possibilitará uma maior compreensão da técnica bem como interação com outros grupos de pesquisa. Este trabalho contribuirá não só na prática experimental, mas também, no aprofundamento cada vez mais intenso dos fundamentos do espalhamento de raios X a baixo ângulo.

2.3 Espectroscopia Mössbauer

Rudolph Ludwig Mössbauer descobriu o fenômeno da absorção nuclear ressonante livre de recuo em 1958 durante as pesquisas para a sua tese de doutorado; as primeiras indicações de interações hiperfinas de compostos químicos usando a técnica desenvolvida a partir da descoberta de Mössbauer foram obtidas por Kistner and Sunyar em 1960. Destes primórdios, a *Espectroscopia Mössbauer* emergiu rapidamente e a assombrosa versatilidade desta nova técnica logo levou à sua extensiva aplicação a uma ampla variedade de problemas químicos e do estado sólido [25]. A descoberta de R. L. Mössbauer foi tão impressionante quanto sua correta interpretação do fenômeno, rendendo-lhe, por isso, o prêmio nobel em 1961.

Para vislumbrar a razão de tanto alarde em torno da descoberta de Mössbauer, é necessário revisar o fenômeno da absorção nuclear ressonante de raios- γ e compará-lo com o chamado efeito Mössbauer. Isso será feito nas próximas seções.

2.3.1 A absorção nuclear ressonante de raios- γ

É sabido que os núcleos atômicos possuem estados de energia quantizados; a menor energia corresponde o *estado fundamental* e os demais valores de energia caracterizam *estados excitados*. Sendo assim, um núcleo só pode sofrer transições entre estados de energia com valores bem definidos. A transição de um estado excitado até o estado fundamental é acompanhada da emissão de um raio- γ carregando a diferença de energia entre os níveis envolvidos no processo. Em competição com a *emissão- γ* , existe um processo chamado de *conversão interna*, onde a energia envolvida na transição é dada a um elétron extra-nuclear [26].

Considere que um núcleo fixo se encontra em um estado excitado com energia E_e . Ao decair para o estado fundamental de energia E_f , ele emite um raio- γ com energia igual à diferença energética entre os dois estados considerados $E_\gamma = E_e - E_f$ [27, 28]. Se um outro núcleo fixo e idêntico, estiver inicialmente no estado fundamental E_f , passará, ao absorver o raio- γ noutro emitido, para o estado excitado E_e , caracterizando uma *absorção nuclear ressonante*. Após um intervalo de tempo, o núcleo poderá decair para o seu estado fundamental através de um dos processos citados acima [27, 28].

2.3.2 Decaimentos radioativos e o princípio da incerteza de Heisenberg

Vale lembrar que uma espécie radioativa é um núcleo instável e decai buscando a estabilidade. Os três tipos mais comuns de decaimento são chamados alfa(α), beta(β) e gama(γ). Estes decaimentos seguem uma lei exponencial $N = N_0 e^{-\lambda t}$, onde N é o número de núcleos no estado instável em um tempo t , N_0 é o número de núcleos no estado instável quando $t=0$ e λ é uma constante característica de cada espécie radioativa (constante de decaimento) [29]. A taxa de decaimento radioativo é caracterizada pela meia-vida ($t_{1/2}$), que é o tempo necessário para que o número de núcleos instáveis iniciais em $t=0$ seja reduzido pela metade. Pode ser mostrado, a partir da lei de decaimento, que a meia-vida e constante de decaimento estão relacionadas por [29]

$$t_{1/2} = 0.693/\lambda \quad (2.28)$$

As meias-vidas para os processos radioativos variam de algo em torno de 10^{-10} s até 10^{17} anos. Por exemplo, o ^{57}Co tem uma meia-vida de 270 dias. Os estados nucleares excitados que emitem raios- γ , normalmente, têm meias-vidas bem curtas, usualmente na faixa de 10^{-10} até 10^{-6} s [29].

Pode-se definir uma grandeza chamada de vida média, τ , através da meia-vida fazendo $\tau = 1/\lambda (= t_{1/2}/0.693)$. As energias dos estados nucleares, excetuando o estado fundamental, não são bem definidas. Elas são caracterizadas por uma largura de linha, Γ , relacionada com o tempo de vida do estado, τ (a vida média), pelo princípio de incerteza de Heisenberg [29]

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (2.29)$$

Onde \hbar é a constante de Planck, $\hbar = 6,626 \times 10^{-34}$ joule.s, dividida por 2π .

Para ver como a relação de incerteza atua em um exemplo prático, observe na figura 8 a seguir, o esquema do decaimento do ^{57}Co instável para o ^{57}Fe estável [29].

Considere o estado excitado do ^{57}Fe , cuja meia-vida é $t_{1/2} = 97.7 \times 10^{-9}$ s, representado por **B** na figura 8. Aplicando as relações vistas anteriormente, calcula-se $\tau = 1.41 \times 10^{-7}$ s; da relação de incerteza de Heisenberg encontra-se que $\Gamma = 4.67 \times 10^{-9}$ eV⁷. A razão entre a largura de linha e a energia do fóton emitido no decaimento do estado excitado **B** acima,

⁷Lembre que 1 joule = 6.24×10^{18} eV

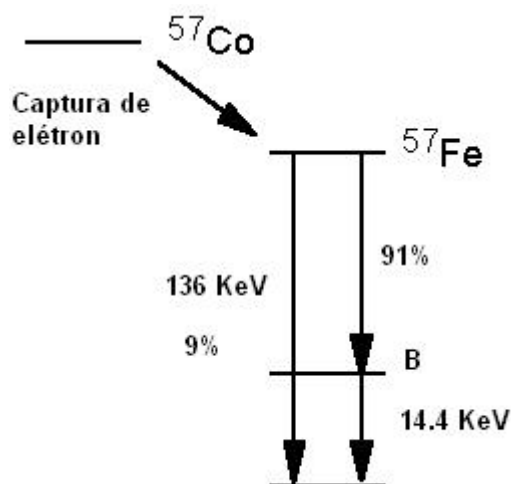


Figura 8: Diagrama para o decaimento $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ [29].

$\Gamma/E_\gamma = 6.67 \times 10^{-9}/14.4 \times 10^3 = 3.24 \times 10^{-13}$, mostra que a largura de linha é muito estreita comparada com a energia do fóton emitido [27, 28, 29].

2.3.3 Absorção ressonante

A absorção ressonante é fundamental para técnicas espectroscópicas modernas como, por exemplo, a espectroscopia de absorção no infravermelho e a espectroscopia Mössbauer. O equipamento básico para a maioria destas técnicas inclui uma fonte de radiação, cuja energia pode ser variada, um absorvedor e um detetor [27, 28, 29]. Os raios- γ são fótons muito energéticos, tendo energias entre 10KeV e 10MeV. Ao emitir um fóton, o núcleo recua para conservar o *momentum*. Os efeitos deste movimento podem ser calculados usando as leis de conservação do *momentum* e da energia. Considere um sistema atômico livre (deve-se pensar núcleo), de massa M e níveis de energia E_e e E_f separados por uma transição $E_t = E_e - E_f$ [27, 28, 29]. Considere o problema somente em uma dimensão (eixo-x de referência), sem perda de generalidade. Após a emissão do fóton, a conservação do *momentum* exige que o *momentum* P ganho pelo átomo cujo núcleo é emissor seja igual em módulo, mas oposto em sentido ao *momentum* do fóton emitido, $P_\gamma = E_\gamma/c$ (c é a velocidade da luz no vácuo⁸). Elevando ambos os *momenta* ao quadrado e dividindo-os por $2M$, tem-se [25 - 29]:

$$\frac{P^2}{2M} = \frac{P_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.30)$$

⁸ $c = 299792458\text{m/s}$

Se $P = Mv$ (onde v = velocidade de recuo), então, $P^2/2M = E_R$, a energia de recuo. Assim,

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.31)$$

Considere, agora, a conservação da energia. Se o núcleo excitado (energia E_e) tem uma velocidade V_x antes da emissão do fóton. Então, sua energia total é $E_e + \frac{1}{2}MV_x^2$. Um raio- γ de energia E_γ é emitido na direção-x; o núcleo decai para o estado fundamental (energia E_f) e o sistema terá uma nova velocidade v devido ao recuo (a velocidade de recuo pode ser negativa ou positiva). Do princípio de conservação da energia [25 - 29]:

$$E_e + \frac{1}{2}MV_x^2 = E_f + E_\gamma + \frac{1}{2}M(V_x + v)^2 \quad (2.32)$$

Rearranjando os termos e notando que $E_t = E_e - E_f$ ⁹, tem-se:

$$E_t - E_\gamma = E_e - E_f - E_\gamma = \frac{1}{2}M(V_x^2 + v^2 + 2V_xv) - \frac{1}{2}MV_x^2 \quad (2.33)$$

$$E_t - E_\gamma = \frac{1}{2}Mv^2 + MV_xv = E_R + E_D \quad (2.34)$$

Onde, $E_R = \frac{1}{2}Mv^2$ é a energia cinética de recuo (note que não há dependência com a velocidade inicial do núcleo V_x) e $E_D = MV_xv$ é o termo dependente da velocidade inicial do núcleo V_x chamado de um termo Döppler.

Da equação 2.34 acima, torna-se evidente que existe uma diferença entre as energias de transição e do fóton emitido. E_γ é menor que E_t pela energia cinética de recuo E_R e pelo termo Döppler E_D [25 - 29].

Considere um conjunto grande de átomos cujos núcleos são emissores de radiação- γ . Para obter uma expressão conveniente para E_D ¹⁰, troque-o por \overline{E}_D para indicar que se trata do recuo de um conjunto de núcleos. Conforme Bancroft [29], para o movimento térmico dos átomos livres (modelo de gás ideal), a energia cinética média é dada por $\frac{1}{2}M\overline{V}_x^2 \approx k_B T$, onde \overline{V}_x^2 é velocidade quadrática média dos átomos, k_B é a constante de Boltzmann e T é temperatura absoluta. Rearranjando a expressão acima, tem-se [29]:

$$\overline{V}_x = (2k_B T/M)^{1/2} \quad (2.35)$$

⁹ E_t é a energia da transição.

¹⁰agora do conjunto de núcleos.

E substituindo \bar{V}_x e $v = (2E_R/M)^{1/2}$ em $\bar{E}_D = Mv\bar{V}_x$, obtém-se:

$$\bar{E}_D = 2(E_R k_B T)^{1/2} \quad (2.36)$$

Assim, o termo E_R desloca a energia disponível para o fóton emitido devido ao recuo do núcleo, o termo Döppler \bar{E}_D é dependente da distribuição de velocidades dos átomos: o movimento térmico dos núcleos provoca um alargamento na linha de emissão (alargamento Döppler). Portanto, a distribuição de energia do fóton emitido tem um perfil mostrado na curva da esquerda na figura 9, a seguir, segundo Bancroft [29].

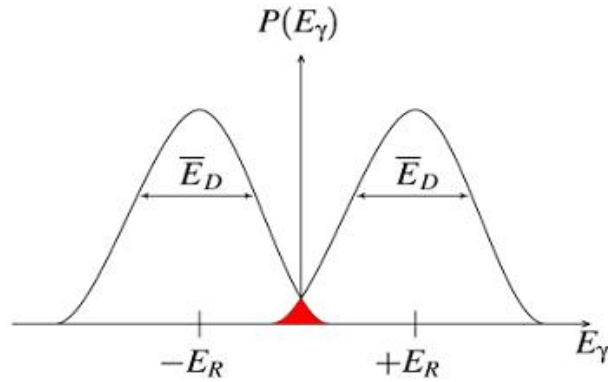


Figura 9: Na figura, na curva da esquerda, vê-se o perfil da distribuição de energia do fóton emitido. O esquema completo refere-se ao fenômeno de absorção-emissão para dois sistemas nucleares idênticos (a curva da direita é atribuída à absorção); a área de intersecção colorida em vermelho é a região de absorção nuclear ressonante de raios- γ [30].

Observe que na figura 9 não aparece explicitamente a largura de linha de Heisenberg Γ . Segundo Bancroft [29], isto acontece porque o termo Döppler \bar{E}_D é, tipicamente, maior que a largura de linha de Heisenberg. A largura de linha de Heisenberg será de importância considerável no caso em que o termo Döppler for desprezível, ou seja, quando os núcleos estiverem fixos [25 - 29].

Até aqui considerou-se apenas o processo de emissão de fótons. Imagine, agora um conjunto de núcleos absorvedores, idênticos aos emissores e no estado fundamental. Seguindo a mesma linha de raciocínio do processo de emissão, a diferença na absorção residirá no fato de que a equação do balanço de energia será [25 - 29]:

$$E_\gamma = E_t + E_R + \bar{E}_D \quad (2.37)$$

Observe que neste processo de absorção, a energia do fóton deve suprir a energia demandada para excitar o núcleo, bem como o recuo e o termo Döppler. Dessa forma, a distribuição de energia no processo de absorção é espelhada em relação à linha central da

figura 9; esta linha corresponde à energia envolvida na transição do estado excitado até o estado fundamental do núcleo emissor e vice-versa para o núcleo absorvedor, quando não se consideram o recuo e o alargamento Döppler. Observe na figura 9 que a região onde ocorre a absorção nuclear ressonante de raios- γ é representada pela intersecção das curvas destacada na cor vermelha [25 -29].

A observação da figura 9, bem como das equações que a originaram, conduz à conclusão de que a absorção nuclear ressonante de raios- γ será dificultada pela utilização de raios- γ muito energéticos (equação 2.31), e pela diminuição de temperatura (equação 2.36) [25 - 29]. Esta conclusão é fundamental para entender a descoberta do efeito Mössbauer.

2.4 A observação do efeito Mössbauer

Quando estava trabalhando com absorção nuclear ressonante de raios- γ em ^{191}Ir para sua tese de doutorado, Rudolph Ludwig Mössbauer deparou-se com um estranho fenômeno: a absorção nuclear ressonante de raios- γ crescia ao resfriar a amostra [29,31]. Note que este fenômeno contraria a conclusão obtida das equações 2.31 e 2.36 para absorção nuclear ressonante de raios- γ vista anteriormente. A grandeza de R. L. Mössbauer está no fato de que ele não ignorou este estranho fenômeno em seus experimentos, mas fez um esforço para entendê-los tanto de um ponto de vista experimental quanto teórico. Os principais pontos de sua descoberta e explicação foram publicados em um artigo científico de 1958 [31]. O raciocínio de Mössbauer será esboçado a seguir.

Considere, primeiro, um núcleo excitado rigidamente fixo em um sólido. Um núcleo emissor não pode ser removido de sua posição na rede cristalina. Similarmente, se os núcleos têm posições fixas, eles não podem ter um movimento térmico considerável. Portanto, \overline{E}_D torna-se desprezível comparado com a largura de linha de Heisenberg Γ . O mesmo raciocínio pode ser elaborado para o núcleo absorvedor. Assim, para núcleos fixos, $E_t \approx E_\gamma$ e os perfis de energia da fonte e do absorvedor estão completamente superpostos com largura aproximadamente igual a Γ . Na figura 9, troque \overline{E}_D por Γ e superponha as duas curvas desprezando as energias de recuo E_R [29].

A situação descrita acima é um caso ideal. A energia de recuo pode ser transferida para excitar uma vibração da rede. A rede é um sistema quantizado e não pode ser excitado de qualquer forma (o *quantum* da rede é o fônon). No modelo simples de Einstein ¹¹, uma

¹¹este modelo será definido logo adiante.

energia de $\pm h\nu, \pm 2h\nu, \pm 3h\nu$, etc. é necessária para excitar a rede. A energia de recuo deve ser ao menos igual à menor energia de excitação da rede para poder excitá-la. Se a energia de recuo for menor que a menor energia de excitação da rede, os núcleos emitem e absorvem sem recuar. Novamente, E_R e \overline{E}_D são desprezados e $E_t \approx E_\gamma$. A ressonância é facilmente observada [25 - 31].

Concluindo, o efeito Mössbauer é a absorção nuclear ressonante de raios- γ livre de recuo.

2.4.1 A fração Mössbauer, f

O desenvolvimento anterior leva a pensar que o efeito Mössbauer é observado apenas em sólidos. Será possível observá-lo em líquidos ou gases? A resposta é dada a seguir.

Nos processos de emissão e absorção de fótons por núcleos em sólidos, uma fração deles será livre de recuo, ou seja, sua energia de recuo é incapaz de excitar fônons na rede cristalina. Esta fração, f , é chamada de fração Mössbauer [29] ou fração livre de recuo [31]. f representa a probabilidade de ocorrerem transições nucleares sem excitação de fônons na rede e varia de sólido para sólido assim como decresce à medida que E_γ (e, conseqüentemente, E_R) cresce ¹², pois aumentando-se a energia de recuo, atinge-se o ponto tal que os fônons da rede podem ser excitados. Greenwood [25] acrescenta que a fração Mössbauer depende também da temperatura: maior temperatura implica menor f e vice-versa.

Greenwood [25] apresenta uma expressão geral para o fator f :

$$f = \exp\left(\frac{-4\pi^2\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right), \quad (2.38)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio- γ , $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude vibracional quadrática média do núcleo. Esta expressão indica que a probabilidade de ocorrerem transições nucleares livres de recuo decresce exponencialmente com o quadrado da energia do raio- γ ¹³. Segundo esta equação, o fator f cresce exponencialmente quando $\langle x^2 \rangle$ diminui; $\langle x^2 \rangle$ por sua vez depende do quão forte o núcleo está preso na rede cristalina assim como da temperatura. Portanto, para se ter boa eficiência, é necessário que as vibrações nucleares sejam pequenas comparadas ao comprimento de onda do raio- γ . Esta é a razão pela qual

¹²veja a equação 2.31.

¹³lembre que $E_\gamma = hc/\lambda$.

o efeito Mössbauer não é detectável em gases e líquidos ¹⁴ [29].

Um estudo da dependência de f com a temperatura leva em conta o modelo de sólido usado. Greenwood [25] descreve da seguinte forma:

- **O modelo de Einstein** [27]

Criado por Einstein em 1907, é o modelo mais simples e supõe que o sólido é composto de um grande número de osciladores harmônicos lineares independentes cada um vibrando com uma frequência w_E . A energia de transição entre dois níveis consecutivos é sempre a mesma. A expressão para o fator- f , considerando este modelo de sólido é:

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{k\theta_E}\right) \quad (2.39)$$

Onde θ_E é a temperatura característica da rede cristalina dada por $k\theta_E = \hbar w_E$, e k é a constante de Boltzmann.

- **O modelo de Debye** [27]

O modelo de Debye abandona a idéia de uma única frequência vibracional e incorpora um contínuo de frequências variando desde zero até um valor máximo w_D e segue a distribuição $N(w) = constante \times w^2$. Uma temperatura característica θ_D , chamada temperatura de Debye, é definida como $\hbar w_D = k\theta_D$ ¹⁵. A frequência média é dada por $\hbar\bar{w} = \frac{3}{4}\hbar w_D$.

Para baixas temperaturas, o modelo de Debye conduz à seguinte expressão para a fração livre de recuo:

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{k\theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2}\right)\right), T \ll \theta_D \quad (2.40)$$

Onde T é a temperatura absoluta.

Com as duas últimas expressões para a fração livre de recuo chega-se aos seguintes resultados sobre o efeito Mössbauer [31]:

1. a fração livre de recuo decresce quando o raio- γ emitido é mais energético (deve-se lembrar que há uma relação entre a energia de recuo e a energia do raio- γ emitido dada na equação 2.31);

¹⁴segundo Bancroft [19], o efeito Mössbauer pode ser observado em líquidos bastante viscosos.

¹⁵A temperatura de Debye θ_D varia de 88 K para o chumbo até 1000 K para o berílio.

2. a fração livre de recuo cresce exponencialmente com a diminuição da temperatura. Esta foi a observação feita por Rudolph L. Mössbauer em seus experimentos.
3. a fração livre de recuo é tão maior quanto menor forem as temperaturas de Einstein ou Debye do sólido.

2.4.2 O espectro Mössbauer

Os componentes básicos para a obtenção de um espectro Mössbauer são: uma fonte radioativa, um dispositivo para controlar a velocidade da fonte radioativa, um absorvedor (material que se deseja estudar) e um detector.

Num experimento de espectroscopia Mössbauer mede-se a quantidade de raios- γ detectados em função da velocidade da fonte radioativa relativa ao absorvedor. A figura 10 mostra o esquema simplificado da obtenção de um espectro Mössbauer. Quando a fonte radioativa se move com velocidade v , o raio- γ emitido por ela tem energia $E_\gamma(1 + v/c)$ na direção do movimento, devido ao efeito Döppler. Esse ajuste na energia do fóton provoca o deslocamento do centro da linha de emissão pela quantidade $E_\gamma v/c$. Sabe-se que as curvas de emissão e absorção se superpõem completamente para núcleos emissores e absorvedores idênticos e de vizinhanças também idênticas. Para núcleos idênticos, porém, com vizinhanças diferentes a velocidade impressa à fonte radioativa fornece o ajuste de energia necessário para reestabelecer a absorção ressonante. O material que absorve a radiação gama reemite-a em uma direção qualquer diminuindo a taxa de contagem no detector.

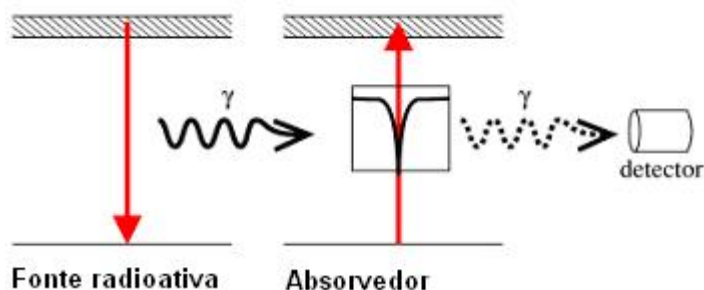


Figura 10: Esquema simplificado para obtenção de um espectro Mössbauer [30].

Resulta, assim, o espectro de transmissão representado na figura 11. Observe que a velocidade impressa à fonte radioativa é de mm/s . Esta velocidade deve ser suficiente para varrer toda a região de ressonância, ou seja, deslocar a curva de emissão sobre a curva

de absorção. Note que ambas as curvas têm largura Γ dada pela relação de incerteza de Heisenberg (equação 2.29). Finalmente a curva de transmissão terá largura igual a 2Γ [25 - 29].

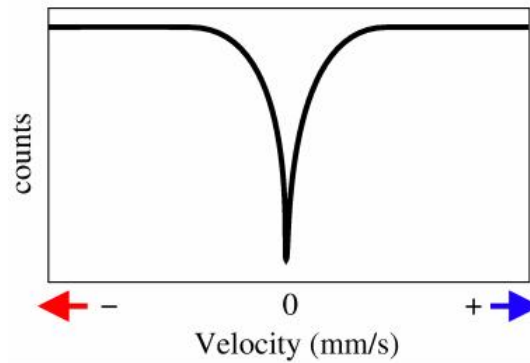


Figura 11: Espectro de transmissão resultante de um experimento de espectroscopia Mössbauer [30].

2.5 Interações hiperfinas: parâmetros Mössbauer

A absorção nuclear ressonante de raios gama envolvida no efeito Mössbauer tem uma sensibilidade com o ambiente extranuclear de tal forma que diferentes compostos apresentam diferentes espectros. As diferenças nos espectros são atribuídas às conhecidas *Interações Hiperfinas* resultantes das interações núcleo-elétrons e núcleo-campos magnéticos [25 - 29].

Nos tópicos seguintes desenvolve-se uma breve descrição das interações hiperfinas.

2.5.1 Deslocamento isomérico ou “isomer shift”.

Para muitos propósitos, é adequado considerar o núcleo atômico como uma carga elétrica pontual cuja influência sobre os elétrons é descrita através do potencial coulombiano. Contudo, o núcleo tem um volume finito e isto deve ser levado em conta quando se consideram interações núcleo-elétron porque uma função de onda de um elétron- s , $\Psi(x, y, z)_s$, implica uma densidade eletrônica não-nula dentro do volume nuclear alterando as energias no níveis nucleares. Este ajuste nos níveis de energia para um núcleo pertencente a um composto pode ser comparado com os níveis de energia de um núcleo livre (átomo livre), ou pode-se comparar os ajustes entre os níveis de energia dos núcleos da

fonte e do absorvedor. O deslocamento isomérico é resultado deste tipo de interação núcleo-elétron [25 - 29].

Inicialmente, considere o núcleo como uma carga elétrica pontual. O potencial elétrico ϕ_p a uma distância r do núcleo é dado por [25 - 29]

$$\phi_p = \frac{Ze}{r} \quad (2.41)$$

Onde Z é o número atômico, e a carga elétrica elementar e r é o ponto onde se deseja saber o potencial ($0 \leq r \leq \infty$).

Agora, seja o núcleo uma esfera de raio R uniformemente carregada. O potencial elétrico $\phi(r)$ devido a esta distribuição de cargas é dado por Greiner [32]:

$$\frac{Ze}{R} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) \iff r \leq R \quad (2.42)$$

$$\frac{Ze}{r} \iff r \geq R. \quad (2.43)$$

Seja $\rho_{el} = -e |\Psi(0)_s|^2$ (suponha constante) a densidade de elétrons no volume nuclear. Considere a interação núcleo-elétron usando os dois modelos de distribuição de carga nuclear pontual e espacial. A diferença na energia eletrostática de interação, δE , nos dois modelos é

$$\delta E = \int_0^R -e |\Psi(0)_s|^2 \left[\frac{Ze}{R} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right) - \frac{Ze}{r} \right] 4\pi r^2 dr \quad (2.44)$$

Que conduz a

$$\delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\Psi(0)_s|^2 \quad (2.45)$$

Se o raio nuclear for diferente para os estados excitado (e) e fundamental (f), haverá uma diferença nos valores de δE e a energia da transição nuclear será

$$\Delta E = \delta E_e - \delta E_f = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)_s|^2 (R_e^2 - R_f^2) \quad (2.46)$$

Os valores de R são constantes nucleares, mas os valores $|\Psi(0)_s|^2$ variarão conforme o composto. Normalmente, o átomo emissor e o átomo absorvedor estão em ambientes químicos diferentes, cada um deles possuindo um valor de ΔE característico [25 - 29]. Em um experimento Mössbauer pode-se medir a diferença entre essas energias Comparando a energia de transição nuclear na fonte (F) e no absorvedor (A)[25-29]. O deslocamento isomérico, δ , medido no experimento Mössbauer é a diferença entre as energias de

transição do núcleo nos dois ambientes químicos diferentes (fonte e absorvedor) [25 - 29]. O deslocamento isomérico é dado por

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) [|\Psi(0)_s|_A^2 - |\Psi(0)_s|_F^2] \quad (2.47)$$

Para atingir a absorção ressonante, uma velocidade Döppler unidimensional (v) é fornecida à fonte alterando a energia da radiação gama por $(v/c)E_\gamma$ [29]. Esta energia é da ordem de $10^{-9}eV$. Em um espectro Mössbauer, o deslocamento isomérico surge como um deslocamento da linha espectral no sentido da velocidade positiva ou negativa [25 - 29].

A fonte é um material padrão, no caso da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe , o ^{57}Co . Os valores de δ são sempre tomados com relação ao ferro metálico [25 - 29].

Por conter fatores que representam propriedades do ambiente químico que envolve o núcleo, o deslocamento isomérico pode ser usado para dar informações a respeito do ambiente onde se localiza o átomo de prova, no caso, o ferro [25 - 29].

2.5.2 Interação elétrica quadrupolar

O desdobramento dos níveis de energia nucleares resultante da interação eletrostática entre o momento de quadrupolo elétrico (Q) e o gradiente de campo elétrico no núcleo devido às cargas que o cercam é chamado de Desdobramento quadrupolar, Δ [25 - 29].

Em geral, o núcleo não pode ser considerado como uma distribuição de cargas esfericamente simétrica. A expansão da carga nuclear em multipolos contém um termo quadrupolar. O momento de quadrupolo nos dá, através de seu sinal, uma idéia do afastamento da simetria esférica do núcleo: um núcleo esfericamente simétrico tem momento de quadrupolo nulo, um momento de quadrupolo negativo indica que o núcleo é achatado em torno de seu eixo de simetria e um momento de quadrupolo positivo indica que o núcleo é alongado em torno de seu eixo de simetria [25 - 29].

Do ponto de vista das interações hiperfinas, um núcleo com momento de quadrupolo diferente de zero ($Q \neq 0$) imerso em um campo elétrico externo não homogêneo, \vec{E} , experimentará uma interação elétrica quadrupolar [25 - 29].

O aparecimento de um gradiente de campo elétrico no núcleo é devido a elétrons do próprio átomo e a íons da rede próximos ao núcleo.

O gradiente de campo elétrico no núcleo é definido como um tensor [25]:

$$E_{ij} = -V_{ij} = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right) \quad (2.48)$$

Onde $x_i, x_j = x, y, z$ e V é o potencial eletrostático.

Escolhendo-se um sistema de referência onde o tensor gradiente de campo elétrico seja diagonal, ou seja, $V_{ij} = 0$ se $i \neq j$, o tensor será especificado completamente através de das componentes V_{ii} . Por outro lado, a equação de Laplace requer que a soma das derivadas de segunda ordem do potencial eletrostático seja nula [27]

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.49)$$

É possível escolher o sistema de referência de tal forma que $V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$ [27]. Consequentemente, somente dois parâmetros são necessários para especificar completamente o gradiente de campo elétrico. Segundo Greenwood [25], os escolhidos são, em geral:

- a componente $V_{zz} = eq$, a máxima componente do gradiente de campo elétrico e,
- um parâmetro de assimetria η que varia entre 0 e 1, definido como

$$\eta = \frac{(V_{yy} - V_{xx})}{V_{zz}} \quad (2.50)$$

O Hamiltoniano que descreve a interação entre o gradiente de campo elétrico e o momento de quadrupolo do núcleo é dado por [25]

$$\hat{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I + 1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (2.51)$$

Onde $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ são os operadores de spin nucleares e I é o número quântico de spin do núcleo.

O caso mais simples a se considerar é quando o gradiente de campo elétrico tem simetria axial, ou seja, $V_{xx} = V_{yy} \neq V_{zz}$ e $\eta = 0$. Os autovalores do Hamiltoniano são dados por (Greenwood [25])

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I + 1)] \quad (2.52)$$

Os autovalores dados acima são duplamente degenerados em I_z ($E_Q(+I_z) = E_Q(-I_z)$). Para $I = 1/2$, existe somente um nível de energia, mas para $I = 3/2$, existem dois autovalores de energia distintos: $+e^2 q Q/4$ para $I_z = \pm 3/2$ e $-e^2 q Q/4$ para $I_z = \pm 1/2$.

As leis de conservação do *momentum angular* e da paridade conduzem à definição de regras de seleção que caracterizam a transição entre dois estados [27]. São permitidas transições nucleares em que a variação em I_z seja nula ou igual a ± 1 [27].

A transição- γ entre os estados nucleares excitado, com $I = 3/2$, e fundamental com, $I = 1/2$, resulta em duas transições:

De $|I = 3/2; I_z = \pm 3/2\rangle$ para $|I = 1/2; I_z = \pm 1/2\rangle$ e,

De $|I = 3/2; I_z = \pm 1/2\rangle$ para $|I = 1/2; I_z = \pm 1/2\rangle$.

Considere o estado excitado, com $I = 3/2$. Teremos dois estados nucleares: $|I = 3/2; I_z = \pm 3/2\rangle$ e $|I = 3/2; I_z = \pm 1/2\rangle$. A separação energética entre eles é chamada de desdobramento quadrupolar,

$$\Delta = \left| \frac{1}{2} e^2 q Q \right| \quad (2.53)$$

A figura 12 seguinte mostra um espectro Mössbauer com as transições nucleares citadas acima e o respectivo desdobramento quadrupolar.

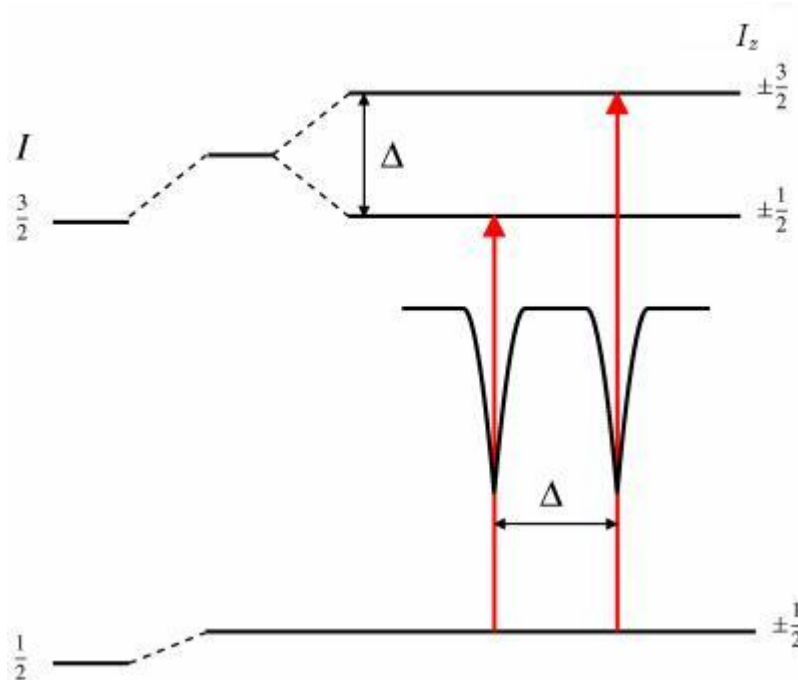


Figura 12: Desdobramento quadrupolar [30].

Se o gradiente de campo elétrico não tiver simetria axial, os autovalores de energia para $I = 3/2$ são dados, exatamente, por Greenwood [25]:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3I_z^2 - I(I + 1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.54)$$

A separação entre as linhas de absorção no espectro Mössbauer, ou seja, o desdobramento quadrupolar será dado por

$$\Delta = \frac{1}{2}e^2qQ\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.55)$$

2.5.3 Interação magnética

A terceira interação hiperfina importante é o efeito Zeeman nuclear. Ele ocorrerá se houver um campo magnético no núcleo. O campo magnético pode ser originado dentro do próprio átomo, dentro do cristal ou como resultado da colocação do composto em um campo magnético externamente aplicado. Considere apenas que existe um campo magnético \vec{H} e que sua direção define o eixo principal z [25 - 29].

O hamiltoniano, \hat{H} , que descreve a interação hiperfina entre o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ e campo magnético é dada por [25]:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \hat{I} \cdot \vec{H} \quad (2.56)$$

Onde μ_N é o magnéton de Bohr $(e\hbar/2Mc)^{16}$, \hat{I} é o operador de “spin” nuclear e g é o fator-g nuclear.

O hamiltoniano tem $2I + 1$ autovalores de energia dados por [25]

$$E_m = -g\mu_N H m_I \quad (2.57)$$

Onde m_I é o número quântico magnético representando a componente z do “spin” nuclear ($m_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$). O campo magnético desdobra o nível nuclear do “spin” I em $2I + 1$ subestados não degenerados igualmente espaçados de $-g\mu_N H$.

Greenwood [25] afirma que as transições Mössbauer só podem ocorrer entre os níveis nucleares se a variação em m_I for 0 ou ± 1 , ou adicionalmente, em alguns casos igual a 2.

O espectro Mössbauer resultante da transição entre os estados excitado (e) e fundamental (f) é dependente do número total de subestados dos estados fundamental $2I_f + 1$ e excitado $2I_e + 1$, como também da regra de seleção para o número quântico magnético m_I citada acima.

Para o núcleo do ^{57}Fe , as transições possíveis entre o primeiro estado excitado ($I = 3/2$) e o estado fundamental ($I = 1/2$) somam seis e são mostradas na figura 13.

¹⁶ e é a carga elétrica elementar, M é a massa do núcleo e c é a velocidade da luz.

Na figura 13 são vistas as transições:

$$|I = 3/2, m_I = -3/2\rangle \iff |I = 1/2, m_I = -1/2\rangle$$

$$|I = 3/2, m_I = -1/2\rangle \iff |I = 1/2, m_I = \pm 1/2\rangle$$

$$|I = 3/2, m_I = 1/2\rangle \iff |I = 1/2, m_I = \pm 1/2\rangle$$

$$|I = 3/2, m_I = 3/2\rangle \iff |I = 1/2, m_I = 1/2\rangle$$

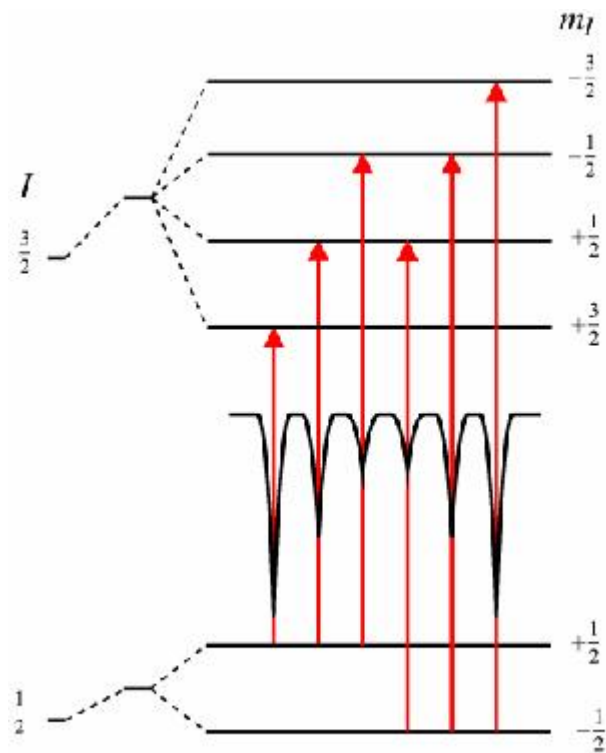


Figura 13: Desdobramento magnético dos níveis de energia permitidos para o ^{57}Fe [30].

3 Procedimento Experimental

Neste capítulo são descritas as preparações das amostras de óxido de níquel, ferrita de níquel e ferrita de cobalto e as condições experimentais utilizadas nas medidas.

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho são padrões analíticos (P.A.) e não foram submetidos a nenhum tratamento prévio. A lista dos reagentes é dada na tabela abaixo.

Tabela 3: Reagentes utilizados na preparação das ferritas de cobalto.

Reagentes	Fórmula Molecular
Cloreto de Níquel hexahidratado	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
Nitrato de Níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Nitrato de Cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Nitrato de Ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Hidróxido de Sódio	$NaOH$
Gelatina	desconhecido

3.2 Preparação do Óxido de Níquel

Para preparar 3,0 g do óxido de níquel, os seguintes reagentes e proporções foram utilizados: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (cloreto de níquel hexahidratado) e o $NaOH$ (hidróxido de sódio). Inicialmente, foi dissolvido 4,8 g de gelatina (Sargel) em 30 ml de água destilada a 40°C. Dissolveu-se nesta solução, 9,54 g de cloreto de níquel. Em seguida, foi dissolvido 1,61 g de $NaOH$ em ml de água destilada. A etapa seguinte é a adição da solução que contém hidróxido de sódio àquela que contém níquel. A solução é homogeneizada e deixada para secar a 100°C por 24 horas em estufa. Após a secagem, o xerogel foi dividido em porções iguais de 1,5 g cada uma. Finalmente, cada porção é calcinada. A temperatura usada

foi 350°C durante 3 horas, em ar para oxidar completamente os sais. Após isto segue-se uma lavagem com peróxido de hidrogênio (peroxidação) e água destilada com o intuito de remover alguma quantidade de matéria orgânica que ainda possa estar presente na amostra e possíveis fases solúveis como o NaCl. A solução foi centrifugada para separar a fase sólida (amostra) da fase líquida. Após esta lavagem as amostras foram secas em estufa. As amostras obtidas foram trituradas em um almofariz para a sua completa homogeneização. A figura 14 mostra o fluxograma para a síntese do óxido de níquel.

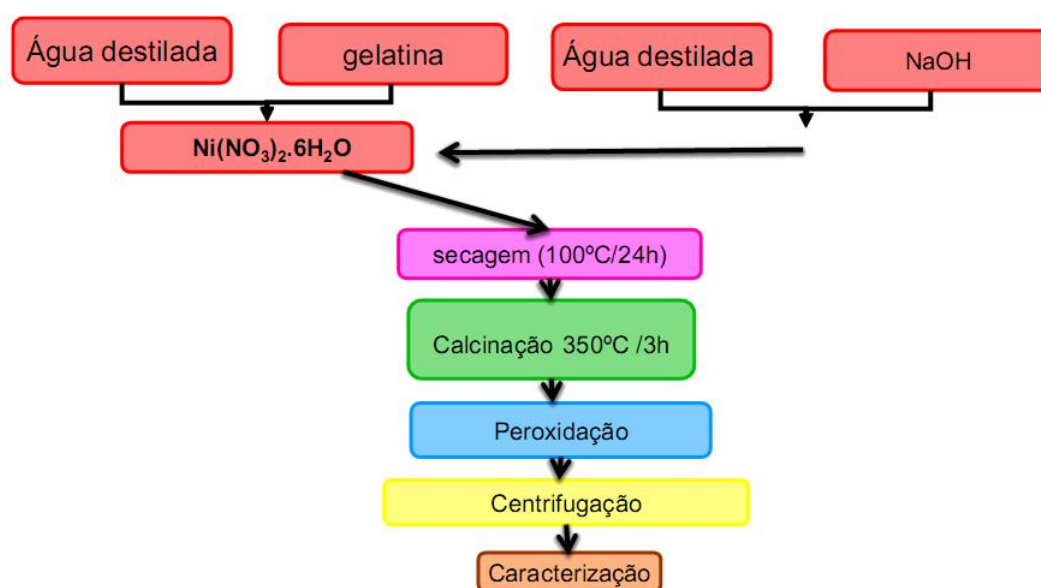


Figura 14: Rota de síntese do óxido de níquel.

3.3 Preparação da Ferrita de Níquel

Para preparar 3,0 g da ferrita de cobalto, os seguintes reagentes e proporções foram utilizados: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (nitrato de ferro nonahidratado) e o $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (nitrato de níquel hexahidratado). Inicialmente, foi dissolvido 1,5g de gelatina (Sargel) em 30 ml de água destilada a 60°C. Dissolveu-se nesta solução, 3,72 g de nitrato de níquel. Em seguida, foi dissolvido 5,0g de gelatina (Sargel) em 30 ml de água destilada a 60°C. Dissolveu-se nesta solução, 10,33 g de nitrato de ferro. A etapa seguinte é a adição da solução que contém ferro àquela que contém níquel. A solução é homogeneizada e posta para secar a 100°C por 24 horas em estufa. Após a secagem, o xerogel foi dividido em porções iguais de 1,5 g cada uma. Finalmente, cada porção é calcinada. As temperaturas usadas foram 400°C, 600°C, 800°C e 1200°C durante 4 horas, ao ar para oxidar

completamente os sais. Após isto segue-se uma lavagem com peróxido de hidrogênio (peroxidação) e água destilada com o intuito de remover alguma quantidade de matéria orgânica que ainda possa estar presente na amostra e possíveis fases solúveis como o NaCl. A solução foi centrifugada para separar a fase sólida (amostra) da fase líquida. Após esta lavagem as amostras foram secas em estufa. As amostras obtidas foram trituradas em um almofariz para a sua completa homogeneização. A figura 15 mostra o fluxograma para a síntese do óxido de níquel.

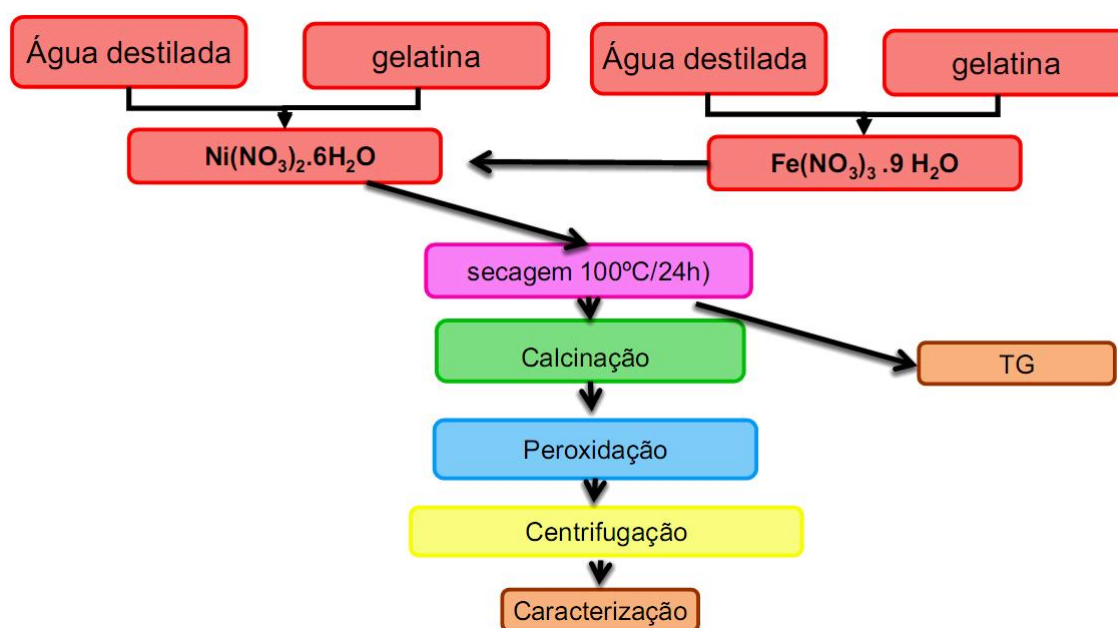


Figura 15: Rota de síntese da ferrita de níquel.

3.4 Preparação da Ferrita de Cobalto

Para preparar 3,0 g da ferrita de cobalto, os seguintes reagentes e proporções foram utilizados: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de ferro nonahidratado) e o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobalto hexahidratado). Inicialmente, foi dissolvido 1,5g de gelatina (Sargel) em 30 ml de água destilada a 60°C. Dissolveu-se nesta solução, 3,72 g de nitrato de cobalto. Em seguida, foi dissolvido 5,0g de gelatina (Sargel) em 30 ml de água destilada a 60°C. Dissolveu-se nesta solução, 10,33 g de nitrato de ferro. A etapa seguinte é a adição da solução que contém ferro àquela que contém cobalto. A solução é homogeneizada e posta para secar a 100°C por 24 horas em estufa. Após a secagem, o xerogel foi dividido em porções iguais de 1,5 g cada uma. Finalmente, cada porção é calcinada. As temperaturas usadas foram 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C durante 4 horas, ao ar para oxidar com-

pletamente os sais. Após isto segue-se uma lavagem com peróxido de hidrogênio (peroxidação) e água destilada com o intuito de remover alguma quantidade de matéria orgânica que ainda possa estar presente na amostra e possíveis fases solúveis como o NaCl. A solução foi centrifugada para separar a fase sólida (amostra) da fase líquida. Após esta lavagem as amostras foram secas em estufa. As amostras obtidas foram trituradas em um almofariz para a sua completa homogeneização. A figura 16 mostra o fluxograma para a síntese do óxido de níquel.

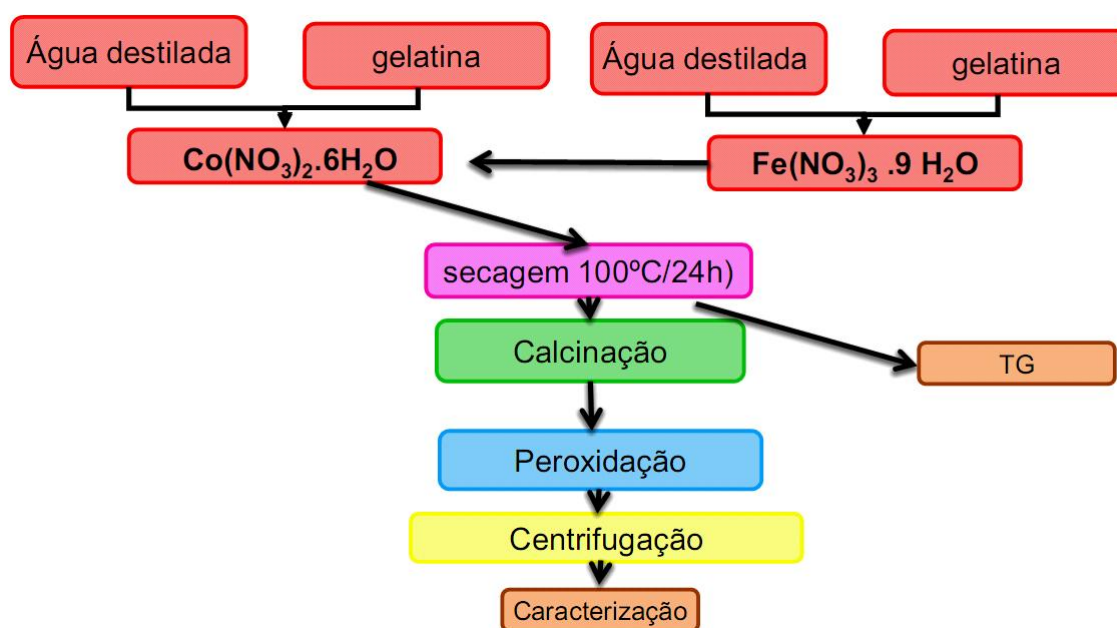


Figura 16: Rota de síntese da ferrita de cobalto.

3.5 Calcinações

As amostras foram calcinadas em dois fornos diferentes. Um forno de resistência elétrica (Mufla) foi usado, inicialmente, para calcinar as amostras de ferrita de níquel.

Posteriormente, foi desenvolvido no Laboratório de raios X- UFC, um forno tubular rotativo [33] que aparece na figura 17. A diferença básica é que este forno possibilita o controle da atmosfera usada na calcinação, assim como mantém uma rotação constante da amostra durante toda a calcinação, promovendo uma melhor distribuição de energia. Isto implica na obtenção de nanopartículas mais homogêneas e monofásicas.

As amostras calcinadas neste forno rotativo foram o óxido de níquel e a ferrita de cobalto. Para estas amostras foi usada uma velocidade de rotação de 17 rpm e fluxo de ar de 83 ml/s.

Para a realização das medidas de difração de raios X *in situ* nas ferritas de cobalto foi utilizada uma câmara de alta temperatura (Antoon Par) acoplada ao difratômetro de raios X (X'Pert Pro). Para as medidas foram utilizadas as seguintes condições:

- massa de resina (xerogel) : 0,1004 g;
- vazão de ar na câmara: 0,96ml/s;
- intervalo da medida: $2\theta = 15^\circ - 80^\circ$;
- taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C} / \text{min}$



Figura 17:
Forno tubular rotativo desenvolvido no laboratório de raios X.

3.6 Medidas experimentais

3.6.1 Medidas de Difração de raios X

Os experimentos de difração de raios X foram realizados no laboratório de raios X do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Os experimentos de difração de raios X foram realizados em dois equipamentos diferentes.

As amostras de Óxido de Níquel foram medidas em um difratômetro para amostras policristalinas da marca Rigaku (DMAXB) com geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de varredura de $0,25^\circ/min$. A radiação usada neste equipamento foi $CuK\alpha$ proveniente de um tubo de cobre com foco linear operado a $40kV$ e $25mA$. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo $2\theta = 20 - 90^\circ$ e passo de $0,02^\circ$. Antes do detector, o feixe difratado é monocromatizado e focalizado por um monocromador curvo de grafite pirolítico.

As amostras de Ferrita de Níquel também foram medidas no mesmo equipamento (Rigaku) sob as mesmas condições de medida, alterando-se apenas o intervalo no qual os padrões de difração foram obtidos que foi $2\theta = 15 - 80^\circ$.

As amostras de Ferrita de Cobalto foram medidas em um difratômetro para amostras policristalinas da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro (MPD). A radiação usada neste equipamento foi proveniente de um tubo de raios X (Co), $CoK\alpha$, operado a $40kV$ e $40mA$. Os padrões de difração foram obtidos com um monocromador híbrido que consiste em um espelho e um monocromador de germânio (Ge) produzindo um feixe altamente paralelo e monocromático. Os dados foram coletados em um detector com tecnologia de estado sólido, modelo Pixcel (segunda geração Panalytical). Os padrões de difração foram obtidos no intervalo $2\theta = 15 - 120^\circ$ com passo de $0,013^\circ$ e tempo de 100s por passo.

Para todas as amostras, as fases cristalinas foram identificadas usando o catálogo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). O refinamento pelo método Rietveld [34] foi aplicado aos padrões de difração usando a interface DBWS9807 - Tools [35] como descrito por Young *et. al.* [36]. As larguras a meia-altura dos picos (FWHM), coeficientes de assimetria, fatores de escala e parâmetros dos polinômios de *background* foram refinados simultaneamente.

Para corrigir as larguras de linha advindas dos efeitos instrumentais, usamos o método descrito anteriormente, onde a amostra padrão foi o pó LaB_6 (SRM660 - *National Insti-*

tute of Standard Technology), e a função de Caglioti [37] que calcula a largura de linha experimental foi usada na determinação das larguras à meia altura:

$$\beta_{instr} = \sqrt{u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w} \quad (3.1)$$

Os valores de u , v e w foram obtidos a partir do refinamento Rietveld. Para o equipamento Rigaku, os valores obtidos foram $u = 0,0186$, $v = -0,0244$ e $w = 0,0173$. Para o equipamento X'Pert, os valores obtidos foram $u = 0,0013$, $v = -0,0015$ e $w = 0,0045$.

3.6.2 Medidas de Espalhamento de raios X a Baixo Ângulo

Os experimentos de Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizados no laboratório de raios X do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. As medidas de SAXS foram realizadas numa geometria de transmissão. As amostras de Ferrita de Cobalto foram medidas em um difratômetro para amostras policristalinas da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro (MPD). A radiação usada neste equipamento foi proveniente de um tubo de raios X (Co), $CoK\alpha$, operado a $40kV$ e $40mA$. Os padrões de espalhamento de raios X a baixo ângulo foram obtidos com um monocromador híbrido que consiste em um espelho e um monocromador de germânio (Ge) produzindo um feixe altamente paralelo e monocromático. Os dados foram coletados em um detetor com tecnologia de estado sólido, modelo Pixel (segunda geração Panalytical). Os padrões de espalhamento de raios X a baixo ângulo foram obtidos no intervalo $2\theta = 0^\circ - 5^\circ$ com passo de $0,013^\circ$ tempo de $100s$ por passo.

3.6.3 Espectroscopia Mössbauer

Os experimentos de espectroscopia Mössbauer foram realizados no departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará. As medidas dos espectros Mössbauer a temperatura ambiente foram realizadas em uma geometria de transmissão usando uma fonte radioativa de ^{57}Co em uma matriz de Rh montada em um *driver* de velocidade com modo senoidal. As amostras pulverizadas foram inseridas em um porta-amostra de acrílico com uma abertura central de $0,5$ cm. Uma máscara de chumbo foi usada para colimar o feixe. Os fótons transmitidos foram coletados por uma câmara de íons operando em modo de contagem proporcional enquanto os espectros foram contados e definidos por um analisador multi-canal sincronizado ao *driver* de velocidade. Os dados foram tratados por um método de mínimos quadrados ajustando subespectros discretos

com perfil Lorentziano por meio do *software* Normos. Todos os deslocamentos isoméricos (δ) cotados neste trabalho são relativos ao ferro metálico ($\alpha - Fe$). As amostras estudadas por espectroscopia Mössbauer foram as ferritas de níquel e de cobalto. Os resultados para as ferritas de cobalto ainda são preliminares e serão apresentados no apêndice.

3.6.4 Medidas Termogravimétricas

A análise térmica foi usada como experimento auxiliar na escolha das temperaturas de calcinação das amostras de ferritas de níquel e de cobalto. As medidas foram realizadas no laboratório de termoanálise do departamento de Química da Universidade Federal do Ceará. As Medidas Termogravimétricas foram realizadas em atmosfera de ar com vazão de $50ml/min$ e taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$.

3.6.5 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização nas ferritas de cobalto foram realizadas à temperatura ambiente em um magnetômetro de amostra vibrante modelo VSM EGG-PAR 4500 na Universidade Federal de Itajubá. Aplicou-se um campo magnético externo nas amostras de ferrita de cobalto calcinadas nas temperaturas de 400, 600, 800 e $1000^{\circ}C$ para se obter as curvas de histerese de cada amostra.

3.6.6 Microscopia de Transmissão Eletrônica

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

4 Resultados e Discussões

4.1 Óxido de Níquel

Nanopartículas de óxido de níquel preparadas como descrito anteriormente foram estudadas por difração de raios X. O objetivo deste estudo foi estabelecer uma rotina de análise dos resultados de difração de raios X quando se deseja caracterizar amostras em escala nanométrica resgatando o uso da equação de Williamson-Hall.

4.1.1 Difração de raios-X

A figura 18 mostra o difratograma obtido para a amostra de óxido de níquel calcinada a 350°C durante 3h no forno rotativo. A taxa de aquecimento e de resfriamento usada nesta síntese foi 10°C/min.

A fase identificada corresponde ao óxido de níquel cuja estrutura cristalina é cúbica (ICDD 47-1049) pertencendo ao grupo espacial Fm3m. Pode-se observar no padrão de difração que, nesta temperatura de calcinação, existe uma quantidade de NiO e uma pequena quantidade de material em fase amorfa cuja contribuição para o padrão de difração está presente como aumento do *background* em torno de $2\theta = 20^\circ$. Este material orgânico pode ser proveniente do precursor no método sol-gel proteico. Segundo Maia *et. al.*[8] esta fase amorfa é carbono e encontra-se sobre a superfície da nanopartícula encapsulando-a. Daí a sua coloração escura. O óxido de níquel sintetizado por outras rotas e a amostra sintetizada neste trabalho (sol-gel proteico) diferem nas colorações. A amostra sintetizada pelo método sol-gel proteico possui coloração escura (característica do carbono) enquanto o NiO sintetizado por outras rotas possui coloração esverdeada (característica do níquel).

Seguindo com a análise da difração de raios X pelo método Rietveld, o procedimento adotado é calcular o tamanho de partícula com o auxílio da equação de Scherrer. Contudo, a equação de Scherrer, como discutido anteriormente, não leva em conta outro efeito que

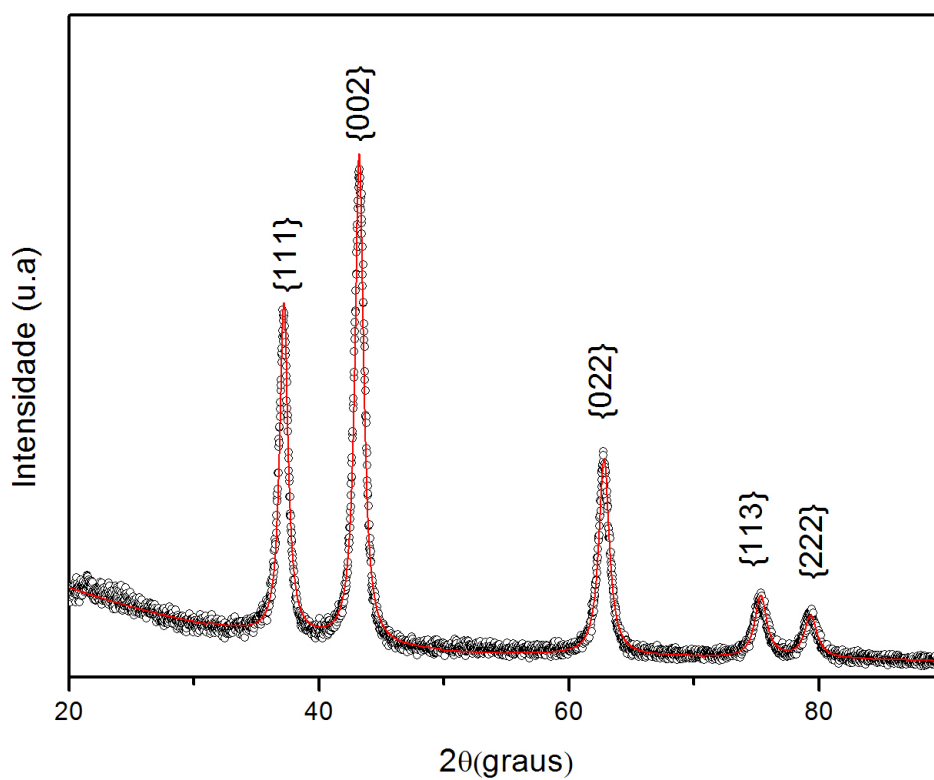


Figura 18:

Padrão de difração para o óxido de níquel - NiO - calcinado a 350°C. Os pontos representam a medida experimental enquanto a linha vermelha representa o ajuste do refinamento.

não seja o tamanho de partícula como responsável pelo alargamento dos picos de difração. Neste ponto convém adotar, sempre que possível, um procedimento mais minucioso na análise da difração de raios X, pois existem outros efeitos que também contribuem para o alargamento dos picos de difração e que se tornam relevantes nestes casos. Neste trabalho, consideramos além do tamanho de partícula, a microdeformação nos cristais como mais um fator que provoca o alargamento dos picos de difração [15]. Para fazer tal consideração, a equação de Williamson-Hall [19] constitui-se em uma maneira simples de se aplicar mas que permanece esquecida por muitos pesquisadores. Na figura 19 apresenta-se o gráfico de Williamson-Hall para a amostra de NiO com seu respectivo ajuste linear. Neste gráfico, observa-se que sua inclinação é positiva indicando que a rede cristalina sofre uma expansão. Portanto, o tamanho de partícula calculado por WH deve ser maior que aquele calculado pela equação de Scherrer. Outro fato interessante a observar é que os pontos experimentais não se encontram muito dispersos ¹ sugerindo que a amostra possui tamanhos de partícula e microdeformação homogêneos.

Neste contexto, calculamos o tamanho médio de partícula através do gráfico de WH, bem como a microdeformação nesta amostra de NiO obtendo 15,4 nm e 0,0002, respectivamente. Calculamos também o tamanho médio de partícula usando a equação de Scherrer com o intuito de comparar os resultados obtidos, tendo encontrado 11,0 nm. Em seguida, usamos a equação $\beta = \beta_D + \beta_\epsilon$ para separar as contribuições para a largura do pico de difração devidas ao tamanho de partícula e à microdeformação. Obtendo uma largura de linha devida somente ao tamanho de partícula, usamos uma equação de Scherrer que chamamos de *corrigida* para recalculamos o tamanho de partícula para cada família de planos e mostra-se que o resultado é coerente com aquele obtido via gráfico de WH, pois o resultado obtido foi 15,4 nm. Estes resultados estão resumidos na tabela 4.

É interessante observar que o tamanho de partícula calculado por WH é maior que aquele calculado através da equação de Scherrer (estes valores coincidem apenas quando considera-se a equação de Scherrer corrigida). Quando se utiliza a equação de Scherrer corrigida os tamanhos de partícula calculados para cada família de planos tornam-se próximos dos valores encontrados pelo gráfico de WH.

¹Fato confirmado pelo bom ajuste linear com fator de regressão $R^2 = 0,9999$.

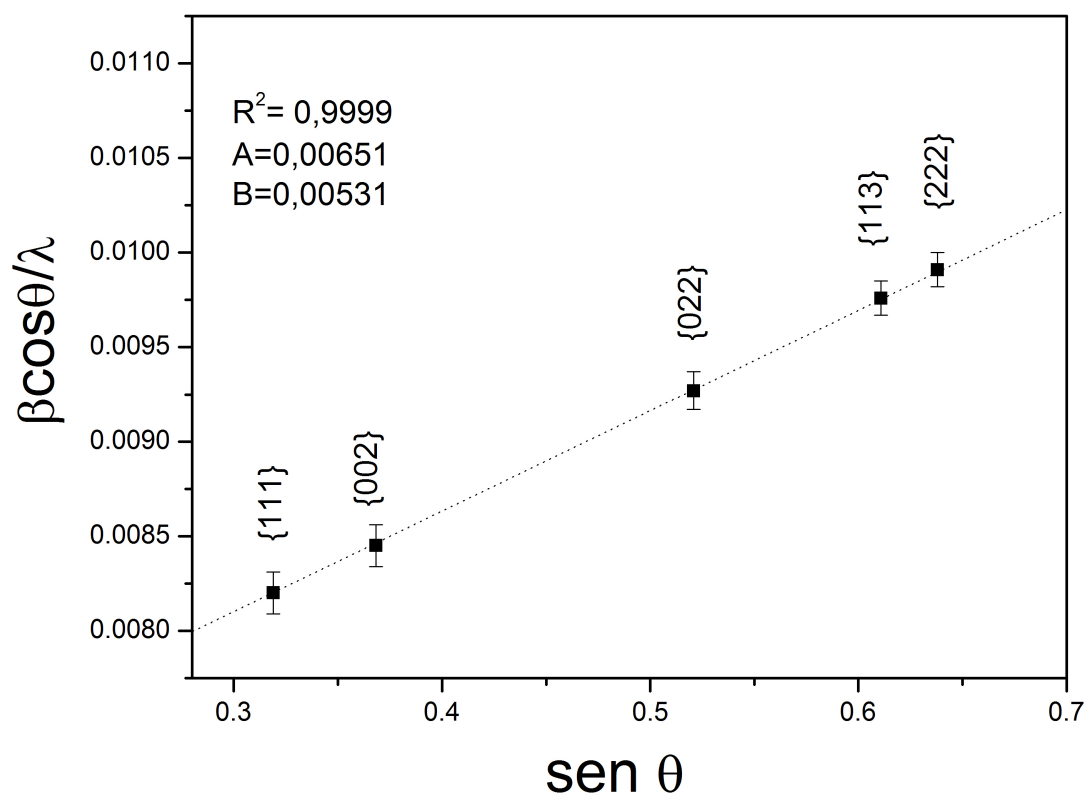


Figura 19:
Gráfico de Williamson-Hall para o óxido de níquel - NiO. A linha pontilhada representa o ajuste linear dos dados experimentais.

Tabela 4: Tamanhos médios de partícula pela equação de Scherrer, pela equação de Scherrer corrigida e pelo gráfico de WH.

Famílias de planos	Scherrer (nm)	Scherrer corrigida (nm)	Tamanho Williamson-Hall (nm)	Microdeformação ϵ
{111}	$12,2 \pm 0,2$	15,3		
{002}	$11,8 \pm 0,2$	15,3		
{022}	$10,8 \pm 0,2$	15,4	$15,4 \pm 0,3$	$0,0020 \pm 0,0001$
{113}	$10,3 \pm 0,2$	15,4		
{222}	$10,1 \pm 0,2$	15,4		

4.2 Ferrita de Níquel

Ferritas de níquel foram preparadas através do método sol-gel proteico e calcinadas em pequena quantidade (1,5g) usando um forno de resistências (mufla). As amostras sintetizadas nesta etapa foram calcinadas em diferentes temperaturas. A caracterização foi realizada por difração de raios X por Espectroscopia Mössbauer.

4.2.1 Medida Termogravimétrica

Uma etapa inicial do trabalho consistiu em realizar uma análise termogravimétrica do xerogel base da ferrita de níquel com a finalidade de determinar as temperaturas de calcinação a partir do estudo das perdas de massa na amostra. A figura 20 mostra a curva de termogravimetria (TG - em preto) e termogravimetria diferencial (DTG - em azul) do xerogel.

Nas curvas de TG e DTG observa-se que a maior perda de massa no xerogel ocorre no intervalo de 25°C a 320°C. Nesta faixa de temperatura cerca de 70% da massa (quantidade inicial) é perdida. Acreditamos que esta porção perdida deve-se principalmente a evaporação de água, decomposição dos nitratos e fusão da matéria orgânica (aminoácidos e proteínas presentes na gelatina). Entre 25°C e 150°C temos uma perda de massa em torno de 15 % que pode ser associada com a eliminação de água estrutural e não estrutural. Entre 150°C e 300°C temos uma perda de aproximadamente 25% de massa que pode representar o início da cristalização da amostra e perda de matéria orgânica na forma de CO , CO_2 e outros gases. A partir da temperatura de 320°C há uma estabilização da massa da amostra, mantendo-se em torno de 25% da quantidade inicial. A partir de 320°C a massa mantém-se aproximadamente constante (as pequenas perdas estão associadas com a eliminação de alguns gases residuais ainda presentes na amostra). Neste estágio a energia advinda do aquecimento é usada para aumentar os tamanhos de partícula. Pelo gráfico da DTG percebemos que ocorrem perdas de massa com um pico significativo em 310°C. A partir de 320°C a DTG não mostra eventos [28].

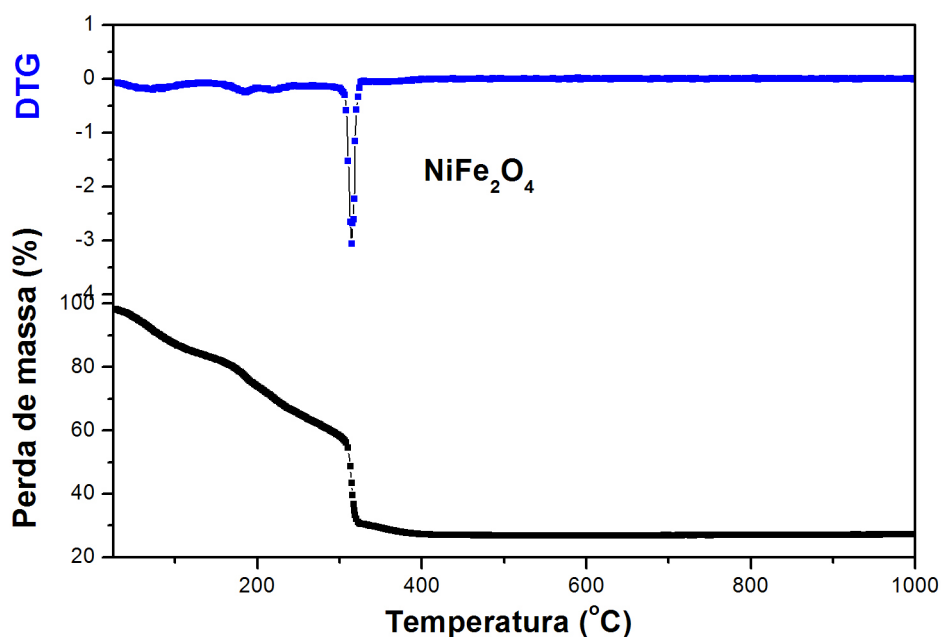


Figura 20: TG (em preto) e DTG (em azul) para a ferrita de níquel - $NiFe_2O_4$.

4.2.2 Influência da temperatura de calcinação

Para avaliar a influência da temperatura de calcinação na síntese das ferritas de níquel, preparamos uma série de amostras. Nesta série, escolhemos quatro temperaturas de calcinação: $400^\circ C$, $600^\circ C$, $800^\circ C$ e $1000^\circ C$, de acordo com os resultados das curvas de TG e DTG e com o auxílio da literatura [38, 39]. Mantivemos cada temperatura de calcinação por quatro horas, de acordo com a literatura [38]. A taxa de aquecimento/resfriamento utilizada foi de $10^\circ C/min$. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X e espectroscopia Mössbauer.

4.2.2.1 Difração de raios-X

Os padrões de difração de raios X são mostrados na figura 21. A fase identificada em cada padrão de difração corresponde à fase única de ferrita níquel (ICDD 74-2081; ICSD 84101) cuja estrutura cristalina é cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd-3m$ [40]. Nos padrões de difração pode-se observar que o aumento da temperatura de calcinação provoca de uma forma geral, sem levar em consideração a microdeformação, um aumento no tamanho das partículas, pois os picos de difração tornam-se cada vez mais estreitos. Os

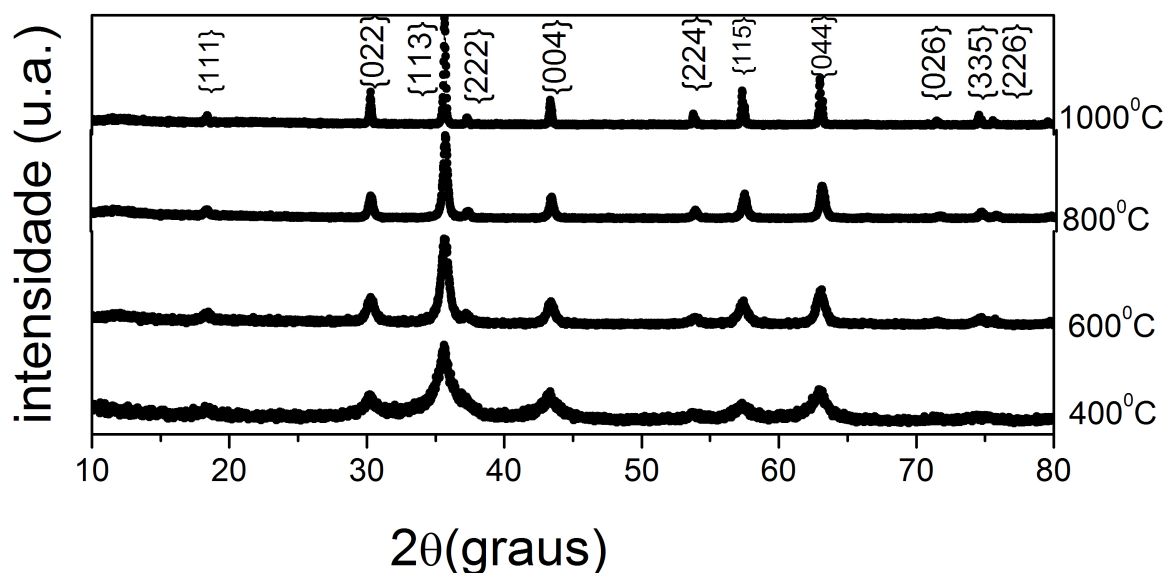


Figura 21:

Padrões de difração de raios X para a ferrita de níquel calcinada em diferentes temperaturas durante 4h.

tamanhos de partícula foram estimados inicialmente pela equação de Scherrer. A figura 22 mostra os gráficos de Williamson-Hall para todas as amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

A tabela 5 mostra os resultados obtidos a partir da difração de raios X para a amostra calcinada a 400°C. Não foi possível utilizar o procedimento do gráfico de Williamson-Hall, pois os pontos no gráfico encontram-se dispersos impossibilitando o ajuste com uma função linear. O tamanho médio de partícula calculado a partir da equação de Scherrer fornece o valor de 6,1 nm.

Para as amostras calcinadas a 600, 800 e 1000°C, seus gráficos de Williamson-Hall apresentam dispersão menor possibilitando um ajuste com uma função linear. Os resultados para cada amostra aparecem nas tabelas 6, 7 e 8. Convém observar que a amostra calcinada a 600°C apresenta uma expansão da rede cristalina caracterizada pelo sinal

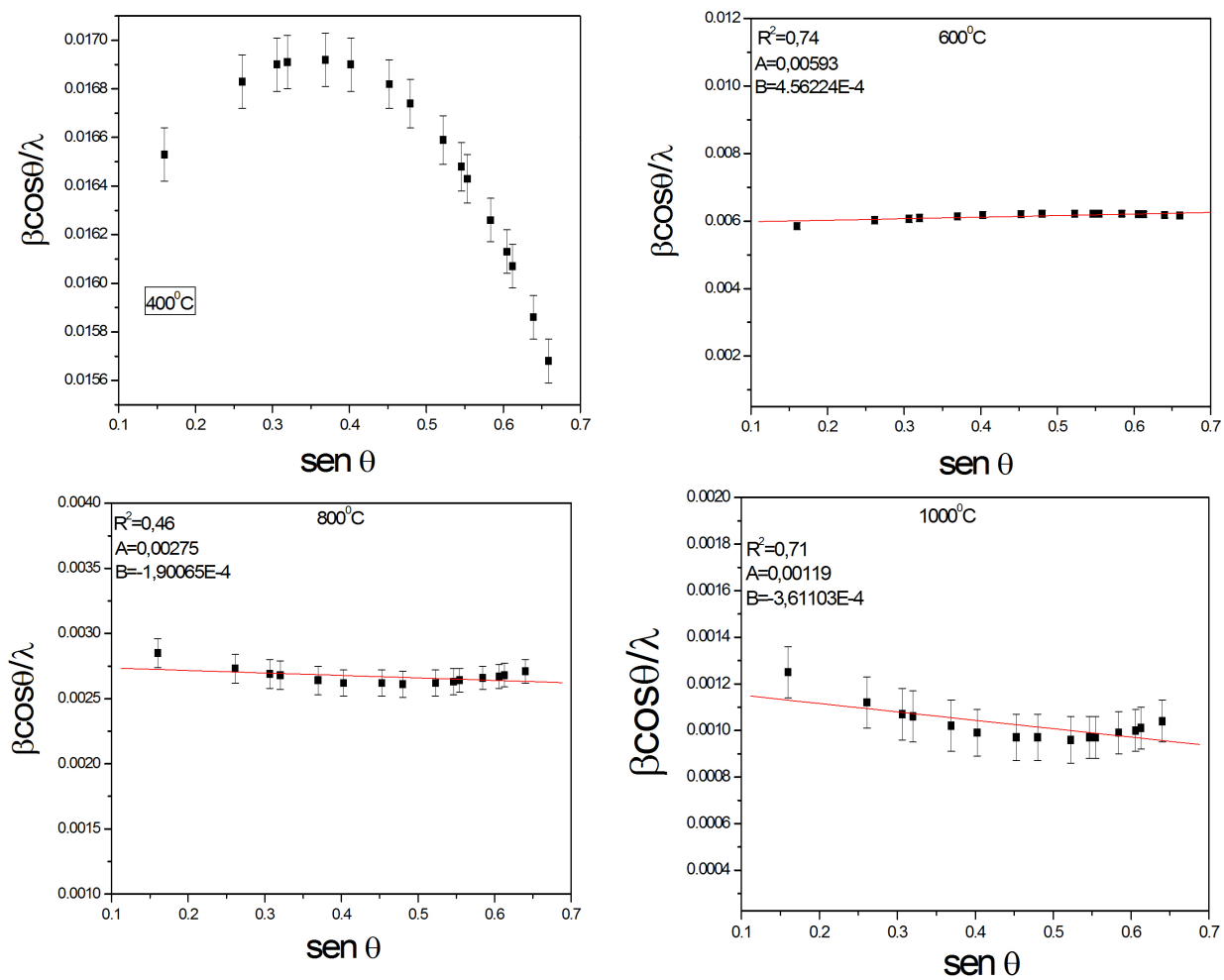


Figura 22:
Gráficos de Williamson-Hall para as ferrita de níquel calcinadas em diferentes temperaturas durante 4h.

Tabela 5: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de níquel calcinada a 400°C pela equação de Scherrer.

Famílias de planos	Scherrer (nm)±0,1
{111}	6,0
{022}	5,9
{113}	5,9
{222}	5,9
{004}	5,9
{133}	5,9
{224}	5,9
{115}	6,0
{333}	6,0
{044}	6,0
{135}	6,1
{244}	6,1
{026}	6,1
{335}	6,2
{226}	6,2
{444}	6,3

positivo da inclinação da tangente na função de ajuste do gráfico de WH. Já as amostras calcinadas a 800 e 1000°C apresentam compressões das redes cristalinas caracterizadas pelos sinais negativos das inclinações das tangentes das funções de ajuste. Um aspecto importante desta série de amostras é que as microdeformações encontradas são muito pequenas mostrando que os cristais são "perfeitos". Isto implica que as contribuições para as larguras dos picos de difração devidas às microdeformações são também pequenas. Como consequência disto, a equação de Scherrer fornece um resultado que está em acordo com os resultados obtidos pelo gráfico de WH. Nestes casos, não se faz necessário utilizar a equação de Scherrer corrigida. Concluimos que o tamanho de partícula varia de forma crescente com o aumento da temperatura de calcinação de acordo com resultados já conhecidos na literatura [38,41].

Tabela 6: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de níquel calcinada a 600°C pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de planos	Scherrer (nm)	Tamanho Williamson-Hall (nm)	Microdeformação ϵ
	$\pm 0,3$		
{111}	17,1		
{022}	16,6		
{113}	16,5		
{222}	16,4		
{004}	16,3		
{133}	16,2		
{224}	16,1		
{115}	16,1	$16,9 \pm 0,3$	$0,0002 \pm 0,0001$
{333}	16,1		
{044}	16,1		
{135}	16,1		
{244}	16,1		
{026}	16,1		
{335}	16,1		
{226}	16,1		
{444}	16,2		

Tabela 7: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de níquel calcinada a 800°C pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de planos	Scherrer (nm)	Tamanho Williamson-Hall (nm)	Microdeformação ϵ
	$\pm 1,0$		
{111}	35,0		
{022}	36,6		
{113}	37,2		
{222}	37,3		
{004}	37,9		
{133}	38,2		
{224}	38,2		
{115}	38,3	$36,4 \pm 1,2$	$0,00009 \pm 0,00002$
{333}	38,3		
{044}	38,1		
{135}	38,0		
{244}	38,0		
{026}	37,6		
{335}	37,4		
{226}	37,3		
{444}	36,9		

Tabela 8: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de níquel calcinada a 1000°C pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de	Scherrer (nm)	Tamanho	Microdeformação
planos	$\pm 8,0$	Williamson-Hall (nm)	ϵ
{111}	79,8		
{022}	89,4		
{113}	93,2		
{222}	94,6		
{004}	98,2		
{133}	100,6		
{224}	103,0		
{115}	103,5	$84,0 \pm 7,0$	$0,0002 \pm 0,0004$
{333}	103,5		
{044}	104,1		
{135}	102,8		
{244}	103,4		
{026}	101,0		
{335}	100,1		
{226}	99,0		
{444}	96,6		

4.2.2.2 Espectroscopia Mössbauer

A Figura 23 mostra os espectros Mössbauer das amostras de ferrita de níquel calcinadas a diferentes temperaturas (400, 600, 800 e 1000⁰C) durante 4h com seus respectivos ajustes. Os espectros são largos e os valores altos das larguras de linhas são devidos à presença de múltiplos campos hiperfinos nos núcleos de Fe^{3+} dos sítios A e B [38]. Em geral, a ferrita de níquel mostra uma estrutura magnética tipo espinélio inversa, com íons de Ni^{2+} nos sítios B e íons de Fe^{3+} igualmente distribuídos nos sítios A e B [38], mas Šepelák *et. al.* [10] adverte que a inversão total ocorre apenas no *bulk* da ferrita, ou seja, somente quando se tem uma partícula grande. Quando os íons de Fe^{3+} e Ni^{2+} ocupam ambos sítios (A e B) formam um espinélio misto. Podemos observar que o espectro Mössbauer da amostra calcinada a 400⁰C exibe um dubleto. Em um espectro Mössbauer, o dubleto é característico do comportamento paramagnético de um material. Lembrando que, da difração de raios X, o tamanho médio de partícula para esta amostra é $D = 6,1nm$, podemos concluir que estas nanopartículas são pequenas o suficiente para que a agitação térmica seja dominante sobre o alinhamento dos dipolos magnéticos. Por esta razão, os momentos magnéticos destas nanopartículas não conseguem alinhar-se em uma direção, mas estão distribuídos em direções aleatórias, o que elimina a presença de um sexteto no espectro Mössbauer levando o material a exibir um comportamento paramagnético. Neste caso, diz-se que as nanopartículas estão em um estado de superparamagnetismo. Portanto, este dubleto é indicativo do comportamento superparamagnético das nanopartículas de ferrita de níquel.

Todos os espectros das amostras calcinadas a temperaturas acima de 400⁰C exibem o sexteto característico do comportamento de materiais magnéticos. Isto quer dizer que nanopartículas de ferrita de níquel sofrem uma transição de fase magnética quando são calcinadas em temperaturas maiores. À medida que são calcinadas em temperaturas mais elevadas passam de um estado de superparamagnetismo para o estado de nanopartículas magnéticas bloqueadas. Esta transição ocorre porque à medida que a temperatura de calcinação aumenta o tamanho de partícula aumenta, como visto da difração de raios X. Isto significa que as partículas na amostra se tornam grandes o suficiente para que a agitação térmica não consiga romper os alinhamentos dos dipolos magnéticos. Nesta situação a amostra deixa de ser superparamagnética e passa a ser magnética.

Os parâmetros Mössbauer obtidos após os ajustes dos espectros estão resumidos na Tabela 9. O sexteto com o maior valor de campo magnético hiperfino e o maior valor de deslocamento isomérico, δ , está associado aos íons de Fe^{3+} ocupando os sítios B

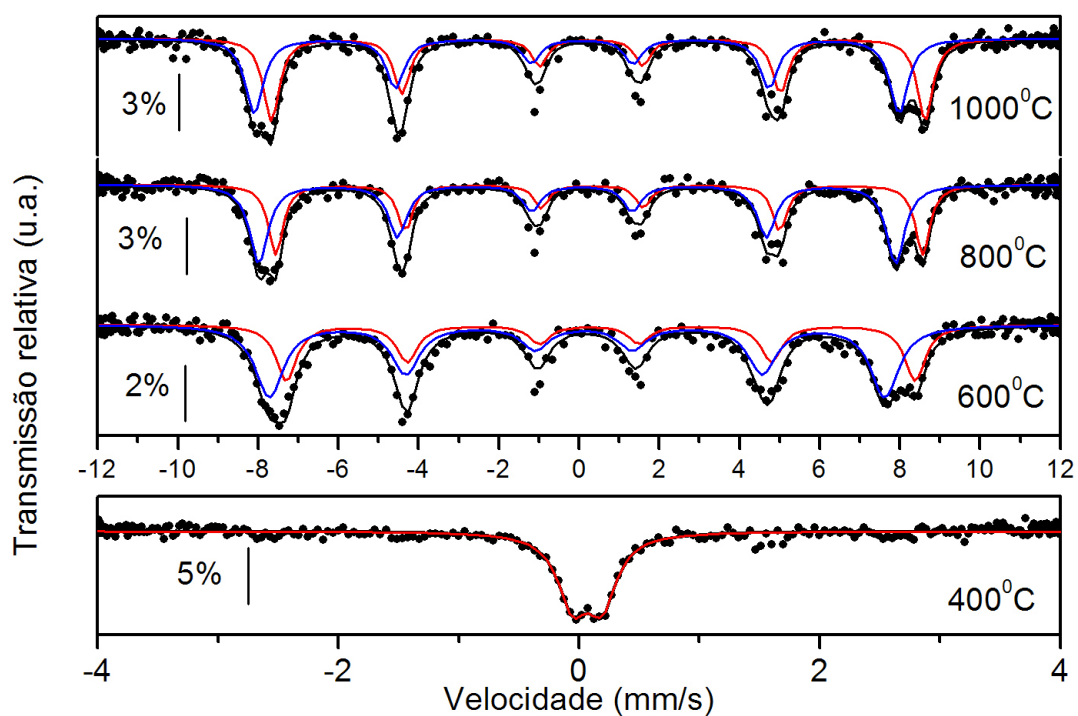


Figura 23: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das ferritas calcinadas a várias temperaturas. As temperaturas estão indicadas ao lado de cada espectro. Os círculos pretos indicam a medida experimental, as linhas pretas o ajuste, as linhas vermelhas e azuis são os subespectros.

(octaédricos) e o sexteto com menor valor de campo magnético hiperfino e o menor valor de δ está associado com os íons de Fe^{3+} ocupando os sítios A (tetraédricos) [10].

Tabela 9: Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das ferritas de níquel tratadas termicamente; δ é o deslocamento isomérico; Δ é o desdobramento quadrupolar; B_{hf} é o campo magnético hiperfino; Γ é a largura de linha do espectro e A é a intensidade da área relativa do espectro.

Amostra	Sítio	$\delta(mm/s)$	$\Delta(mm/s)$	$B_{hf}(T)$	$\Gamma(mm/s)$	A(%)
400°C	dubleto	0,07	0,24	...	0,30	100,0
600°C	A-sexteto 1	0,06	0,01	47,7	0,46	15,1
	B-sexteto 2	0,22	0,06	48,8	1,08	84,9
800°C	A-sexteto 1	0,12	0,10	47,7	0,56	41,2
	B-sexteto 2	0,26	0,08	51,1	0,74	58,8
1000°C	A-sexteto 1	0,01	0,10	49,9	0,59	48,5
	B-sexteto 2	0,39	0,19	50,6	0,50	51,5

A partir das identificações de fases feitas na difração de raios X concluímos que as amostras de ferrita de níquel calcinadas a diferentes temperaturas apresentam estruturas cristalinas do tipo espinélio. Porém, os fatores de espalhamento atômicos para raios X do ferro e do níquel são muito próximos. Isto quer dizer que não é possível fazer distinção entre ferro e níquel na difração de raios X. Como consequência de tudo isso, das medidas de difração de raios X não é possível deduzir o parâmetro de inversão destas ferritas de níquel. No entanto, a espectroscopia Mössbauer pode ser útil no cálculo do parâmetro de inversão destas amostras. Para tanto, utilizamos a relação entre as intensidades de cada subespectro (áreas) e o fator f de Debye-Waller, dada por [10]:

$$\frac{I_A}{I_B} = \left(\frac{f_A}{f_B} \right) \frac{\lambda}{2 - \lambda}, \quad (4.1)$$

onde f_A e f_B são os fatores de absorção do ferro nos sítios A e B, respectivamente; I_A e I_B são as intensidades relativas de cada subespectro, respectivamente do ferro nos sítios A e B; λ é o parâmetro de inversão.

Na expressão acima usamos o valor $\frac{f_B}{f_A} = 0,94$ à temperatura ambiente [10, 25]. Ob-

serve que a amostra calcinada a 400°C comporta-se como material superparamagnético e seu espectro foi ajustado com um dubleto. Neste caso, não é possível calcular o parâmetro de inversão. Considerando os parâmetros Mössbauer da tabela anterior, os resultados para os parâmetros de inversão são dados a seguir.

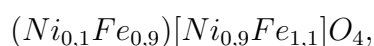
- Amostra calcinada a 600°C : O parâmetro de inversão calculado tem o valor $\lambda = 0,3$. Neste caso, o valor encontrado representa uma estrutura espinélio tipo misto,² onde a maior parte dos cátions de níquel encontra-se no sítio tetraédrico e a maior parte dos cátions de ferro encontra-se no sítio octaédrico. Podemos escrever uma possível fórmula química como:



- Amostra calcinada a 800°C : Nesta amostra encontramos o parâmetro de inversão $\lambda = 0,8$, ou seja, a ferrita de níquel possui estrutura espinélio ainda do tipo misto, mas uma quantidade maior de cátions de níquel encontra-se no sítio octaédrico, diferentemente do caso anterior. Os cátions de ferro encontram-se quase que igualmente distribuídos nos dois sítios. Podemos escrever sua fórmula química como:



- Amostra calcinada a 1000°C : Nesta amostra encontramos o parâmetro de inversão $\lambda = 0,9$, ou seja, a ferrita de níquel possui estrutura espinélio que já podemos considerar totalmente inversa. Nesta amostra, quase todo o níquel encontra-se no sítio octaédrico e o ferro encontra-se quase igualmente distribuído nos sítios tetraédricos e octaédricos. Podemos escrever sua fórmula química como:



Nesta série de amostras observa-se que o parâmetro de inversão varia de 0,3 a 0,9 com o aumento da temperatura de calcinação. Estes valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura para a ferrita de níquel sintetizada em diferentes condições e rotas [10, 38, 42] Isto quer dizer que à medida que a temperatura de calcinação é aumentada, os cátions de ferro começam a migrar para o sítio tetraédrico, partindo de uma estrutura espinélio mista para totalmente inversa.

²A fórmula geral é $(Ni_{1-\lambda}Fe_{\lambda})[Ni_{\lambda}Fe_{2-\lambda}]O_4$, que é $0 \leq \lambda \leq 1$

4.3 Ferrita de Cobalto

Ferritas de cobalto foram preparadas através do método sol-gel proteico usando um forno tubular rotativo. As amostras sintetizadas nesta etapa foram calcinadas em diferentes temperaturas, tempos de calcinação e taxas de aquecimento diferentes. A caracterização estrutural foi realizada por difração de raios X e espalhamento de raios X a baixo ângulo. As propriedades magnéticas foram avaliadas por Espectroscopia Mössbauer e magnetização.

4.3.1 Medida Termogravimétrica

Antes de iniciar a calcinação foi realizada uma análise termogravimétrica do xerogel base da ferrita de cobalto com a finalidade de determinar as temperaturas de calcinação a partir do estudo das perdas de massa na amostra. A figura 24 mostra a curva de termogravimetria (TG - em preto) e termogravimetria diferencial (DTG - em azul) do xerogel.

Nas curvas de TG e DTG observa-se que a maior perda de massa no xerogel ocorre no intervalo de 25°C a 320°C. Nesta faixa de temperatura cerca de 70% da massa (quantidade inicial) é perdida. Acreditamos que esta porção perdida deve-se principalmente a evaporação de água, decomposição dos nitratos e fusão da matéria orgânica (aminoácidos e proteínas presentes na gelatina). Entre 25°C e 150°C temos uma perda de massa em torno de 15 % que pode ser associada com a eliminação de água estrutural e não estrutural. Entre 150°C e 300°C temos uma perda de aproximadamente 25% de massa que pode representar o início da cristalização da amostra e perda de matéria orgânica na forma de CO , CO_2 e outros gases. A partir da temperatura de 320°C há uma estabilização da massa da amostra, mantendo-se em torno de 25% da quantidade inicial. A partir de 320°C a massa mantém-se aproximadamente constante (as pequenas perdas estão associadas com a eliminação de alguns gases residuais ainda presentes na amostra). Neste estágio a energia advinda do aquecimento é usada para aumentar os tamanhos de partícula. Pelo gráfico da DTG percebemos que ocorrem perdas de massa com um pico significativo em 310°C. A partir de 320°C a DTG não mostra eventos[38].

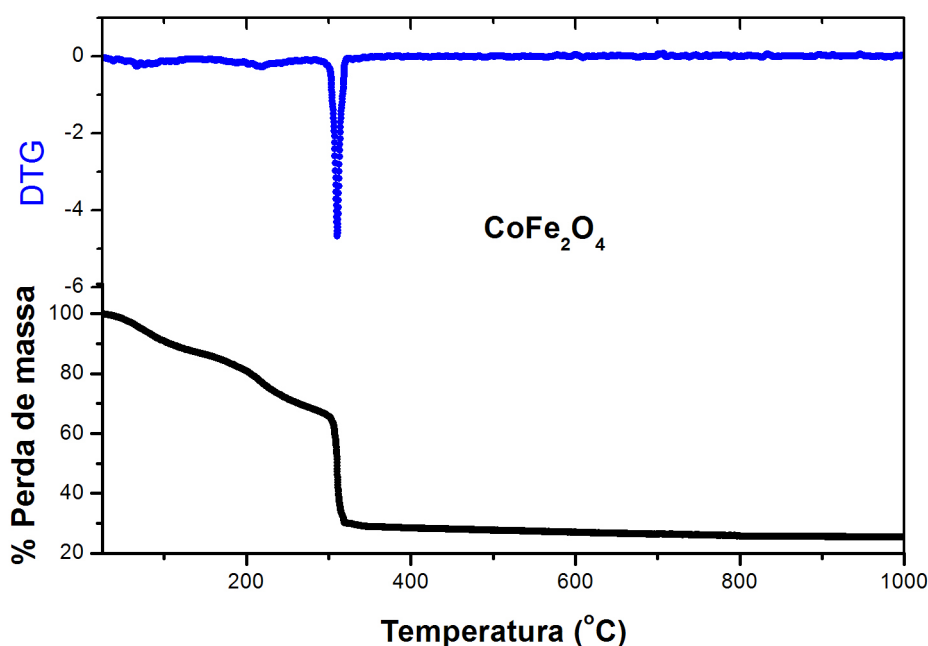


Figura 24: TG (em preto) e DTG (em azul) para a ferrita de cobalto

4.3.2 Influência da Temperatura de Calcinação

Para avaliar a influência da temperatura de calcinação na síntese das ferritas de cobalto, preparamos uma série de amostras. Nesta série, escolhemos quatro temperaturas de calcinação: 400°C , 600°C , 800°C e 1000°C , de acordo com a análise de TG e com a literatura [38,43,44,45]. Mantivemos cada temperatura de calcinação por quatro horas. A taxa de aquecimento e de resfriamento utilizada foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.3.2.1 Medidas de Difração de Raios X

Os padrões de difração de raios X para as amostras de ferrita de cobalto calcinadas em diferentes temperaturas (400 , 600 , 800 e 1000°C) são mostrados na figura 25 a seguir. A fase identificada em cada padrão de difração corresponde à fase única de ferrita de cobalto (ICDD 01-1121; ICSD 84101) cuja estrutura cristalina é cúbica pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ [40]. Nos padrões de difração pode-se observar que o aumento da temperatura de calcinação provoca de uma forma geral, sem levar em consideração a microdeformação, um aumento no tamanho das partículas, pois os picos de difração tornam-se cada vez mais estreitos. Os tamanhos de partícula foram estimados inicialmente

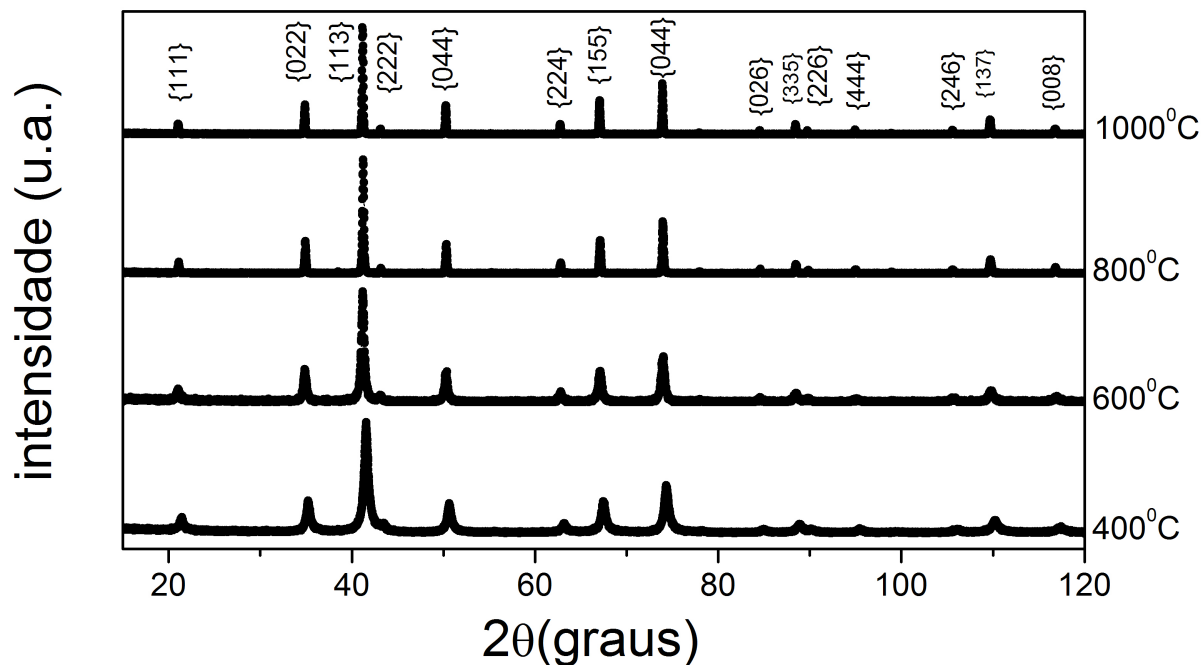


Figura 25:
Padrões de difração de raios X para a ferrita de cobalto calcinada em diferentes temperaturas durante 4h.

pela equação de Scherrer. A figura 26 mostra os gráficos de Williamson-Hall para todas as amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

A tabela 10 a seguir mostra os resultados obtidos a partir da difração de raios X para a calcinada a 400°C . Nesta amostra, não foi possível utilizar o procedimento do gráfico de Williamson-Hall, pois os pontos no gráfico encontram-se dispersos impossibilitando o ajuste com uma função linear. O tamanho médio de partícula calculado a partir da equação de Scherrer fornece o valor de 8,3 nm.

Para as amostras calcinadas a 600, 800 e 1000°C , seus gráficos de Williamson-Hall apresentam uma menor dispersão dos pontos possibilitando um ajuste com uma função linear. Os resultados para cada amostra aparecem nas tabelas 11, 12 e 13. Convém observar que as amostra calcinada a 600°C apresenta uma expansão da rede cristalina caracterizada pelo sinal positivo da inclinação da tangente na função de ajuste do gráfico

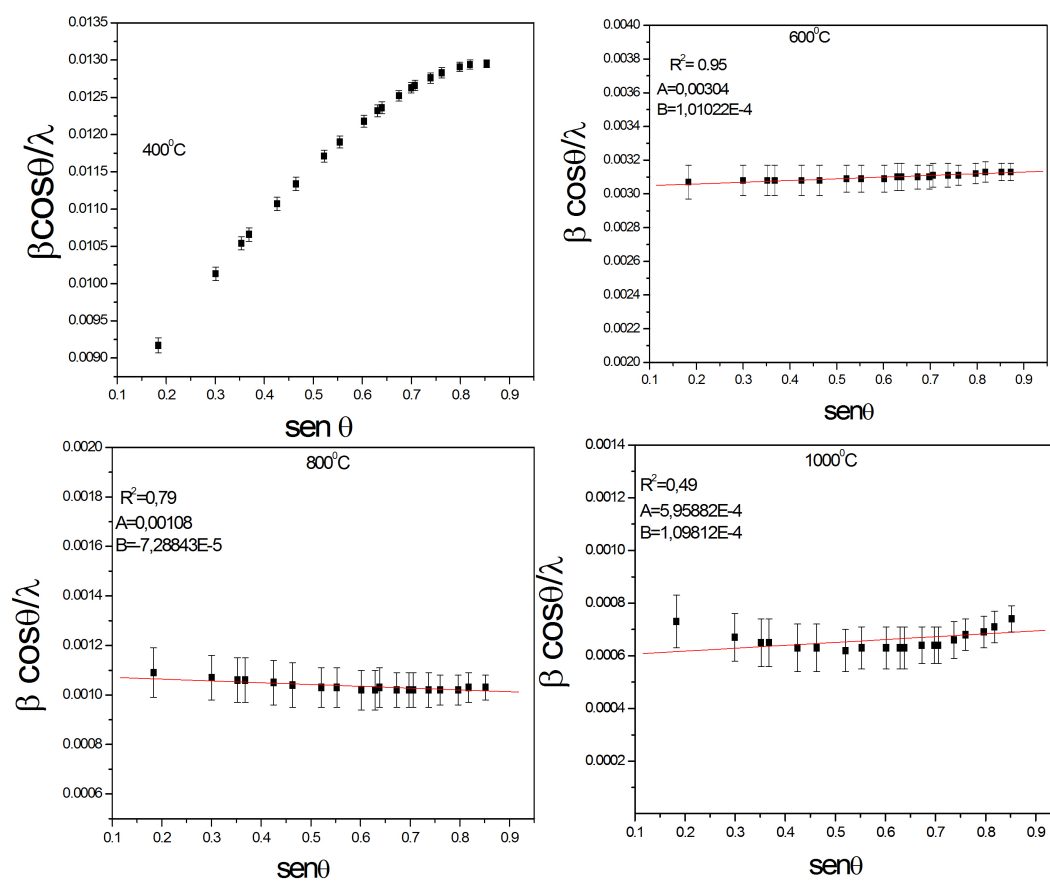


Figura 26:
Gráficos de Williamson-Hall para as ferritas de cobalto calcinadas em diferentes temperaturas durante 4h.

Tabela 10: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a 400°C calculados pela equação de Scherrer.

Famílias de Scherrer (nm)	
planos	$\pm 0,2$
{111}	10,9
{022}	9,9
{113}	9,5
{222}	9,4
{004}	9,0
{133}	8,8
{224}	8,5
{115}	8,4
{333}	8,4
{044}	8,2
{135}	8,1
{244}	8,1
{026}	8,0
{335}	7,9
{226}	7,9
{444}	7,8
{117}	7,8
{155}	7,8
{246}	7,5
{137}	7,7
{355}	7,7
{008}	7,7

de WH. Já as amostras calcinadas a 800 e 1000°C apresentam compressões das redes cristalinas caracterizadas pelos sinais negativos das inclinações das tangentes das funções de ajuste. Um aspecto importante desta série de amostras é que as microdeformações encontradas são muito pequenas indicando que os cristais são "perfeitos". Isto implica que as contribuições para as larguras dos picos de difração devidas às microdeformações são também pequenas. Como consequência disto, a equação de Scherrer fornece um resultado que está em acordo com os resultados obtidos pelo gráfico de WH. Nestes casos, não se faz necessário utilizar a equação de Scherrer corrigida.

Tabela 11: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a 600°C calculados pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de planos	Scherrer (nm)	Tamanho Williamson-Hall (nm)	Microdeformação ϵ
{111}	$\pm 1,0$ 31,0		
{022}	31,5		
{113}	31,8		
{222}	31,9		
{004}	32,4		
{133}	32,3		
{224}	32,4		
{115}	32,5		
{333}	32,5		
{044}	32,6		
{135}	32,6	$32,9 \pm 5,4$	$0,00005 \pm 0,00003$
{244}	32,6		
{026}	32,5		
{335}	32,5		
{226}	32,5		
{444}	32,4		
{117}	32,3		
{155}	32,3		
{246}	32,1		
{137}	32,0		
{355}	32,0		
{008}	31,7		

Tabela 12: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a 800°C calculados pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de planos	Scherrer (nm)	Tamanho Williamson-Hall (nm)	Microdeformação ϵ
{111}	$\pm 5,0$ 91,8		
{022}	93,3		
{113}	94,0		
{222}	94,6		
{004}	95,2		
{133}	96,3		
{224}	97,2		
{115}	97,0		
{333}	97,0		
{044}	97,8		
{135}	98,2	$92,6 \pm 5,6$	$0,00003 \pm 0,00004$
{244}	97,5		
{026}	97,7		
{335}	98,0		
{226}	98,0		
{444}	97,7		
{117}	97,7		
{155}	97,7		
{246}	97,7		
{137}	97,5		
{355}	97,5		
{008}	97,0		

Tabela 13: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a $1000^{\circ}C$ calculados pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de planos	Scherrer (nm)	Tamanho Williamson-Hall (nm)	Microdeformação ϵ
{111}	$\pm 11,0$		
{022}	137,7		
{113}	148,3		
{222}	153,4		
{004}	154,2		
{133}	158,0		
{224}	158,3		
{115}	161,4		
{333}	159,8		
{044}	159,8		
{135}	159,1	$167,8 \pm 19,5$	$0,00005 \pm 0,00004$
{244}	158,9		
{026}	158,1		
{335}	156,0		
{226}	155,2		
{444}	155,1		
{117}	151,8		
{155}	148,0		
{246}	148,0		
{137}	144,7		
{355}	140,6		
{008}	140,6		
	135,8		

4.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A figura 27 mostra a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para a ferrita de cobalto calcinada a 400°C durante 4h. Observa-se que existem partículas pequenas e partículas grandes de tal forma que os tamanhos de partícula não são homogêneos. Este resultado está de acordo com aquele obtido através do método do gráfico de WH. Neste sentido, o método do gráfico de WH fornece, indiretamente, os mesmos resultados da microscopia. Embora não seja possível ver as partículas, é possível afirmar se a distribuição de tamanhos de partícula é estreita (o gráfico é uma reta) ou se a distribuição de tamanhos de partícula é larga (o gráfico é uma curva).

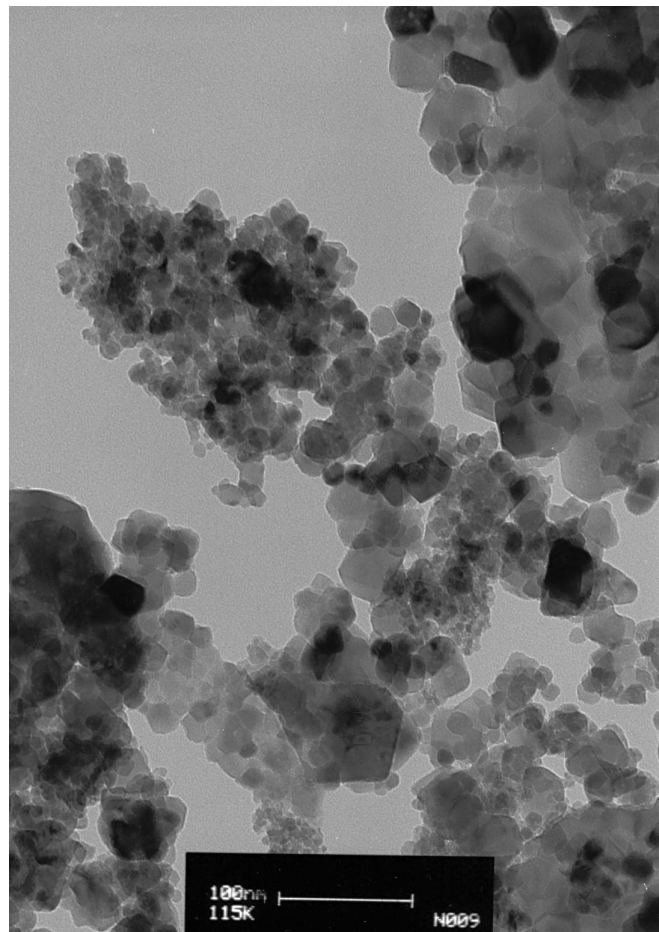


Figura 27:
MET para CoFe_2O_4 calcinado a 400°C durante 4h.

4.3.2.3 Medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo

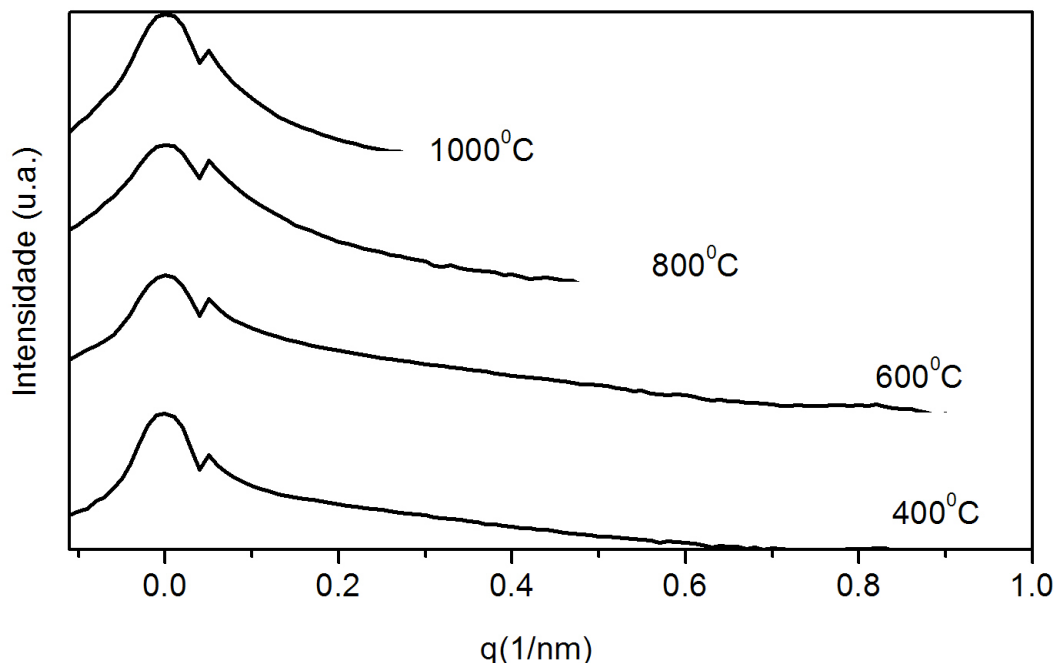


Figura 28:

SAXS para as ferritas de cobalto calcinadas em diferentes temperaturas durante 4h.

As amostras de ferrita de cobalto calcinadas nas temperaturas de 400, 600, 800 e 1000°C foram estudadas com espalhamento de raios X a baixo ângulo. A intenção desse estudo foi determinar a distribuição de tamanhos das nanopartículas em cada amostra. Os padrões de espalhamento são mostrados na figura 28 acima. Não é possível distinguir a morfologia das partículas (esferas, bastonetes, discos, etc.)³ que compõem cada amostra, mas é possível inferir que os tamanhos de partícula em cada amostra aumentam à medida que a temperatura de calcinação é aumentada. Este fato é observado qualitativamente através do padrão de espalhamento, pois amostras com partículas menores espalham mais que amostras com partículas maiores. Isto é observado nos padrões de espalhamento da figura: a amostra calcinada a 400°C é a que mais espalha e a calcinada a 1000°C é a que menos espalha. Consequentemente os tamanhos devem estar aumentando de acordo com

³O programa de ajuste de SAXS - EasySaxs - adota aqui um modelo de partícula esférica.

o tratamento térmico com já foi observado na difração de raios X.

A partir das medidas de SAXS é possível determinar uma distribuição de tamanhos de partículas para cada amostra. É também possível, através destas medidas, estimar o raio médio das partículas que compõem a amostra e uma relação superfície/ volume. A relação superfície/ volume é importante quando se consideram aplicações em que a área superficial das nanopartículas é um parâmetro relevante como, por exemplo, na área de catálise. As figuras 29, 30, 31 e 32 seguintes apresentam as distribuições de tamanhos de partícula para cada amostra de ferrita de cobalto. Nestes padrões, a linha vermelha indica a distribuição de tamanhos, a linha azul indica o percentual de partículas que têm até aquele tamanho, e a linha verde indica a curva ajustada sobre a distribuição de tamanhos. Em todos os casos, a curva de ajuste usada foi do tipo gaussiana.

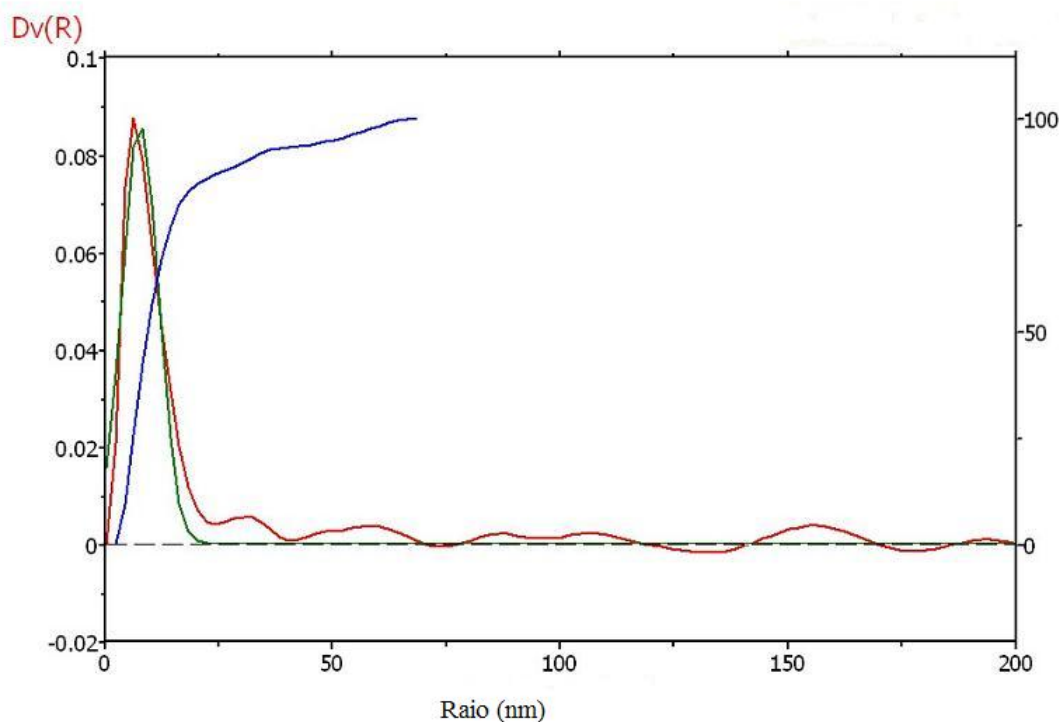


Figura 29:
Distribuição de tamanhos de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a 400°C durante 4h.

Os valores obtidos para cada amostra estão sumarizados na tabela 14. Nesta tabela, o raio médio é mostrado para cada amostra. R20 significa que 20 por cento das partículas têm aquele raio, R50 e R80 significam que significa que 50 e 80 por cento das partículas têm aquele raio, respectivamente. A relação entre a superfície e volume das partículas é também mostrada. Observando os valores nesta tabela e, lembrando que o *software*

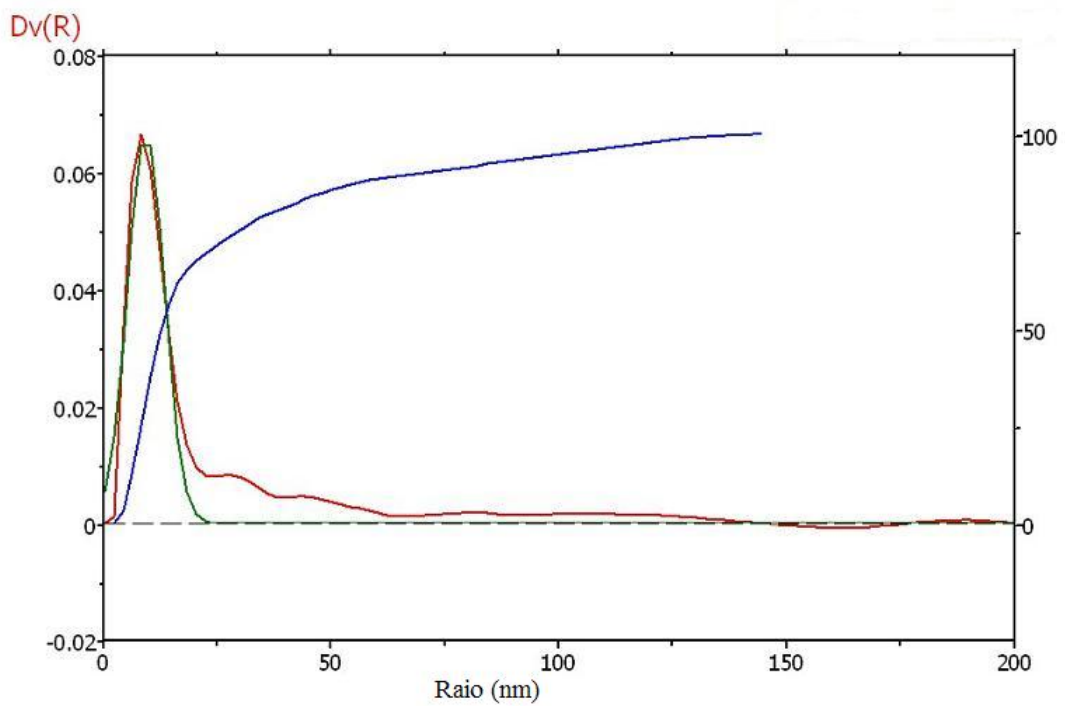


Figura 30:
Distribuição de tamanhos para a ferrita de cobalto calcinada a 600°C durante 4h.

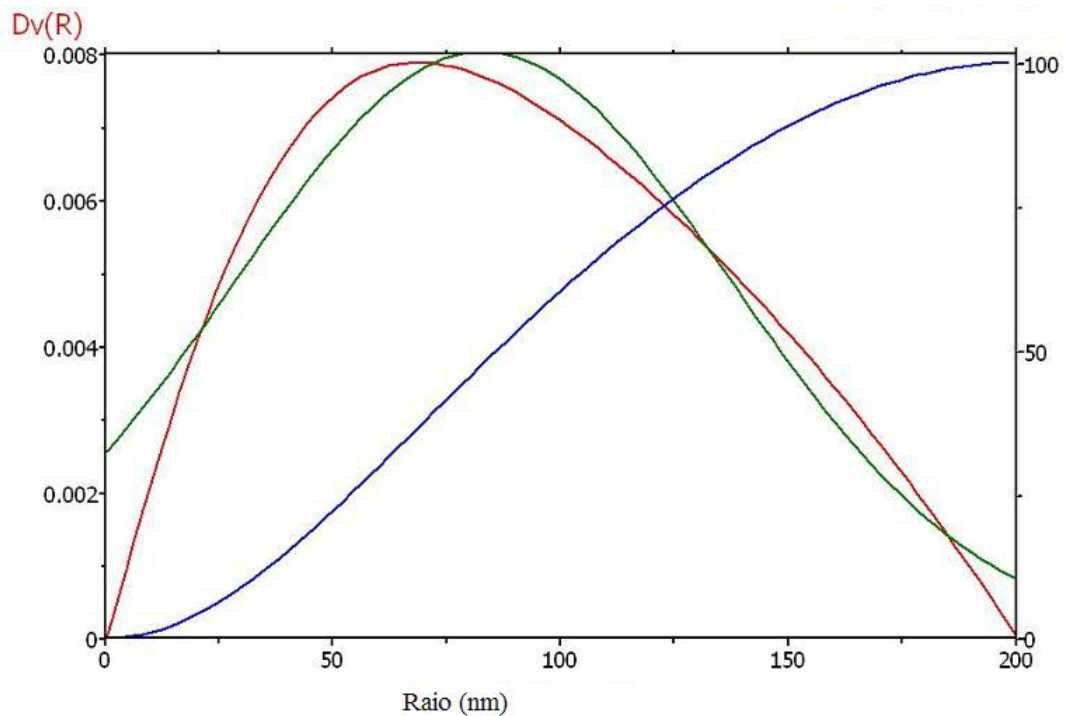


Figura 31:
Distribuição de tamanhos para a ferrita de cobalto calcinada a 800°C durante 4h.

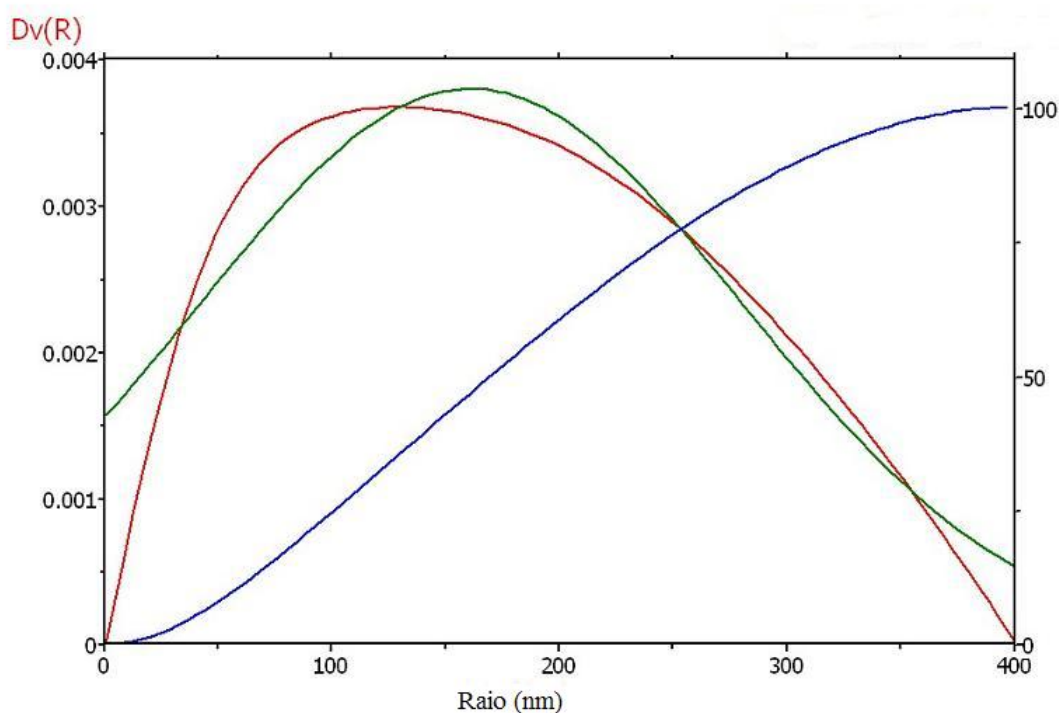


Figura 32:

Distribuição de tamanhos para a ferrita de cobalto calcinada a 1000°C durante 4h.

de ajuste de SAXS usado - *EasySaxs* - considera aqui as partículas como esferas, vemos que o tamanho médio de partícula (o dobro do raio médio) para cada amostra é sempre maior que o tamanho de partícula calculado na difração de raios X. Isto não representa uma inconsistência, pois devemos lembrar que as amostras de ferritas de cobalto além de serem nanopartículas, são materiais magnéticos [46,47]. Estes materiais possuem uma tendência muito grande de formarem aglomerados, dificultando, assim a medida de SAXS⁴. Portanto, o que estamos observando no SAXS não são as nanopartículas individuais, mas os grãos (aglomerados) formados no pó. Não entendemos que este resultado seja inexpressivo pois estamos observando cada amostra no seu comportamento real quando no estado de pó. Os resultados mostram que os aglomerados tornam-se maiores à medida que a temperatura de calcinação cresce. Corroborando com este resultado, vê-se que a relação entre área superficial e volume diminui com o aumento da temperatura, indicando que os grãos crescem. A maior área superficial disponível é encontrada na ferrita de cobalto calcinada a 400°C . Devemos observar, ainda, das curvas de distribuição de tamanhos e da tabela 14 que as distribuições de tamanhos de grãos são estreitas nas amostras calcinadas

⁴Para realizar a medida de SAXS em amostras magnéticas é necessário dispersá-las para que não formem aglomerados. Ainda não foi possível realizar esta dispersão.

a 400 e 600°C, mas tornam-se mais largas para as amostras tratadas a 800 e 1000°C.

Tabela 14: Tamanhos médios de partícula obtidos por SAXS para a ferrita de cobalto calcinada em várias temperaturas.

	400°C	600°C	800°C	1000°C
Raio médio (nm)	13,6	25,0	89,0	175,5
R20 (nm)	5,3	7,1	46,8	86,8
R50 (nm)	9,1	12,4	85,6	169,4
R80 (nm)	16,3	36,6	130,9	262,6
Superfície / volume (1/ nm)	0,3860	0,2710	0,0525	0,0281

4.3.2.4 Medidas de Magnetização

A fim de avaliar as propriedades magnéticas destas ferritas de cobalto, foram realizadas medidas de magnetização à temperatura ambiente. A figura 33 apresenta as curvas de histereses para as amostras calcinadas em diferentes temperaturas durante 4h. Fato notável é que nesta série de amostras nenhuma delas exibe comportamento superparamagnético, pois todas possuem campo coercivo considerável. Isto está de acordo com resultados encontrados na literatura, onde a ferrita de cobalto foi reportada como sendo superparamagnética quando seu tamanho de partícula está em torno de 4,6 nm [48, 49]. As ferritas de cobalto sintetizadas nesta etapa do trabalho possuem tamanhos de partícula que variam de aproximadamente 8 nm a 167 nm. Desta forma, não poderia exibir superparamagnetismo. Aqui existe uma diferença entre as ferritas de cobalto e de níquel: o tamanho de partícula crítico para que o comportamento superparamagnético se manifeste é menor para a ferrita de cobalto que para a ferrita de níquel. Isto acontece porque o momento magnético do cobalto é maior que o do níquel. Logo, é necessário ter uma partícula de ferrita de cobalto bem menor para que a agitação térmica seja dominante sobre os alinhamentos dos momentos magnéticos. Pode-se observar que as magnetizações de campo máximo crescem com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, crescem com o aumento do tamanho de partícula. O campo coercivo exibe um crescimento rápido com o aumento do tamanho de partícula (de 400°C a 600°C) e depois decresce. Este

comportamento já é observado na literatura [1]. De modo geral, as remanências também crescem com o aumento dos tamanhos de partícula. Isto mostra que a ferrita de cobalto sintetizada pelo método sol-gel proteico pode ser classificado como um material magnético tipo *hard*, ou seja, este é um material apropriado para aplicações em estocagem magnética de dados.

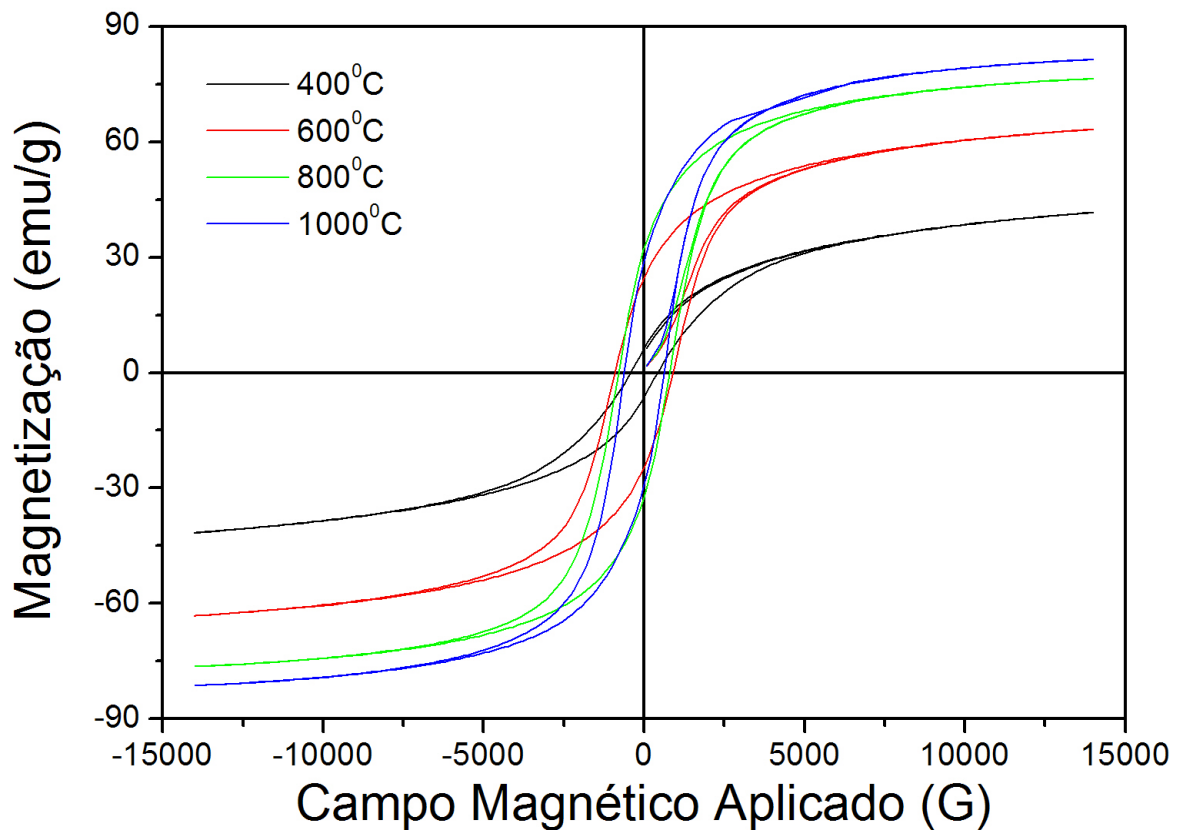


Figura 33: Curvas de histerese para as ferritas de cobalto calcinadas a 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C durante 4h.

A tabela 15 mostra os resultados obtidos a partir dos experimentos de magnetização.

Tabela 15: Parâmetros de caracterização magnética para a ferrita de cobalto calcinada em várias temperaturas. H_C , M_S e B_r são os campos coercivos, as magnetizações de campo máximo e as remanências, respectivamente.

	400°C	600°C	800°C	1000°C
H_C (G)	415	910	790	620
M_S (emu/g)	40	65	75	80
B_r (emu/g)	6	25	32	30

4.3.3 Influência do Tempo de Calcinação

O tempo de calcinação também é um fator cuja influência na síntese deve ser investigada. Para avaliar a influência desta variável, preparamos uma série de ferritas de cobalto que foram calcinadas no forno tubular rotativo na temperatura de 400°C por quatro horas variando o tempo desde 1h até 5h com passo de 1h. A taxa de aquecimento/resfriamento utilizada foi de 10°C/min. Na figura 34, vê-se que os picos de difração para todas as amostras têm aproximadamente as mesmas larguras. Isto quer dizer que os tamanhos de partícula, pelo menos para esta temperatura de calcinação, não são afetados pelo tempo de permanência na isoterma. Contudo, a fase formada é sempre única para todos os tempos de calcinação. Os tamanhos de partícula (calculados pela equação de Scherrer) para cada família de planos estão sumarizados na tabela 16. É interessante notar que a amostra calcinada durante 4h é a que apresenta o menor tamanho médio de partícula (calculados pela equação de Scherrer). Este tempo de calcinação parece ser o que produz as menores partículas. Os gráficos de WH para estas amostras são similares ao da ferrita de cobalto calcinada a 400°C durante 4h, visto anteriormente na figura 26. Portanto, não foi possível extrair informações da microestrutura nestas amostras. Devemos lembrar, então, que os tamanhos de partículas calculados aqui não levam em conta as contribuições da microdeformação para as larguras dos picos de difração.

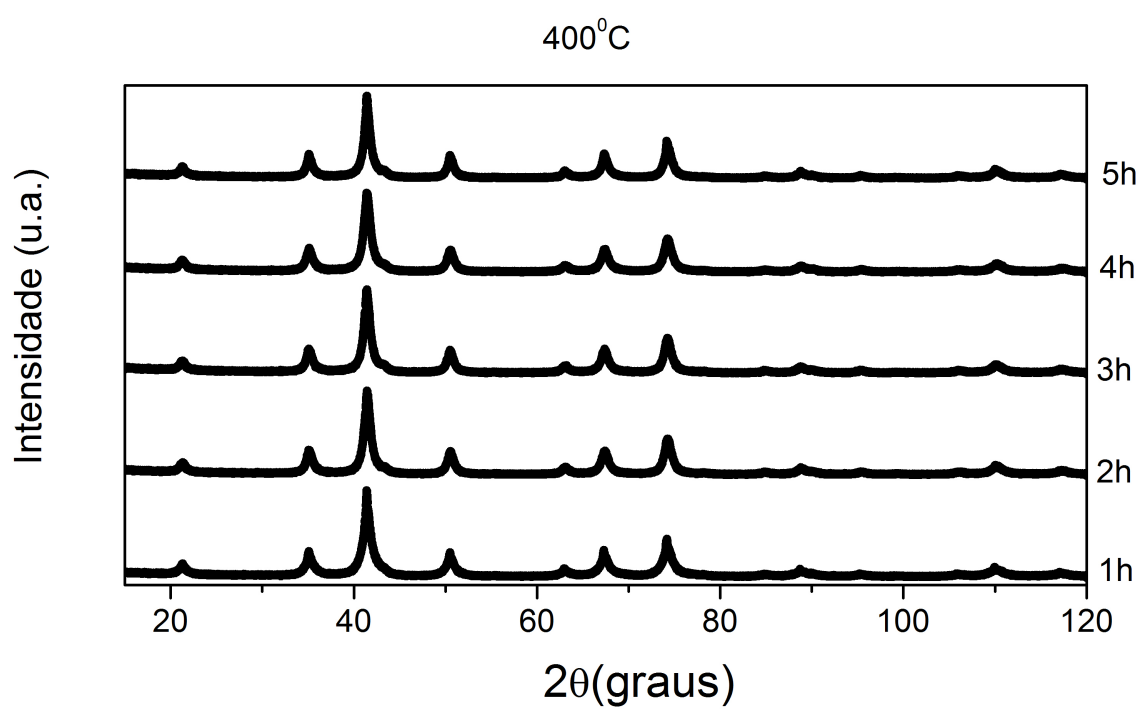


Figura 34: Padrões de difração para as ferritas de cobalto calcinadas a 400°C durante 1h, 2h, 3h, 4h e 5h.

Tabela 16: Tamanhos de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a 400°C durante 1, 2, 3, 4 e 5h calculados pela equação de Scherrer.

	1h	2h	3h	4h	5h
Famílias de	Scherrer (nm)	Scherrer (nm)	Scherrer (nm)	Scherrer (nm)	Scherrer (nm)
planos	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,2$	$\pm 0,3$
{111}	12,8	14,3	14,1	10,9	14,2
{022}	11,6	13,5	13,4	9,9	13,7
{113}	11,2	13,3	13,2	9,5	13,5
{222}	11,1	13,2	13,1	9,4	13,4
{004}	10,7	13,0	13,0	9,0	13,3
{133}	10,6	12,9	13,2	8,8	13,2
{224}	10,4	12,8	12,8	8,5	13,2
{115}	10,3	12,8	12,8	8,4	13,1
{333}	10,3	12,8	12,8	8,4	13,1
{044}	10,3	12,8	12,8	8,2	13,2
{135}	10,2	12,8	12,8	8,1	13,2
{244}	10,2	12,9	12,8	8,1	13,2
{026}	10,3	12,9	12,9	8,0	13,3
{335}	10,3	13,0	12,9	7,9	13,4
{226}	10,3	12,9	12,9	7,9	13,4
{444}	10,4	13,2	13,1	7,8	13,5
{117}	10,5	13,3	13,2	7,8	13,6
{155}	10,5	13,3	13,2	7,8	13,6
{246}	10,7	13,6	13,4	7,5	13,9
{137}	10,9	13,8	13,6	7,7	14,0
{355}	10,9	13,8	13,6	7,7	14,0
{008}	11,3	14,2	13,9	7,7	14,4

4.3.4 Influência da taxa de aquecimento/resfriamento

Para avaliarmos a influência da taxa de aquecimento e resfriamento - que influencia diretamente na cristalização [1] - na síntese das ferritas de cobalto, preparamos uma série de amostras que foram calcinadas na temperatura de 1000°C durante 4h no forno rotativo com aproximadamente 17 rpm, numa atmosfera de ar. Nesta série, escolhemos três taxas de aquecimento/resfriamento: 5, 10 e $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Os padrões de difração de raios X para estas ferritas aparecem na figura 35 a seguir. A fase identificada em cada medida corresponde à fase única de ferrita de cobalto (ICDD 01-1121; ICSD 84101) cuja estrutura cristalina é cúbica pertencendo ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ [40]. Nos padrões de difração pode-se observar que os picos de difração tornam-se mais largos à medida que a taxa de aquecimento/resfriamento é reduzida. Pode-se dizer que uma menor taxa de aquecimento/resfriamento favorece o crescimento das partículas e, conseqüentemente, uma taxa de aquecimento/resfriamento maior impede que as partículas cresçam muito. Isto acontece porque quando usamos uma taxa de aquecimento maior, reduz-se o tempo de aquecimento elevando rapidamente a temperatura até que se atinge 1000°C . Durante este aquecimento rápido não há energia suficiente para que partículas cresçam por coalescência. O contrário disto ocorre quando a taxa de aquecimento/resfriamento é pequena. Neste caso, o aumento de temperatura até que se atinja 1000°C é muito lento, havendo energia suficiente para que as partículas cresçam por coalescência.

Os gráficos de WH para as ferritas de cobalto calcinadas a 1000°C durante 4h, com diferentes taxas de aquecimento/resfriamento aparecem na figura 36. É interessante observar que para taxas de aquecimento menores existe uma compressão da rede cristalina, enquanto que para a maior taxa de aquecimento a rede cristalina sofre uma expansão.

As tabelas 17, 18 e 19 resumem os tamanhos de partícula calculados a partir do refinamento. Nestas tabelas apresentamos os tamanhos de partícula e as microdeformações calculados através do gráfico de WH. Podemos notar que os tamanhos de partícula calculados através da equação de Scherrer e através do gráfico de WH são bastante próximos para as amostras, o que pode ser explicado pelo baixo valor das microdeformação. Desta forma, não faz-se necessário utilizar a equação de Scherrer corrigida. Um fato interessante é que mesmo com temperatura de calcinação de 1000°C é possível obter partículas pequenas, aproximadamente 11 nm. Observamos, então, que taxa de aquecimento/resfriamento é um parâmetro importante a ser considerado na síntese de nanopartículas pelo método sol-gel proteico, pois aquelas amostras calcinadas com taxa de aquecimento menor pro-

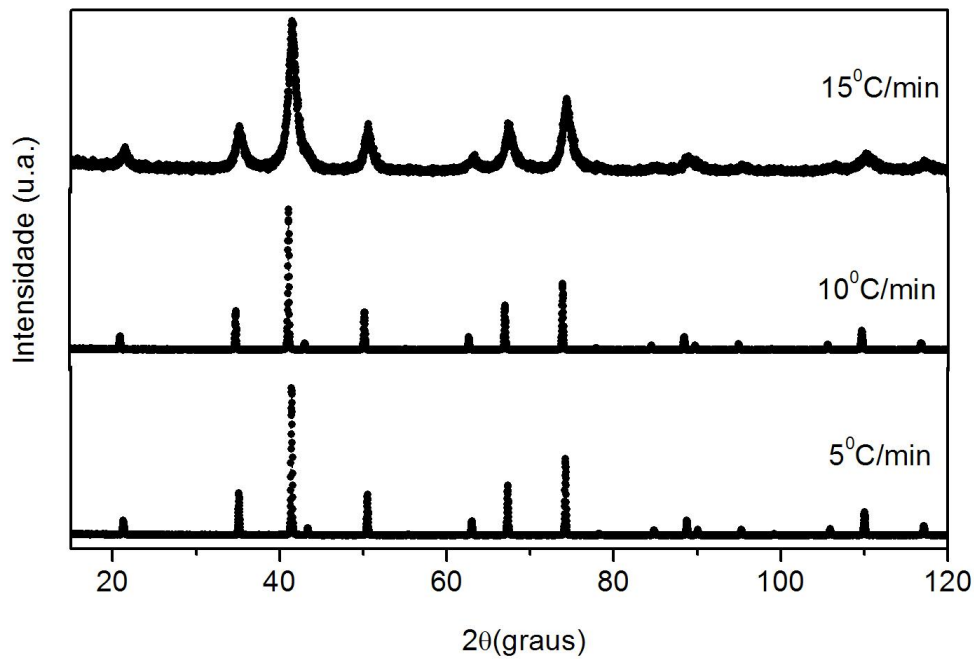


Figura 35:

Padrões de difração de raios X para a ferrita de cobalto calcinada a 1000°C durante 4h em diferentes taxas de aquecimento.

duzem partículas com tamanho maior, porém com baixa microdeformação e, aquelas amostras calcinadas com taxas de aquecimento maior produzem partículas menores, mas com microdeformação maior.

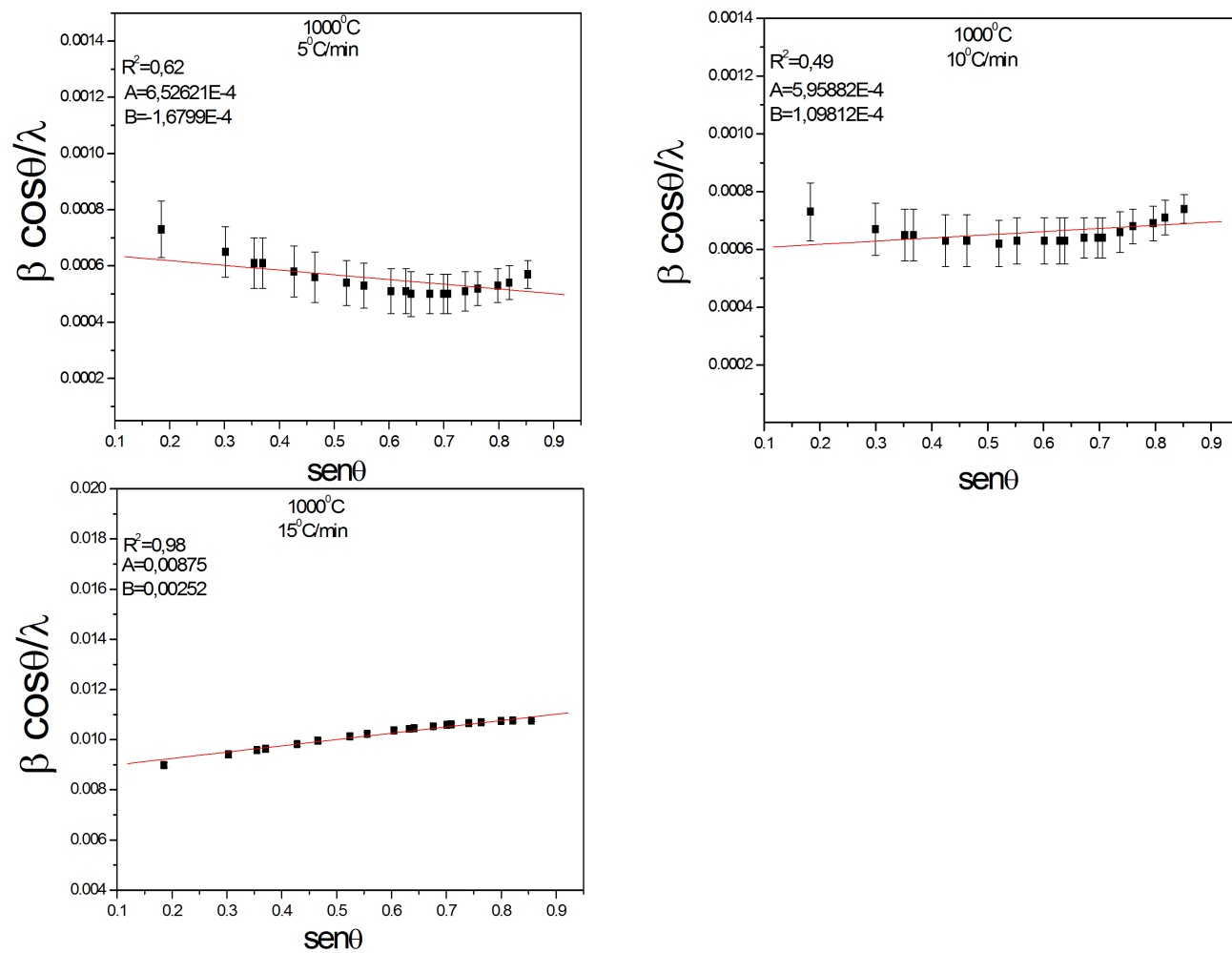


Figura 36:

Gráfico de WH para a ferrita de cobalto calcinada a 1000°C durante 4h em diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 17: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a 1000°C , $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de	Scherrer (nm)	Tamanho	Microdeformação
planos	$\pm 14,0$	Williamson-Hall (nm)	ϵ
{111}	137,7		
{022}	154,1		
{113}	162,8		
{222}	163,7		
{004}	171,2		
{133}	178,43		
{224}	185,3		
{115}	190,0		
{333}	190,0		
{044}	194,8		
{135}	196,8	$153,2 \pm 24,3$	0,00008
{244}	199,0		
{026}	200,2		
{335}	200,2		
{226}	199,2		
{444}	196,7		
{117}	193,3		
{155}	193,3		
{246}	187,9		
{137}	184,5		
{355}	184,5		
{008}	176,3		

Tabela 18: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a $1000^{\circ}C$, $10^{\circ}C/min$ pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de	Scherrer (nm)	Tamanho	Microdeformação
planos	$\pm 11,0$	Williamson-Hall (nm)	ϵ
{111}	137,7		
{022}	148,3		
{113}	153,4		
{222}	154,2		
{004}	158,0		
{133}	158,3		
{224}	161,4		
{115}	159,8		
{333}	159,8		
{044}	159,1		
{135}	158,9	$167,8 \pm 19,5$	0,00005
{244}	158,1		
{026}	156,0		
{335}	155,2		
{226}	155,1		
{444}	151,8		
{117}	148,0		
{155}	148,0		
{246}	144,7		
{137}	140,6		
{355}	140,6		
{008}	135,8		

Tabela 19: Tamanhos médios de partícula para a ferrita de cobalto calcinada a $1000^{\circ}C$, $15^{\circ}C/min$ pela equação de Scherrer e pelo gráfico de WH.

Famílias de	Scherrer (nm)	Tamanho	Microdeformação
planos	$\pm 0,2$	Williamson-Hall (nm)	ϵ
{111}	11,1		
{022}	10,6		
{113}	10,4		
{222}	10,4		
{004}	10,2		
{133}	10,1		
{224}	9,9		
{115}	9,8		
{333}	9,8		
{044}	9,7		
{135}	9,6	$11,4 \pm 0,1$	0,001
{244}	9,6		
{026}	9,5		
{335}	9,5		
{226}	9,4		
{444}	9,4		
{117}	9,4		
{155}	9,4		
{246}	9,3		
{137}	9,3		
{355}	9,3		
{008}	9,3		

4.3.5 Experimentos de difração de raios X *in situ* na formação das ferritas de cobalto

Com o auxílio de uma câmara de alta temperatura e a fim de estudarmos a síntese das ferritas de cobalto de forma mais minuciosa, preparamos um experimento de difração de raios X *in situ*. Nestes experimentos foi possível observar detalhadamente a temperatura onde a ferrita de cobalto é formada. Na figura 37 os primeiros padrões de difração mostram que a temperatura de formação da ferrita deve estar entre 250°C e 300°C, pois até 250°C observa-se que o material permanece amorfo. A partir de 300°C, o padrão de difração é típico de um material cristalino. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos através da TG onde observou-se que a formação da fase de ferrita de cobalto deve estar nesta mesma faixa de temperatura.

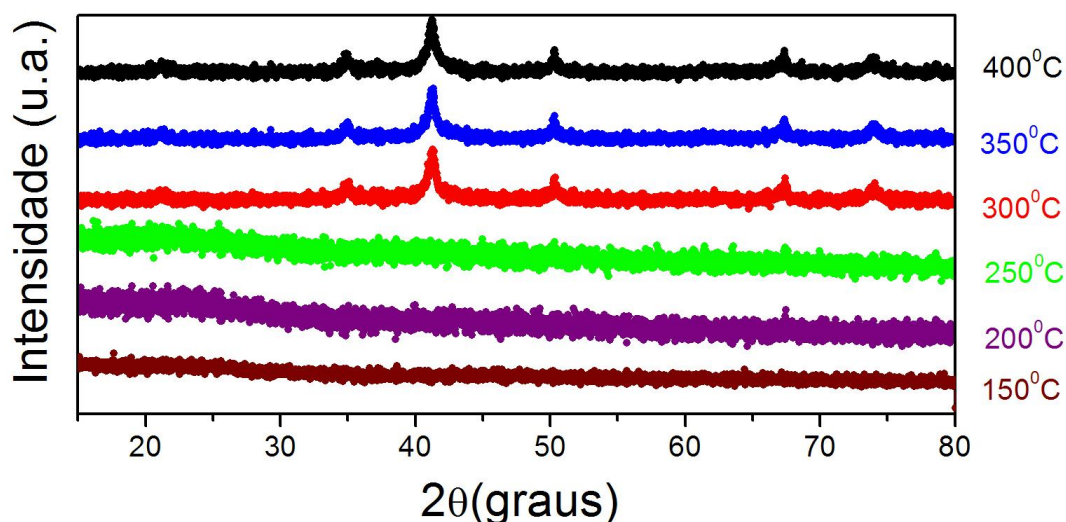


Figura 37:
Difratogramas para a ferrita de cobalto calcinada em diferentes temperaturas.

A partir da informação de que a ferrita de cobalto é formada numa temperatura de calcinação entre 250°C e 300°C, outra série de experimentos de difração de raios X *in situ* foi realizada afim de determinar com maior precisão a temperatura de formação da ferrita de cobalto. Os padrões de difração para estes experimentos aparecem na figura 38.

A partir da observação destes padrões de difração pode-se dizer que a ferrita de cobalto começa a ser formada quando o xerogel é calcinado numa temperatura aproximada de 285°C. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos na TG e DTG onde existe uma perda de massa próximo da temperatura de 300°C.

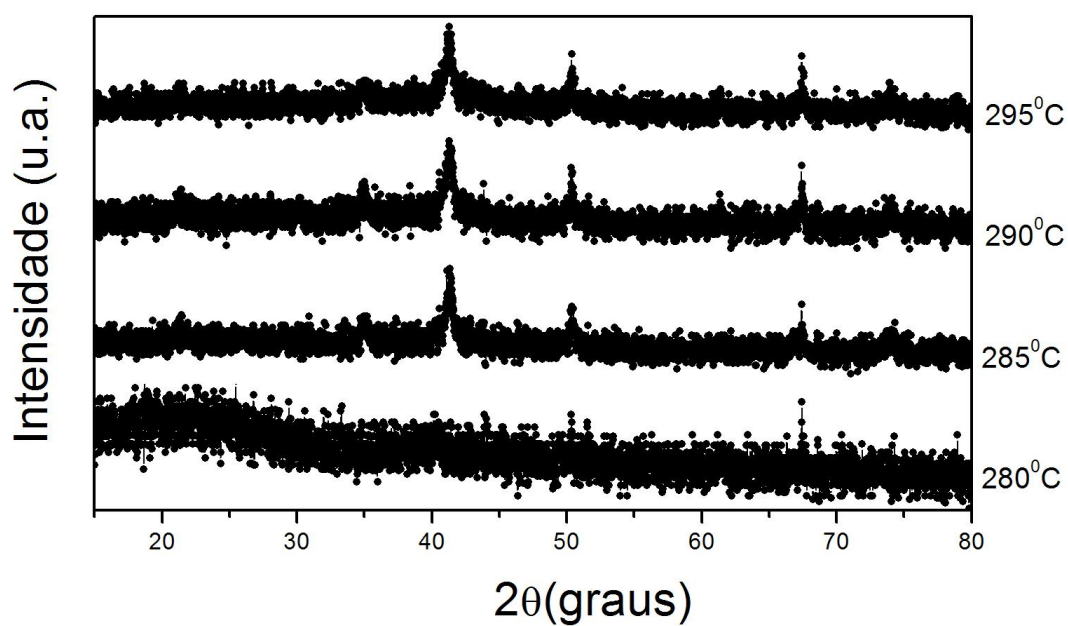


Figura 38:
Difratogramas para a ferrita de cobalto calcinada em diferentes tempos.

5 Conclusões e perspectivas

Neste trabalho o método clássico de análise de uma medida de difração de raios X - equação de Scherrer - foi usado na caracterização de materiais. Contudo, resgatou-se outro método de análise conhecido como gráfico de Williamson-Hall. Neste ponto é interessante considerar o gráfico de WH por ser um procedimento que fornece uma caracterização mais precisa da microestrutura revelando tamanho de partícula e microdeformação. Após serem feitas as correções da largura do pico de difração eliminando os efeitos instrumentais e os efeitos de microdeformação resta uma largura de linha devida ao tamanho de partícula. Esta largura pode ser usada na equação de Scherrer - que chamamos de *equação de Scherrer corrigida* - para calcular os tamanhos de partícula para cada família de planos dos cristais. Concluímos que a síntese de nanopartículas de NiO através do método sol-gel proteico e calcinado no forno tubular rotativo produz amostra pura (somente uma fase cristalina) com tamanhos de partícula e microdeformação homogêneos.

Ferritas de níquel foram sintetizadas usando o método sol-gel proteico. O xerogel foi estudado através de medida de TG onde demonstrou-se que a temperatura onde a ferrita se forma está em torno de 300°C. Seguindo os resultados de TG e a literatura, as amostras foram calcinadas em um forno de resistências em temperaturas de 400, 600, 800 e 1000°C durante 4h com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min. Observou-se que a temperatura de calcinação é um parâmetro que controla o tamanho das nanopartículas nestas amostras. Seus tamanhos variaram de 6 a 84 nm. A microdeformação para as amostras calcinadas a 600, 800 e 1000°C apresentaram valores pequenos. Através de estudos de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente observamos que a ferrita de níquel calcinada a 400°C durante 4h e tendo tamanho de partículas de 6 nm exibe comportamento superparamagnético. À medida que a temperatura de calcinação aumenta, o tamanho de partícula cresce e o material passa do estado superparamagnético para o estado de magnético. Ainda, utilizando-se de resultados da espectroscopia Mössbauer, determinou-se os parâmetros de inversão para as amostras calcinadas a 600, 800 e 1000°C

obtendo-se $\lambda = 0,3$, $\lambda = 0,8$ e $\lambda = 0,9$, respectivamente. Com isto, demonstrou-se que a temperatura de calcinação é um parâmetro que controla o grau de inversão da ferrita de níquel, além de controlar também o comportamento magnético destas ferritas.

Ferritas de cobalto foram sintetizadas usando o método sol-gel proteico. O xerogel foi estudado através de medida de TG onde demonstrou-se que a temperatura onde a ferrita se forma está em torno de 300°C. Nestas ferritas preparamos vários experimentos a fim de estudar vários parâmetros que estão associados com o controle da síntese e das propriedades deste material.

Seguindo os resultados da análise térmica e a literatura preparamos uma série de amostras que foram calcinadas a 400, 600, 800 e 1000°C durante 4h com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min. Estas amostras foram estudadas através de medidas de difração de raios X, espalhamento de raios X a baixo ângulo, magnetização e espectroscopia Mössbauer. As medidas de difração de raios X mostraram que a temperatura de calcinação é um parâmetro que controla o tamanho de partícula, pois nesta série de amostras os tamanhos cresceram de 8 a 167 nm com o aumento da temperatura. A microdeformação apresentou valores pequenos para as amostras calcinadas a 600, 800 e 1000°C. Através do espalhamento de raios X a baixo ângulo, observou-se que as amostras de ferrita de cobalto apresentam-se agregadas formando grãos que variam de 26 a 350 nm. A distribuição de tamanhos destes grãos apresentou-se estreita para as amostras calcinadas a 400, 600 e um pouco mais larga para as amostras calcinadas a 800°C e 1000°C. As medidas de magnetização demonstraram que as ferritas de cobalto com tamanhos acima citados não exibem comportamento superparamagnético. A magnetização de campo máximo cresce com o aumento do tamanho de partículas. As ferritas de cobalto sintetizadas nesta etapa foram classificadas como materiais magnéticos tipo *hard*. A espectroscopia Mössbauer (apresentada no apêndice 1) corrobora de forma qualitativa com os resultados de magnetização, confirmando que o material não é superparamagnético.

Uma série de amostras de ferrita de cobalto foi calcinada a 400°C variando o tempo de calcinação de 1, 2, 3, 4 e 5h. A taxa de aquecimento/resfriamento foi de 10°C/min. Nestas amostras, através da difração de raios X, não se verificou mudança significativa no tamanho de partícula como função do tempo de permanência na calcinação.

Outra série de amostras de ferrita de cobalto foi calcinada a 1000°C durante 4h. Nesta etapa usamos três diferentes taxas de aquecimento/resfriamento: 5, 10 e 15°C/min. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X. Como resultado encontramos que o tamanho de partícula é afetado pela taxa de aquecimento/resfriamento de tal forma

que uma taxa menor favorece nanopartículas maiores e uma taxa maior favorece a síntese de nanopartículas com tamanhos menores. A microdeformação, embora pequena nestas amostras, cresce com o aumento da taxa.

Experiments de difração de raios X *in situ* foram realizados nas ferritas de cobalto. Os resultados, ainda preliminares, mostram que a fase cristalina é formada na temperatura aproximada de 285°C.

Este trabalho não está finalizado e possui muitas extensões para futuras investigações. Dentre essas perspectivas de trabalhos futuros citamos:

Tentar reduzir o tamanho de partícula das ferritas de cobalto sintetizadas pelo método sol-gel proteico através do ajuste das variáveis temperatura de calcinação e taxas de aquecimento/resfriamento com o intuito de sintetizar nanopartículas superparamagnéticas.

Promover a dispersão das nanopartículas magnéticas afim de caracterizá-las de forma mais precisa através do SAXS.

Realizar medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e comparar os resultados de distribuição de tamanhos de partícula com aqueles obtidos através de SAXS.

Realizar, em parceria com o departamento de Biologia da Universidade Federal do Ceará, o estudo do teste de toxicidade *in vivo* das nanopartículas de ferritas.

Calcular o parâmetro de inversão das ferritas de cobalto por espectroscopia Mössbauer e por EXAFS.

Realizar medidas de difração de raios X para amostras calcinadas nas temperaturas de 600, 800 e 1000°C variando o tempo de calcinação de 1h a 5h com passo de 1h para cada temperatura.

Realizar medidas de difração de raios X em amostras calcinadas nas temperaturas de 400, 600 e 800°C durante 4h variando a taxa de aquecimento/resfriamento.

Continuar o estudo de difração de raios X *in situ* nas ferritas de cobalto afim de determinar os parâmetros da cinética de formação/cristalização destas nanopartículas caracterizando-a através da energia de ativação e da lei de crescimento.

Aprofundar o estudo do método do gráfico de Williamson-Hall como uma tentativa de tratar casos onde os pontos do gráfico não podem ser ajustados por uma reta.

Referências

- [1] VALENZUELA, R. **Chemistry of Solid State Materials: Magnetic Ceramics**. New York: Cambridge University Press, v.4, 1994.
- [2] KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. **Ciência Hoje**, v. 27, n. 159, p. 31-38, 2000.
- [3] Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Cartilha sobre nanotecnologia**. Resp. Técnico: Professor Oswaldo Luiz Alves. 2011.
- [4] MAENSIRI, S.; MASINGBOON, C.; BOONCHOM, B.; SERAPHIN, S. A simple route to synthesize nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) nanoparticles using egg white. **Scripta Materialia**, v.56, p. 797-800, 2007.
- [5] MACEDO, M.A; SASAKI, J.M. Patent PI 02033876-5 - BR.
- [6] MENEZES, C.T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios X**. UFC-Tese de doutorado, 2007.
- [7] NOGUEIRA, N. A. S.; SILVA, E. B.; JARDIM, P. M.; SASAKI, J. M. Synthesis and characterization of $NiAl_2O_4$ nanoparticles by gelatin. **Materials Letters**, 61, 4743-4746, 2007.
- [8] MAIA, A.O.G.; MENESES, C.T.; MENEZES, A.S.; FLORES, W.H.; MELO, D.M.A.; SASAKI, J.M. Synthesis and X-ray structural characterization of NiO nanoparticles obtained through gelatin. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 352 , 3729, 2006.
- [9] RUBINGER, C.P.L.; GOUVEIA, D.X; NUNES, J.F.; SALGUEIRO, C.C.M.; PAIVA, J.A.C.; GRAÇA, M.P.F.; ANDRÉ, P.; COSTA, L.C. Microwave dielectric properties of $NiFe_2O_4$ nanoparticles ferrites. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 49, n. 6,2007.
- [10] ŠEPELÁK, V.; BERGMANN, I.; FELDHOFF, A.; HEITJANS, P.; KRUMEICH, F.; MENZEL, D.; LITTERST, F.J.; CAMPBELL, S.J.; BECKER, K.D. Nanocrystalline nickel ferrite, $NiFe_2O_4$: mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement and magnetic behavior. **Journal of Phys. Chem. C**. 111, 5026-5033, 2007.
- [11] ZHOU, Z. H.; CHAN, H. S. O.; YU, T.; SHEN, Z. X. $NiFe_2O_4$ nanoparticles formed in situ in silica matrix by mechanical activation. **Journal of applied physics**. 91, 6015-6020, 2002.
- [12] CAMILO, R.L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. IPEN-Universidade de São Paulo - Tese de doutorado,2006.

- [13] <http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html>, consulta em 18/12/2011.
- [14] MAIA, A.O.G. **Síntese de nanopartículas de NiO por gelatina comestível**. dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- [15] CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Second edition, 1978.
- [16] AZÁROFF, L.V.; BUERGER, M.J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**. McGraw-Hill Book Company, 1958.
- [17] VIVES, S.; GAFFET, E.; MEUNIER, C. X-Ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science and Engineering A**. 366, 229-238, 2004.
- [18] BURTON, A.W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I.Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: a critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and mesoporous materials**. 117, 75-90, 2009.
- [19] WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-Ray line broadening from fcc aluminum and wolfram. **Acta Metallurgica**. 1, 1958.
- [20] GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small Angle Scattering of X-Rays**. Tradução de Crhistopher B. Walker. New York: John Wiley and Sons, Inc, London: Chapman and Hall, Ltd, 1955.
- [21] KRISHNAMURTI, P. Studies in x-ray diffraction - Part I: The structure of the amorphous scattering; Part II: Colloidal solutions and liquid mixtures. Particle size and molecular weights related to extent of small-angle scattering. **Indian J. Phys.** 5, 473-500, 1930.
- [22] WARREN, B. D. X-ray diffraction study of carbon black. Small-angle scattering. Interpretation without any assumption as to cristalinity - But packing density variations. **J. Chem. Phys.** 2, 551-555, 1934.
- [23] FISCHER, **Estudos estruturais de xerogeis de óxido de níquel**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [24] SOUZA, C. F. **Espalhamento de raios-X a baixo ângulo - Estudo de hemoglobinas extracelulares em solução**. Tese de Doutorado em Física - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- [25] GREENWOOD, N. N. ; T. C. GIBB. **Mössbauer Spectroscopy**. London: Chapman and Hall Ltd, 1971.
- [26] ENGE, H. **Introduction to Nuclear Physics**. USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [27] GOUVEIA, D. X. **Estudo de compostos lamelares contendo Fe usando Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e técnicas complementares**. Tese de Doutorado em Física - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

- [28] OLIVEIRA, J. C. P. **Espectroscopia Mössbauer em Columbita/Tantalita**. Dissertação de mestrado em Física - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1982.
- [29] BANCROFT, G. M. **Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists**. London:McGraw-Hill, 1973.
- [30] <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect/intro.asp>, consulta em 18/12/2011.
- [31] GONSER, U. From a strange effect to Mössbauer spectroscopy: *Topics in applied Physics-Mössbauer spectroscopy*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1975. v.5, book chapter 1, p.1-51.
- [32] W. GREINER. **Classical Eletrodynamics**. [S.l.]: Springer-Verlag, 1996.
- [33] CARVALHO, J.A. **Construção de um forno tubular rotativo usando lâmpadas halógenas para síntese de nanopartículas**.Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- [34] RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Crystal.** 2, 61-65, 1969.
- [35] BLEICHER, L., SASAKI, J.M., PAIVA-SANTOS, C.O. Development of a graphic interface for the Rietveld refinement using DBWS. **Journal of Applied Cryst.**, v. 33, 1189, 2000.
- [36] YOUNG,R. A.; LARSON,A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. **Program DBWS 9807A Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns, User Guide**.2000.
- [37] CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Inst. Methods.** 3, 223-228, 1958.
- [38] SILVA, M.N.B.; DUQUE, J.G.S; GOUVEIA, D.X.; PAIVA, J.A.C.; MACEDO, M.A. A novel route for the preparation of $NiFe_2O_4$ nanosized powders. **Japanese journal of applied Physics.** v. 43, 8, 5249-5252, 2004.
- [39] DUQUE, J.G.S; SOUZA, E.A.; MENESES, C.T.; KUBOTA, L. Magnetic properties of $NiFe_2O_4$ nanoparticles produced by a new chemical method. **Physica B.** 398, 287-290, 2007.
- [40] TSUKIMURA, K., SASAKI, S., KIMIZUKA, N. Cation distributions in nickel ferrites. **Japanese Journal of Applied Physics.** Part 1, 36, 3609-3612, 1997.
- [41] MAAZ, K.; KARIM, S.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S.K.; LIU, J.; DUAN, J.L. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. **Journal of magnetism and magnetic materials.** 2009.
- [42] RECHENBERG, H.R.; SOUSA, E.C.; DEPEYROT, J.; SOUSA, M.H., AQUINO, R.; TOURINHO, F.A.; PERZYNSKI, R. Surface spin disorder in nickel ferrite nanomagnets studied by in-field mössbauer spectroscopy. **Hyperfine interact.** 184, 9-14, 2008.

- [43] DUQUE, J.G.S; MACEDO, M.A.; MORENO, N.O. An alternative method to prepare $CoFe_2O_4$ thin films. **Phys. stat. sol. b.** 220, 413-415, 2000.
- [44] CHENG, F.; PENG, Z.; XU, Z.; LIAO, C.; YAN, C. The sol gel preparation and AFM study of spinel $CoFe_2O_4$ thin film. **Thin solid films.** 399, 109-113, 1999.
- [45] LAVELA, P.; TIRADO, J.L. $CoFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ synthesized by sol gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries. **Journal of power sources.** 172, 379-387, 2007.
- [46] CHITU, L.; JERGEL, M.; MAJKOVA, E.; LUBY, S.; CAPEK, I.; SATKA, A.; IVAN, J.; KOVAC, J.; TIMKO, M. Structure and magnetic properties of $CoFe_2O_4$ and Fe_3O_4 nanoparticles. **Materials science and engineering c.** 27, 1415-1417, 2007.
- [47] KIM, Y.I.; KIM, D.; LEE, C.S. Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles prepared by temperature controlled coprecipitation method. **Physica B.** 337, 42-51, 2003.
- [48] LEE, S.W.; KIM, C.S. Mössbauer studies on the superparamagnetic behavior of $CoFe_2O_4$ with a few nanometers. **Journal of magnetism and magnetic materials.** 303, e315-e316, 2006.
- [49] GRIGOROVA, M.; BLYTHE, H.J.; BLASKOV, V.; RUSANOV, V.; PETROV, V.; MASHEVA, V.; NITHIANOVA, D.; MARTINEZ, Ll. M.; MUÑOZ, J.S.; MIKHOV, M. Magnetic properties and mössbauer spectra of nanosized $CoFe_2O_4$ powders. **Journal of magnetism and magnetic materials.** 183, 163-172, 1998.

APÊNDICE A – Medidas de espectroscopia Mössbauer

As ferritas de cobalto calcinadas a 400, 600, 800 e 1000°C no forno tubular rotativo durante 4h também foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer. Os resultados de espectroscopia Mössbauer ainda são preliminares, permitindo apenas inferir qualitativamente sobre as amostras. Os espectros Mössbauer para as ferritas de cobalto aparecem na figura 39. O primeiro fato notável nos espectros é que todas as amostras exibem sextetos que são característicos de materiais magnéticos. Lembrando dos resultados de magnetização para estas amostras, percebemos o perfeito acordo entre estes resultados, confirmando que as ferritas de cobalto com os tamanhos de partículas calculados na difração de raios X não são superparamagnéticas. Podemos observar que os espectros são bastantes largos. Isto é resultado da presença dos subspectros característicos dos comportamentos íon de ferro em cada sítio (octaédrico e tetraédrico). Através do ajuste destes espectros será possível determinar o parâmetro de inversão para as ferritas de cobalto.

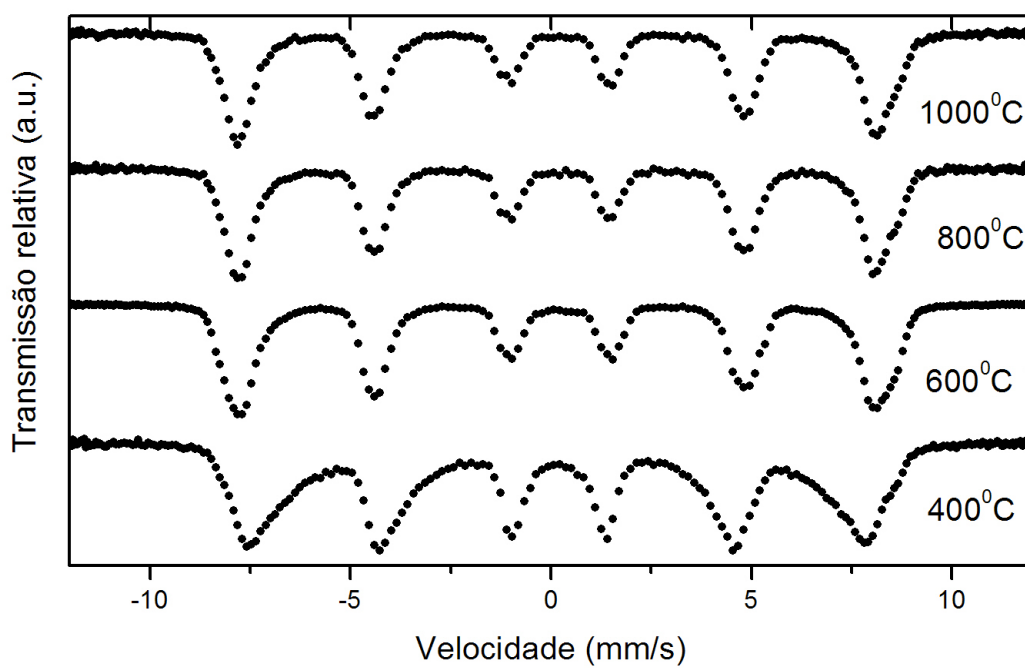


Figura 39: Espectros Mössbauer para as ferritas de cobalto calcinadas durante 4h em diferentes temperaturas.

APÊNDICE B – Trabalhos no período do doutorado

Em decorrência da realização desta tese, foram produzidos vários trabalhos que foram apresentados em congressos, publicados¹.

Artigo aceito para publicação:

GONÇALVES, N. S. ; J. A. Carvalho ; Z. M. Lima ; SASAKI, J. M. . Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Materials Letters* (General ed.), 2012.

Resumos publicados em anais de congressos

1. GONÇALVES, N. S. ; PINTO, P. V. F. ; SASAKI, J. M. . XRPD and SAXS characterization of CoFe₂O₄ nanoparticles synthesized by sol-gel proteic method. In: Encontro de Física 2011 - Encontro nacional de Física da Matéria Condensada, 2011, Foz do Iguaçu-PR. Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada 2011, 2011.
2. GONÇALVES, N. S. ; COSTA, L. S. ; PINTO, P. V. F. ; SASAKI, J. M. ; VASCONCELOS, I. F. . Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Ferritas de Cobalto Produzidas Através do Método Sol-Gel Protéico. In: 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia. 33 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.
3. GONÇALVES, N. S. ; COSTA, L. S. ; PINTO, P. V. F. ; Lima, J. D. F. ; VASCONCELOS, I. F. ; SASAKI, J. M. . Synthesis and characterization of nanocrystalline cobalt ferrite produced by sol-gel. In: IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto-MG. IX Encontro da SBPMat, 2010.
4. GONÇALVES, N. S. ; PINTO, P. V. F. ; VASCONCELOS, I. F. ; SASAKI, J. M. . Influência do tempo e da temperatura na síntese de nanopartículas de CoFe₂O₄

¹Alguns trabalhos estão sendo escritos e submetidos, por isso não figuram nesta lista.

- pelo método sol-gel proteico. In: XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2010, Teresina, PI. XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2010.
5. GONÇALVES, N. S. ; COSTA, L. S. ; PINTO, P. V. F. ; SASAKI, J. M. ; VASCONCELOS, I. F. . Síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto pelo método sol-gel protéico. In: XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2009, Belém-PA. XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2009.
 6. GONÇALVES, N. S. ; SASAKI, J. M. . Estudo do alargamento dos picos de difração de raios-x do NiO usando a equação de Scherrer e o gráfico de Williamson-Hall. In: XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2009, Belém-PA. XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2009.
 7. GONÇALVES, N. S. ; NOGUEIRA, N. A. S. ; PINTO, P. V. F. ; SASAKI, J. M. ; VASCONCELOS, I. F. . Síntese de nanopartículas de ferrita de níquel pelo método sol-gel protéico. In: XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2009, Belém-PA. XXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2009.
 8. GONÇALVES, N. S. ; SASAKI, J. M. . X-ray diffraction studies on broadened peaks of NiO using Scherrer equation and Williamson and Hall plot. In: XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009, Águas de Lindóia-SP. XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009.
 9. GONÇALVES, N. S. ; SASAKI, J. M. ; VASCONCELOS, I. F. . Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticles Obtained by a Gelatin-Based Sol-Gel Method. In: XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009, Águas de Lindóia-SP. XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2009.

Texto em jornal de notícias

GONÇALVES, N. S. . 115 anos de raios X. O Povo, Ceará, 14 nov. 2010.