



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

NIZOMAR DE SOUSA GONÇALVES

*Utilização da água de coco em pó na
preparação de nanopartículas de ferritas*

FORTALEZA, CEARÁ

JULHO/ 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Nizomar de Sousa Gonçalves

*Utilização da água de coco em pó na
preparação de nanopartículas de ferritas*

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal do Ceará
como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. José Airton Cavalcante de Paiva

Co-orientador:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

Fortaleza, Ceará

Julho / 2007

*Dedico esta dissertação aos meus pais,
cujo exemplo de honestidade e trabalho
tem sido um norteador para a minha vida.*

*Também à minha esposa, que tem
me dado apoio nos momentos mais difíceis
e mostrado a simplicidade de ter esperança.*

“Convicções profundas, só as têm as criaturas superficiais.”

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Não poderia deixar de agradecer ao Professor Dr. Josué Mendes Filho, por ter acreditado na minha capacidade e por sempre ter mostrado interesse no meu trabalho. Sua dedicação, cobrança e estímulo foram fundamentais na facção deste trabalho. Ao Professor Dr. José Airton Cavalcante de Paiva pelo intenso trabalho e disposição em ajudar a interpretar os dados obtidos, principalmente de espectroscopia Mössbauer e propriedades dielétricas.

À Dr. Cristiane Clemente de Mello Salgueiro da Universidade Estadual do Ceará (UECE), responsável pelo processo de liofilização da água de coco e sem a qual este trabalho não teria sido realizado.

À Dra. Ana Fabíola de Almeida e ao Dr. Edson Pecoraro, químicos responsáveis pela preparação das amostras.

Ao Dr. Igor Frota Vasconcelos, responsável pelo laboratório de Espectroscopia Mössbauer, por ter cedido espaço para realização de nossos experimentos.

Ao Dr. Daniel Xavier Gouveia responsável pela realização dos ensaios de propriedades dielétricas.

Ao M.Sc. Gilberto pela ajuda na obtenção dos espectros raman.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, por ter me acolhido tão bem nestes dois anos de trabalho.

Aos professores do departamento de Física da UFC, principalmente àqueles que contribuíram para minha formação acadêmica, tanto no curso de graduação quanto de pós-graduação.

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.

Aos funcionários do departamento de Física, principalmente o Elias, a Creuza e a Rejane, pela amizade demonstradas.

Aos funcionários responsáveis pela limpeza que me propiciaram um ambiente limpo e preservado, contribuindo para o meu melhor desenvolvimento.

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.

Aos meu país, a quem devo o que sou e o que serei.

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

Resumo

Este trabalho é dedicado aos estudos da preparação e caracterização das ferritas de níquel e cobalto. Estas ferritas foram sintetizadas pelo processo de sol-gel em suspensão de água de coco liofilizada (ACP) fabricada no Ceará. Este método de síntese permitiu obter de forma eficiente nanopartículas de ferritas. As amostras foram calcinadas durante 4 horas a 400, 600, 800, 1000 e 1200 °C. Um estudo preliminar da ferrita de cobalto variando a concentração da água de coco acima da sua concentração micelar crítica (8,3 mmol/litro) mostrou como isso pode influenciar na qualidade e na homogeneização das nanopartículas. A difração de raios-X (XRD), a espectroscopia Raman e a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foram aplicadas para estudar a dependência do tamanho da nanopartícula de ferrita de níquel com a temperatura do tratamento térmico, e a correlação de suas propriedades elétricas e os resultados de espectroscopia Mössbauer com as suas características morfológicas. A cristalinidade das ferritas aumenta com a temperatura do tratamento térmico. Medidas da permissividade complexa realizadas em cavidades ressonantes a 5,9 e 9,0 GHz mostraram que seus valores da parte real decrescem com o aumento da temperatura do tratamento térmico (3,6 - 2,4), enquanto os da parte imaginária permanecem baixos para as temperaturas mais altas do tratamento térmico (cerca de 10^{-3}). Medidas de impedância complexa a frequências mais baixas (75 KHz a 30 MHz), mostraram que ela aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Os resultados de espectroscopia Mössbauer mostraram que as ferritas apresentam uma estrutura espinélio inverso com os íons Ni^{2+} ocupando os sítios B e os íons Fe^{3+} distribuídos igualmente nos sítios A e B. Temperaturas de tratamento térmico abaixo de 800 °C favoreceram a presença nos grãos de uma fase mais condutora (Grain Boundary), observada tanto no comportamento das propriedades elétricas quanto nas respostas da espectroscopia Mössbauer.

Palavras-chave: nanopartículas; ferritas; níquel; cobalto; água de coco em pó.

Abstract

The present work is dedicated to the studies of the preparation and characterization of the nickel ferrites and cobalt. These ferrites were synthesized by the sun-gel process in suspension of water of coconut lyophilized (ACP) manufactured in Ceará. This synthesis method allowed to obtain in way efficient ferrite nanoparticles. The samples were treated for 4 hours at 400, 600, 800, 1000 and 1200 °C. A preliminary study of the cobalt ferrite varying the concentration of the coconut water above your critical micelle concentration (8,3 mmol/l) it showed as that can influence in the quality of the nanoparticles. The X-ray diffraction (XRD), the Raman spectroscopy and Scanning Eletron Microscopy (SEM) were applied to study the dependence of the size of the nanoparticle of nickel ferrite with the temperature of the thermal treatment, and the correlation of your electrical properties and the results of Mössbauer spectroscopy with your morphologic characteristics. The cristalinity of the ferrites increases with the temperature of the thermal treatment. Measurements of the complex permitivity carried out in cavity resonators at 5,9 and 9,0 GHz have showed that your values of the real part decrease with the increase of the temperature of the thermal treatment (3,6 - 2,4), while the imaginary part stay low for more elevated temperatures of the thermal treatment (about 10^{-3}). Measurements of complex impedance to lower frequencies (75 KHz to 30 MHz), have showed that it increases with the increase of the temperature of the thermal treatment. The results of Mössbauer spectroscopy showed that the ferrites presents a structure inverse spinel with the ions Ni^{2+} occupying the site B and the ions Fe^{3+} equally distributed in the sites A and and B. To temperatures of thermal treatment below 800 °C, favored the presence in the grains of a phase Grain Boundary (greater conductivity) observed so much in the behavior of the electric properties as in the answers of the Mössbauer spectroscopy.

Keywords: nanoparticles; ferrites; nickel; cobalt; powder coconut water.

Sumário

Lista de Figuras	p. x
Lista de Tabelas	p. xi
1 Introdução	p. 12
1.1 Os novos materiais nanoestruturados	p. 13
1.2 As ferritas	p. 14
2 Fundamentos Teóricos	p. 18
2.1 Difração de raios-X	p. 18
2.2 Espectroscopia Mössbauer	p. 19
2.2.1 Ressonância nuclear	p. 19
2.2.2 Interações hiperfinas: parâmetros Mössbauer	p. 20
2.3 Espectroscopia Raman	p. 22
2.4 Função dielétrica complexa	p. 23
2.5 SEM (Scanning Eletron Microscopy)	p. 27
3 Procedimento Experimental	p. 28
3.1 Técnica de Formação de Micelas Mistas	p. 28
3.2 Preparação das Ferritas de Níquel	p. 29
3.3 Preparação das Ferritas de Cobalto	p. 30
3.4 Análises	p. 30
4 Resultados e Discussões	p. 32

4.1	Difração de raios-X	p. 32
4.2	Imagens de SEM da Ferrita de Níquel	p. 33
4.3	Imagens de SEM da Ferrita de Cobalto	p. 34
4.4	Espectros Raman	p. 34
4.5	Impedância Complexa	p. 36
4.6	Espectros Mössbauer	p. 38
5	Conclusões e Perspectivas	p. 42
	Referências	p. 43
	Apêndice A	p. 45
	Apêndice B	p. 46

Lista de Figuras

1	Estrutura espinélio.	p. 16
2	Formação do gel em a) e aglomerados de micelas em b).	p. 17
3	Desdobramento quadrupolar (Δ) e o respectivo espectro Mössbauer obtido.	p. 21
4	Esquema das transições que ocorrem numa amostra magnética e o típico espectro Mössbauer.	p. 22
5	Concentração molar crítica para a formação de micelas.	p. 28
6	Difratograma de raios-X para ferritas de níquel tratadas a diversas temperaturas.	p. 32
7	Imagens de SEM para ferritas de níquel tratadas a a)400 °C e a b)800 °C.	p. 33
8	Imagens de SEM para ferritas de cobalto tratadas a 600 °C com duas diferentes concentrações a)concentração-3 e b)concentração-4.	p. 34
9	Espectros Raman obtidos para as ferritas tratadas termicamente. As temperaturas estão indicadas ao lado nos gráficos.	p. 35
10	ϵ' para diferentes frequências e temperatura de calcinação.	p. 36
11	ϵ'' para diferentes frequências e temperatura de calcinação.	p. 37
12	Espectroscopia de impedância das ferritas. A temperatura de calcinação está indicada.	p. 38
13	Espectros Mössbauer das ferritas tratadas a várias temperaturas. As temperaturas estão indicadas ao lado.	p. 40

Lista de Tabelas

1	Estados de oxidação de alguns compostos que têm estrutura espinélio. . . .	p. 16
2	Tamanho médio das partículas estimados da difração de raios-X.	p. 33
3	Localização dos picos Raman. Comparação deste trabalho com a literatura.	p. 36
4	Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das ferritas de níquel tratadas termicamente; A e B são sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente; B é o campo magnético hiperfino; δ é o deslocamento isomérico; Δ é o desdobramento quadrupolar e I é a intensidade da área relativa do espectro.	p. 41
5	Quantidades estequiométricas necessárias para produzir 5g de ferrita de cobalto.	p. 46

1 Introdução

Estamos cercados por materiais magnéticos desempenhando funções bastante importantes no dia-a-dia, seja na orientação rudimentar através de uma bússola, na comunicação telefônica ou em dispositivos de gravação de dados. A história dos materiais magnéticos é talvez tão antiga quanto a da humanidade. As “estranhas propriedades” da magnetita (uma cerâmica magnética) são conhecidas há muito tempo. A palavra *magneto* é derivada da palavra grega usada para designar depósitos de magnetita na região da *Magnesia*. 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*.

Cita-se como um exemplo do enorme progresso da tecnologia de materiais magnéticos a descoberta, em 1983, de ímãs (chamados de “magnetos duros” ou “permanentes”) de neodímio-ferro-boro, 100 vezes mais potentes 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].

A sofisticação no desenvolvimento de materiais magnéticos é tanta que já podem ser

controladas estruturas em escala nanoscópica. É a era da nanotecnologia (tratando de elementos estruturais - *clusters*, cristalitos ou moléculas - com dimensões entre 1 e 100nm), e por isso é cada vez mais necessário compreender os fenômenos que têm sido descobertos nos materiais magnéticos em tal escala.

1.1 Os novos materiais nanoestruturados

A nanotecnologia não é 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 físicos, diferenciando-os e tornando-os relevantes nas pesquisas. As propriedades de materiais nanoestruturados podem ser separadas em duas contribuições: uma surge das próprias nanopartículas e outra surge da interação entre elas [3]. Por exemplo, as propriedades magnéticas podem exibir efeitos relacionados com a temperatura e o tamanho da estrutura.

Cada átomo na natureza pode ser imaginado como um minúsculo ímã, possuindo um momento magnético ($\vec{\mu}$). Alguns elementos químicos têm momentos magnéticos mais fortes, outros os têm mais fracos, de acordo com a sua configuração eletrônica. Tomemos como exemplo particular, os elementos ferro, níquel e cobalto. Nesses metais, mesmo à temperatura ambiente, os momentos magnéticos dos átomos tendem a se alinhar. Esse forte alinhamento dá a tais materiais (conhecidos como ferromagnéticos), um momento magnético efetivo: a soma dos momentos magnéticos de todos os átomos. Diz-se, nesse caso, que o material está magnetizado (é o que acontece nos ímas que conhecemos).

No entanto, materiais magnéticos de tamanho “normal” (como um clipe de papel ou a porta de uma geladeira) na maioria das vezes não ficam magnetizados de modo espontâneo porque a magnetização do material divide-se em diversas regiões: os domínios magnéticos. Dentro de um domínio, os momentos magnéticos estão alinhados, mas de um domínio para outro os alinhamentos têm diferentes orientações, o que desmagnetiza o material.

Porém, em materiais cada vez menores existe um tamanho crítico abaixo do qual a divisão em domínios deixa de existir, e então, ocorre a magnetização espontânea. O tamanho crítico para que uma partícula alcance esse estado é, em geral, da ordem de 10 a 100 nm¹ [2]. Quando isso ocorre, a partícula é conhecida como “monodomínio”. No interior dessas partículas, os momentos magnéticos de todos os átomos permanecem

¹o símbolo *nm* designa nanometro(s).

perfeitamente alinhados em uma só direção produzindo um momento magnético gigante.

A descrição das propriedades magnéticas de partículas monodomínio, quando a temperatura é diferente de zero Kelvin, teve impulso em 1949 com os estudos do físico francês Louis F. Néel [1]. Um dos fenômenos estudados por Néel ficou conhecido como Superparamagnetismo. O superparamagnetismo ocorre nessas minúsculas partículas porque o efeito da energia térmica é relevante, fazendo com que o momento magnético gigante de cada partícula mude constantemente de direção.

Os fenômenos de relaxação são importantes para fins práticos de armazenamento de dados. O tempo de relaxação do momento magnético de uma partícula é descrito pela lei de Néel - Arrhenius [2]:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T) \quad (1.1)$$

Onde $E = K_a V$ é a energia de ativação, K_a é a constante de anisotropia magnética, V é o volume da partícula, τ_0 é uma constante de tempo característico ($\sim 10^{-9}$), k_B é a constante de Boltzmann² e T é a temperatura.

Se o tempo de relaxação for curto, a magnetização não é estável e tem-se o superparamagnetismo. Analisando a lei de Néel - Arrhenius vê-se que existem restrições na temperatura e no volume da partícula para atingir o superparamagnetismo.

Por isso, o limite de miniaturização de sistemas magnéticos é, basicamente, o limite superparamagnético, pois partículas magnéticas muito pequenas não são estáveis por conta da desordem de origem térmica. Daí surge a importância desse fenômeno quando se pensa em sistemas de armazenamento de dados (memórias magnéticas) como as memórias de computadores, cartões magnéticos, fitas, etc.

1.2 As ferritas

As ferritas são um grupo de materiais magnéticos muito bem estabelecido. 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 [3, 4]:

- ferrofluidos (distribuição de grãos nanométricos em meios líquidos);

²A constante de Boltzmann é $1,38 \times 10^{-23} J/K$.

- 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.

As ferritas possuem a estrutura do mineral *espinélio* natural $MgAl_2O_4$. 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 [5].

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:



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 [5]³:

- O espinélio normal



- O espinélio inverso



Em muitos casos uma estrutura intermediária pode ser observada [5]:



Onde δ é o grau de inversão.

³É comum indicar as ferritas como $(A)[B_2]O_4$ (espinélio natural) e $(B)[AB]O_4$ (espinélio inverso).

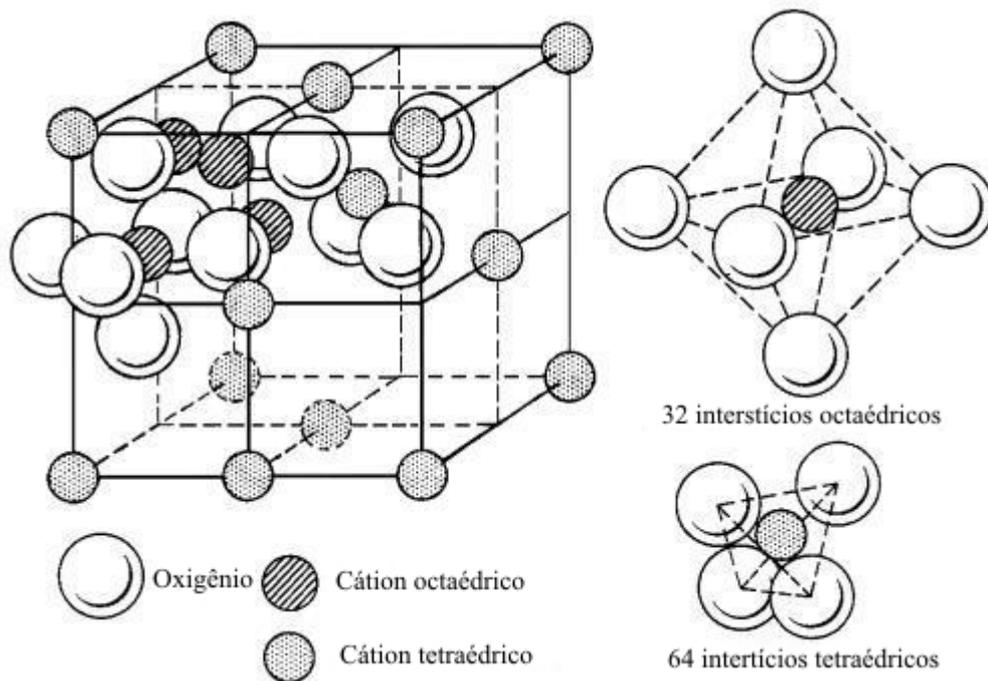


Figura 1: Estrutura espinélio.

A estrutura espinélio foi determinada por Bragg e Nishikawa em 1915 [5]. A figura 1 acima mostra a estrutura cristalina do espinélio normal.

Vários cátions diferentes podem combinar-se para formar uma estrutura espinélio (normal ou inverso). Valenzuela [5] lista as seguintes combinações de cátions com respectivos estados de oxidação são conhecidas

Tabela 1: Estados de oxidação de alguns compostos que têm estrutura espinélio.

Estado de Oxidação Catiônica	Exemplo de Composto
2, 3	$NiFe_2O_4$
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

Do ponto de vista magnético, os espinélios mais importantes são os óxidos cujos cátions possuem estado de oxidação 2, 3 como a ferrita de níquel na tabela 1 acima [5]. Para Maensiri *et al.*[4], a ferrita de níquel é uma das mais importantes ferritas com estrutura espinélio (inverso [5]).

Segundo Maensiri *et al.*[4], vários métodos de síntese de nanopartículas de $NiFe_2O_4$ foram desenvolvidos. Valenzuela [5] concorda e cita dentre estes métodos: coprecipitação, precursores, sol-gel e combustão dentre outros.

O 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 como na figura 2.

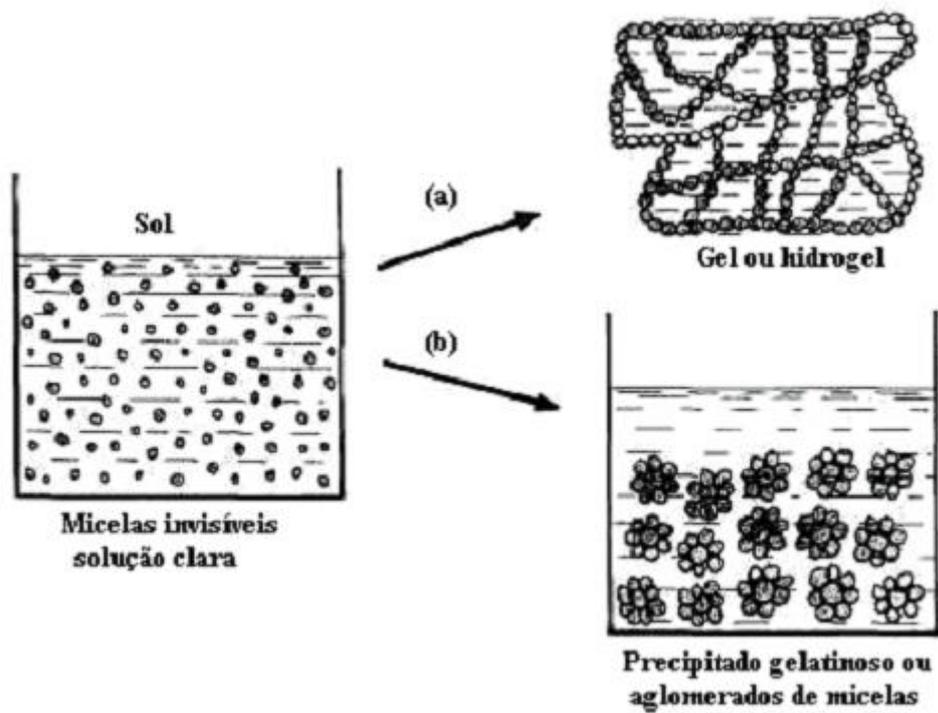


Figura 2: Formação do gel em a) e aglomerados de micelas em b).

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Difração de raios-X

Um cristal é a repetição de um arranjo regular de átomos (denominado base) dispostos em uma rede. A estrutura cristalina organizada determina planos equidistantes que contêm o mesmo número de átomos. Essa regularidade permite extrair informações a respeito da estrutura do material em um estudo de difração de raios-X.

Os raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda (λ) da ordem de $1\text{\AA}(10^{-10}\text{ metros})$. Os raios-X são produzidos quando elétrons com alta velocidade são freados ao se chocar com um alvo, por exemplo, uma placa metálica. Na colisão, o elétron perde uma quantidade de energia que se transforma na energia de um fóton de raio-X. Um bom alvo para produção de raios-X, que é comumente empregado nos laboratórios, é o cobre. O espectro de raios-X produzido pela desaceleração de elétrons nesse alvo apresenta uma forte linha de $1,541\text{\AA}$ [6]. Para investigar uma estrutura cristalina, é necessário que o comprimento de onda do feixe incidente seja comparável às dimensões interatômicas.

Quando um feixe de raios-X interage com uma substância cristalina, eles são espalhados pelos átomos desta substância em todas as direções. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, o que conduz a mínimos de intensidade; em outras direções, a interferência é construtiva e produz máximos de intensidade. A interferência construtiva da radiação emergente se dá quando a diferença de caminhos entre os feixes resulta em um número inteiro (n) do comprimento de onda (λ). Essa explicação se deve a W. L. Bragg, que apresentou em 1913 a equação conhecida como **lei de Bragg** [6]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{2.1}$$

Na lei de Bragg, θ (ângulo de incidência e reflexão) é denominado ângulo de Bragg, λ é o comprimento de onda; n é um inteiro ($n = 1, 2, 3, \dots$) e d é a separação entre os planos

do cristal.

2.2 Espectroscopia Mössbauer

2.2.1 Ressonância nuclear

Os núcleos atômicos podem emitir ou absorver radiações sofrendo transições entre seus níveis de energia. As energias das absorções nucleares estão numa faixa de 10^4 e 10^5 eV (região correspondente à radiação γ) [7].

O processo de absorção de energia se dá quando um núcleo passa do seu estado fundamental para um estado excitado. À transição sofrida corresponde a energia da radiação absorvida. No processo de emissão ocorre o contrário: a energia do fóton emitido corresponde a transição do estado excitado para o estado fundamental. O estado excitado possui um tempo de vida finito (τ), e, assim, sua energia não pode ser determinada com precisão. No estado fundamental o tempo de vida é infinito e sua energia é, portanto, bem definida. A energia do estado excitado possui uma largura de linha natural dada pela *relação de incerteza de Heisenberg* $\Gamma = \hbar/\tau$. Γ é a largura natural de linha, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π . É adequado referir-se à energia do estado excitado como uma distribuição em torno de E_0 (o valor mais provável da energia desse estado). A distribuição de energia do, tanto no processo de emissão quanto no de absorção, é descrita pela fórmula de Breit - Wigner [7]:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.2)$$

Para átomo livre cujo núcleo sofre uma transição, a energia do fóton emitido (ou absorvido) não será igual a da transição. Parte desta energia está associada ao recuo do átomo de tal forma que, pela conservação do momento linear, a energia de recuo (E_R) é dada por (Gonser [8]):

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (2.3)$$

Onde E_γ é a energia do fóton, m é a massa do núcleo e c é a velocidade da luz. A energia de um fóton emitido será tal que $E_\gamma = E_0 - E_R$. Da mesma forma, a energia de um fóton absorvido será tal que $E_\gamma = E_0 + E_R$. Existe, portanto, uma diferença igual a $2E_R$ entre a energia do fóton emitido e aquela necessária para que um outro núcleo idêntico ao emissor absorva este fóton de forma ressonante.

Os movimentos de átomos livres podem ser comparados ao gás ideal. Dessa forma, se, por ocasião de uma emissão, o átomo estiver se movimentando na direção do fóton, haverá uma compensação na energia deste por conta do efeito Döppler. O movimento dos núcleos devido a agitação térmica provoca um aumento nas larguras de linha (Γ) de emissão e absorção.

Até então, tratou-se de átomos livres. Contudo, em um sólido os átomos estão ligados uns aos outros de tal forma que eles têm bem menos liberdade comparados ao gás ideal. Quando um sólido nestas circunstâncias absorve radiação, a energia de recuo é transferida como um todo ao sólido. A aproximação $E_\gamma = E_0$ favorece a ressonância na absorção. Ainda há outro aspecto a ser considerado. Mesmo ligados rigidamente a uma estrutura, os átomos vibram em torno de uma posição de equilíbrio. A teoria quântica prevê que esses átomos possuem energias discretas iguais a $\hbar\omega(n + 1/2)$, onde $n = 0, 1, 2, \dots$ [7], o que corresponde a dizer que a estrutura só pode ser excitada para determinados valores de energia. Caso a energia de recuo tenha algum desses valores, a estrutura terá seu estado de vibração modificado, o que desfavorecendo a absorção ressonante. Entretanto, para valores de energia de recuo menores que a energia de transição entre dois níveis consecutivos de vibração, ou seja, $E_R < \hbar\omega$, o fóton (emitido ou absorvido) terá a mesma energia da transição, ocorrendo um processo livre de recuo. Resumindo, o *efeito Mössbauer* é uma absorção nuclear livre de recuo.

2.2.2 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.

Deslocamento isomérico (δ)

O deslocamento isomérico resulta da interação coulombiana entre a carga eletrônica e a carga nuclear. Esta interação produz uma mudança nos níveis de energia do núcleo. O fato é que, em muitos sistemas, o emissor e o absorvedor apresenta, vizinhanças diferenciadas; isto acarreta uma pequena mudança na energia de transição. Essa diferença de energia é o que caracteriza o deslocamento isomérico. Experimentalmente, o deslocamento isomérico pode ser determinado medindo-se o deslocamento do centróide do espectro Möss-

bauer.

Desdobramento quadrupolar (Δ)

O desdobramento quadrupolar observado na espectroscopia Mössbauer resulta da interação do momento de quadrupolo nuclear, que essencialmente reflete o desvio da simetria esférica do núcleo, com o gradiente de campo elétrico no núcleo, que pode ser devido a elétrons das camadas eletrônicas do próprio átomo, ou às cargas de outros átomos, ou ainda a íons. Essa interação causa um desdobramento na linha de ressonância. Os núcleos com “spin” 0 e $1/2$ possuem simetria esférica e não exibem desdobramento quadrupolar [9]. Porém, núcleos com “spins” maiores que $1/2$ podem apresentar o desdobramento quadrupolar. Um exemplo deste tipo de núcleo é o ^{57}Fe que apresenta o primeiro estado excitado com “spin” igual a $3/2$. Este estado, na presença de um gradiente de campo elétrico tem sua degenerescência parcialmente removida. Assim, a separação entre essas duas linhas determina o desdobramento quadrupolar, como a figura 2 ilustra. Quando observado o desdobramento quadrupolar no espectro Mössbauer do ^{57}Fe , o deslocamento isomérico é medido do ponto de referência do material (zero) até o ponto médio dos dois picos do desdobramento quadrupolar.

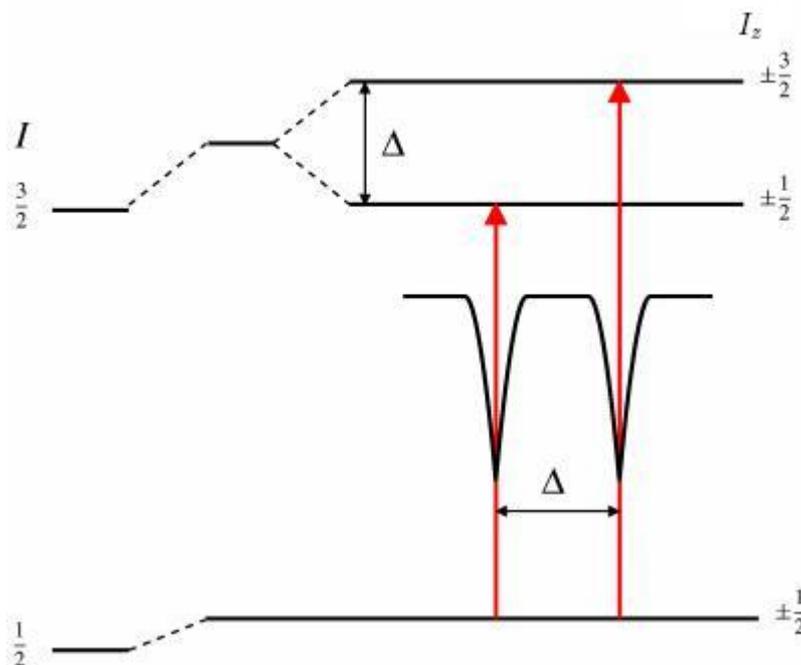


Figura 3: Desdobramento quadrupolar (Δ) e o respectivo espectro Mössbauer obtido.

Interação magnética

A Interação magnética dá origem ao “desdobramento magnético”. São as interações com o campo magnético externo. Desdobra, no caso do ^{57}Fe , o estado excitado nuclear $I = 3/2$ em quatro níveis: $m_I = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$; e o estado fundamental com $I = 1/2$ em dois níveis: $m_I = +1/2, -1/2$ [9]. Analisando as transições permitidas ($\delta m_I = 0, \pm 1$) [9] que são seis, reconheceremos uma amostra magnética por um espectro de seis linhas como na figura 3 seguinte

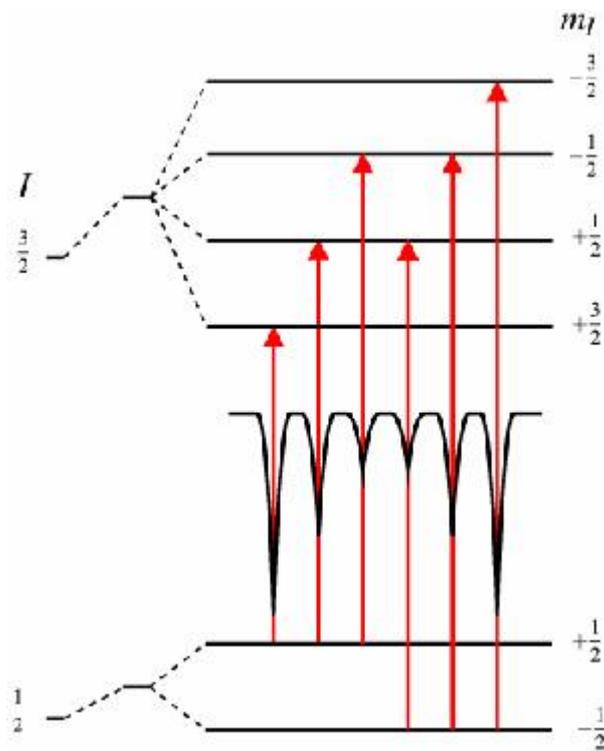


Figura 4: Esquema das transições que ocorrem numa amostra magnética e o típico espectro Mössbauer.

2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece uma grande quantidade de informações sobre as propriedades óticas, vibracionais, químicas e estruturais de gases, líquidos e sólidos. A espectroscopia Raman é sensível à estrutura local e é especialmente útil na detecção, identificação, monitoramento e análise de variações espaciais bem como de mudanças

temporais na composição química e estrutural de sólidos. A luz é usada para sondar a matéria.

Os grupos moleculares que constituem o material possuem um determinado número de modos normais de vibração característicos que dependem das massas dos átomos constituintes, das forças interatômicas e da geometria dos arranjos. As vibrações de uma molécula alteram seu momento de dipolo elétrico, o que leva à absorção de radiação eletromagnética.

Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, o campo elétrico desta radiação provoca a vibração da distribuição de cargas eletrônicas. Esses elétrons oscilantes atuam como dipolos irradiadores, espalhando luz com a mesma frequência da radiação incidente. Esse efeito é denominado *espalhamento Rayleigh*. Entretanto, se ocorrer a interação com os modos normais de vibração do meio, a energia dos fótons espalhados pode ser maior ou menor, por absorção ou criação, respectivamente, de uma quantidade de energia vibracional. Este é o *efeito Raman*. Na espectroscopia Raman, luz monocromática, geralmente na parte visível do espectro eletromagnético, é usada para excitar os modos normais de vibração. A excitação de um modo vibracional é manifestada por um deslocamento no espectro de frequência (relativa à luz incidente) da luz espalhada pelo material. A perturbação causada pela onda de frequência ω_0 coloca o átomo em estados quantizados de com frequência ω_q . A reemissão de energia ocorre em frequências $\omega_0 \pm \omega_q$. A reemissão em energias mais baixas $\omega_s = \omega_0 - \omega_q$ é chamada linha Stokes e a de maior energia $\omega_s = \omega_0 + \omega_q$ é chamada de linha anti-Stokes [7].

2.4 Função dielétrica complexa

As propriedades elétricas são fundamentalmente derivadas das funções transferências entre um estímulo elétrico e sua resposta. Cargas e correntes são as fontes de todos os campos eletromagnéticos. O campo elétrico (resultante das distribuições de cargas) e a densidade de corrente (resultante das distribuições de correntes) estão relacionados através das funções de transferência complexas que resultam das equações de Maxwell [10]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \partial \vec{B} / \partial t = 0 \quad (2.4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \partial \vec{D} / \partial t - \vec{J} = 0 \quad (2.5)$$

que, juntamente com a equação da continuidade (conservação de cargas)

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \partial \rho / \partial t = 0 \quad (2.6)$$

são a descrição completa das relações entre os cinco componentes do campo eletromagnético:

E= intensidade do campo elétrico (volt/m)

H= intensidade do campo magnético (ampère/m)

D= deslocamento elétrico (coulomb/m²)

B= indução magnética (weber/m²)

J= densidade de corrente elétrica (ampère/m²)

ρ = densidade de carga (coulomb/m²)

Em um meio homogêneo, há ainda duas relações adicionais:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.7)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.8)$$

Em materiais homogêneos, isotrópicos e tendo uma condutividade elétrica diferente de zero, a equação 2.8 torna-se:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.9)$$

Que significa que tal material não tem uma distribuição de cargas elétricas permanente. A importância disto está na implicação de que cargas irão se acumular no material em lugares onde as propriedades elétricas estão mudando, ou seja, em torno de defeitos, interfaces, nas superfícies e assim por diante.

Nas equações de Maxwell, geralmente se supõe que

$$\vec{D} = \vec{D}(E) \quad (2.10)$$

$$\vec{J} = \vec{J}(E) \quad (2.11)$$

$$\vec{H} = \vec{H}(E) \quad (2.12)$$

Em materiais lineares estas relações são escritas como [10]:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.13)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.14)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.15)$$

Onde as funções de transferência são

ϵ = permissividade dielétrica (farad/m)

σ = condutividade elétrica (mho/m)

μ = permeabilidade magnética (henry/m)

Em materiais que não são isotrópicos estas relações podem ser generalizadas como [10]:

$$D_x = \epsilon_{11}E_x + \epsilon_{12}E_y + \epsilon_{13}E_z \quad (2.16)$$

$$D_x = \epsilon_{21}E_x + \epsilon_{22}E_y + \epsilon_{23}E_z \quad (2.17)$$

$$D_x = \epsilon_{31}E_x + \epsilon_{32}E_y + \epsilon_{33}E_z \quad (2.18)$$

Para um sistema linear. Entretanto, nem todos os sistemas se comportam linearmente.

A equação de fundamental importância na discussão de materiais lineares que resulta das equações (2.5), (2.12) e (2.10) é

$$\vec{J}_T = \vec{\nabla} \times \vec{H} = \sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.19)$$

Esta equação é a equação da densidade total de corrente, J_T , em termos da componente de condução, σE , e da componente da corrente de deslocamento, $\epsilon \partial E / \partial t$.

Para um campo elétrico aplicado da forma:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.20)$$

A equação (2.16) torna-se

$$\vec{J}_T = (\sigma + i\omega\epsilon) \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.21)$$

Onde

$$i = (-1)^{1/2}$$

e

ω = frequência (rad/s)

A condutividade pode, então ser definida como

$$\sigma_T = \sigma'_T + \sigma''_T = \sigma + i\omega\epsilon \quad (2.22)$$

Paiva [7] refere-se a σ e ϵ independentemente complexos:

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (2.23)$$

$$\epsilon^* = \epsilon' - \epsilon'' \quad (2.24)$$

Juntamente com a equação (2.19) tem-se

$$\sigma'_T = \sigma' + \omega\epsilon'' \quad (2.25)$$

$$\sigma''_T = \sigma'' + \omega\epsilon' \quad (2.26)$$

A dependência de ϵ' e ϵ'' com a frequência é, geralmente, escrita em termos das relações de Debye [7]:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.27)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.28)$$

Onde

τ = é o tempo de relaxação do processo

ϵ_s = é a constante dielétrica estática

ϵ_∞ = é a constante dielétrica a frequência infinita.

A impedância complexa (Z) é uma composição de resistência pura (R) e reatância (X). A relação entre impedância, resistência e reatância é dada por:

$$Z = R + iX \quad (2.29)$$

Onde $i = (-1)^{1/2}$, Z , R e X são dadas em ohms.

A reatância pode ser [6]:

- Capacitiva: $X_C = \frac{1}{\omega C}$.

Onde C é a capacitância e ω é a frequência.

- Indutiva: $X_L = \omega L$.

Onde L é a indutância.

2.5 SEM (Scanning Eletron Microscopy)

Em português, **SEM** é conhecido como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta é uma técnica muito útil no estudo e caracterização de materiais.

Basicamente, SEM é um microscópio que utiliza elétrons em vez de luz para formar imagens. As imagens de SEM têm alta resolução e uma aparência tridimensional.

Para produzir imagens, a superfície da amostra é varrida com um feixe de elétrons e o feixe refletido é coletado. O processamento do sinal gera imagens em uma tela e podem ser armazenadas como fotografia. A superfície da amostra a ser examinada pode ou não estar polida, ter sido submetida ao ataque químico, ter fissuras, etc. Contudo, a superfície deve ser condutora de eletricidade. Em materiais não condutores, um revestimento metálico muito fino é aplicado à superfície.

3 Procedimento Experimental

3.1 Técnica de Formação de Micelas Mistas

A experiência que adquirimos nestes três últimos anos na preparação de nanopartículas magnéticas pelo método de sol-gel usando a água de coco natural nos possibilitou produzir esses materiais com mais controle na qualidade e na reprodutividade dos mesmos utilizando a água de coco em pó (ACP), fabricada pela equipe da Dra. Cristiane Clemente de Mello Salgueiro da UECE. Agora podemos calcular qual a concentração molar crítica da ACP para a formação das micelas anfífilas e conseqüentemente a formação de nanopartículas. A figura 5 abaixo mostra que a formação das micelas se inicia em 8,3 mmol/l.

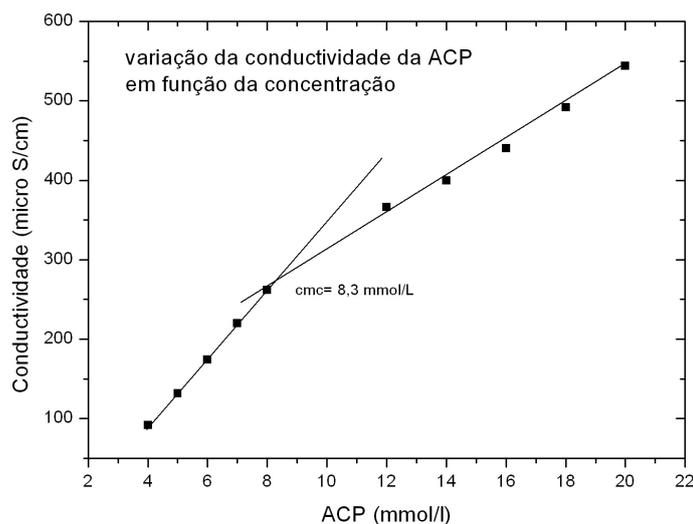


Figura 5: Concentração molar crítica para a formação de micelas.

As nanopartículas de ferrita são preparadas pela técnica de formação de micelas.

As moléculas dessa suspensão são chamadas de tensoativos. São moléculas anfifílicas caracterizadas por possuírem ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma determinada concentração denominada concentração micelar crítica (CMC) [11]. Acima dessa concentração, as moléculas do tensoativo formam grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. A esses agregados, que geralmente contêm de 60 a 100 moléculas do tensoativo, dá-se o nome de micelas. Geralmente, em solução aquosa, as moléculas do tensoativo agregam-se formando uma esfera com caudas hidrofóbicas voltadas para o seu interior e os grupos hidrofílicos ou carregados, voltados para fora. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros. A CMC depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia) e das condições do meio (concentração iônica, contra-íons, temperatura etc.). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis. A formação de micelas é acompanhada por mudanças distintas em várias propriedades físicas tais como espalhamento de luz, viscosidade, **condutividade elétrica**, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos. Do ponto de vista analítico, uma das mais importantes propriedades dessas estruturas organizadas é a sua capacidade de solubilizar solutos de diferentes características.

3.2 Preparação das Ferritas de Níquel

Os materiais precursores usados na preparação da suspensão são geralmente sais metálicos inorgânicos, por exemplo, na ferrita de níquel o sol foi preparado dissolvendo $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (nitrato de ferro nanohidratado) e o $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (nitrato de níquel hexahidratado) em suspensão com água de coco em pó, preparada com uma concentração molar de 8,3 mmol/litro, onde a razão atômica Ni/Fe é igual a 0,5¹. Em seguida o sol é aquecido a 100°C por 24 horas, para eliminação do excesso de água. Finalmente, ele é calcinado a diversas temperaturas, desde 400 até 1200°C durante 4 horas, em ar para oxidar completamente os sais. A cristalização é feita pelo resfriamento rápido à temperatura ambiente. As amostras pulverizadas obtidas são trituradas em um morteiro de ágata para a homogeneização dos grãos.

¹As proporções estequiométricas usadas para produzir a ferrita de níquel podem ser consultadas no apêndice A.

3.3 Preparação das Ferritas de Cobalto

Na ferrita de cobalto o sol foi preparado dissolvendo $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (nitrato de ferro nanohidratado) e o $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (nitrato de cobalto hexahidratado) em suspensão de ACP, preparada em diversas concentrações de ACP com valores menores (amostras 1 e 2) e maiores (amostras 3 e 4) do que a concentração micelar crítica². Em seguida o sol é aquecido a 100°C por 24 horas, para eliminação do excesso de água. Finalmente, ele é calcinado a diversas temperaturas, desde 400 até 1200°C durante 4 horas, em ar para oxidar completamente os sais. A cristalização é feita pelo resfriamento rápido à temperatura ambiente. As amostras pulverizadas obtidas são trituradas em um morteiro de ágata para a homogeneização dos grãos.

3.4 Análises

A caracterização estrutural de todas as amostras foi realizada por técnicas de difração de raios-X (XRD) em um difratômetro Rigaku Dmax 2C com filtro de níquel usando a radiação Cu- $K\alpha$ (comprimento de onda $\lambda = 1,5418\text{Å}$).

O tamanho médio dos grãos (D) foi obtido das curvas de difração usando a equação de Debye - Scherrer [3],

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda do raio-X, β é a máxima largura de linha e θ é o ângulo de Bragg do plano (311).

As medidas das propriedades elétricas (constante dielétrica e impedância complexa) foram realizadas no Departamento de Física da Universidade de Aveiro-Portugal [3]. Foi utilizado um HP 8753D e um HP 8361 Network Analyzers acoplado às cavidades ressonantes a 5,0 GHz e 9,0 GHz.

As imagens de SEM (scanning electron microscopy) foram realizadas em um sistema Hitachi S4100-1.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras pulverizadas, foram realizadas em um espectrômetro T64000, Jobin Yvon SPEX usando um laser de Ar ($\lambda = 514,5\text{nm}$). Os

²As proporções estequiométricas usadas para produzir a ferrita de cobalto podem ser consultadas no apêndice A.

espectros foram obtidos em uma geometria back-scattering, entre 100 e 1100 cm^{-1} .

As medidas dos espectros Mössbauer foram realizadas a temperatura ambiente em amostras pulverizadas a geometria de transmissão padrão e um espectrômetro de aceleração constante com uma fonte radioativa de ^{57}Co em uma matriz de Rh . Todos os deslocamentos isoméricos (δ) cotados neste trabalho são relativos ao ferro metálico ($\alpha - Fe$).

4 Resultados e Discussões

4.1 Difração de raios-X

A Figura 6 mostra os difratogramas XRD para as amostras estudadas. Todos os picos característicos do $NiFe_2O_4$ estão presentes: $18,39^\circ$ (111), $30,29^\circ$ (220), $35,7^\circ$ (311), $37,31^\circ$ (222), $43,6^\circ$ (400), $53,80^\circ$ (422), $57,36^\circ$ (511), $62,92^\circ$ (440) e $74,64^\circ$ (533). Os difratogramas exibem as larguras de linhas decrescendo com o aumento da temperatura do tratamento térmico sugerindo um aumento da cristalinidade, que pode estar associado com o crescimento das nanopartículas.

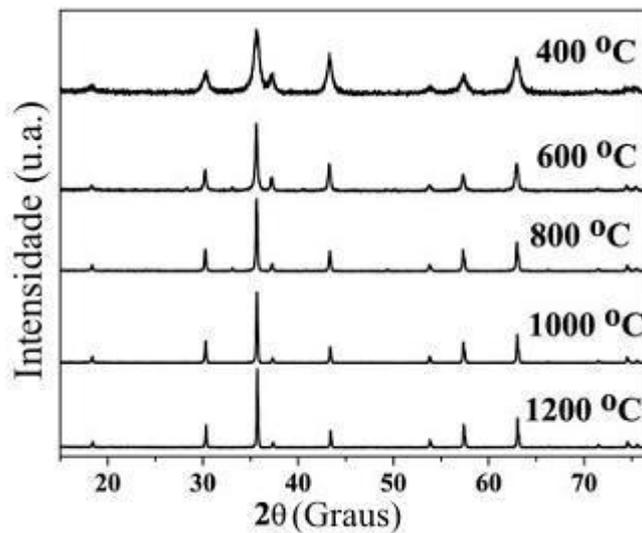


Figura 6: Difratograma de raios-X para ferritas de níquel tratadas a diversas temperaturas.

A Tabela 2 apresenta os tamanhos médios dos grãos determinados pelos XRD usando a Equação de Debye - Scherrer para diferentes temperaturas de calcinação. Os tamanhos médios das nanopartículas aumentaram de $13 \pm 1nm$ a $138 \pm 13nm$ para 400 e 1200 °C, respectivamente.

Tabela 2: Tamanho médio das partículas estimados da difração de raios-X.

Temperatura (°C)	Tamanho de grão (nm)
400	13±1
600	42±2
800	75±6
1000	120±11
1200	138±13

4.2 Imagens de SEM da Ferrita de Níquel

Devido às similaridades entre as imagens de SEM das amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C e também daquelas obtidas para as amostras calcinadas acima de 800 °C, nós apresentamos nas Figuras 7a) e 7b) as imagens de SEM das ferritas obtidas das amostras calcinadas às temperaturas de 400 °C e 800 °C, respectivamente. Na Figura 7a) nós observamos um aglomerado de pequenas partículas esféricas, já na Figura 7b) as partículas pulverizadas são contínuas, com superfícies planas e suaves e sem a observação de partículas esféricas menores. A morfologia muda de um aglomerado de partículas na Figura 7a) para uma estrutura mais uniforme na Figura 7b).

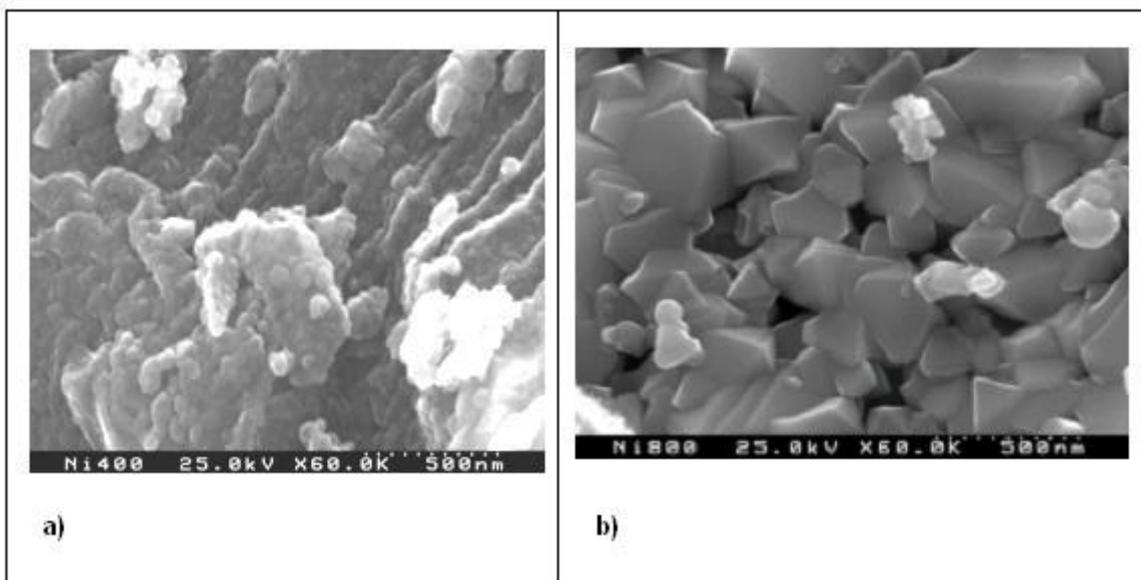


Figura 7: Imagens de SEM para ferritas de níquel tratadas a a)400 °C e a b)800 °C.

4.3 Imagens de SEM da Ferrita de Cobalto

A Figura 8 mostra as imagens SEM das ferritas de cobalto preparadas com duas concentrações de ACP e calcinadas a 600°C. Para a ferrita com a maior concentração de ACP (amostra 4), as nanopartículas (tamanho médio estimado em aproximadamente 10 nm) estão melhor homogeneamente distribuídas em forma quase esférica, ao contrário das outras concentrações que apresentam clusters destas nanopartículas.

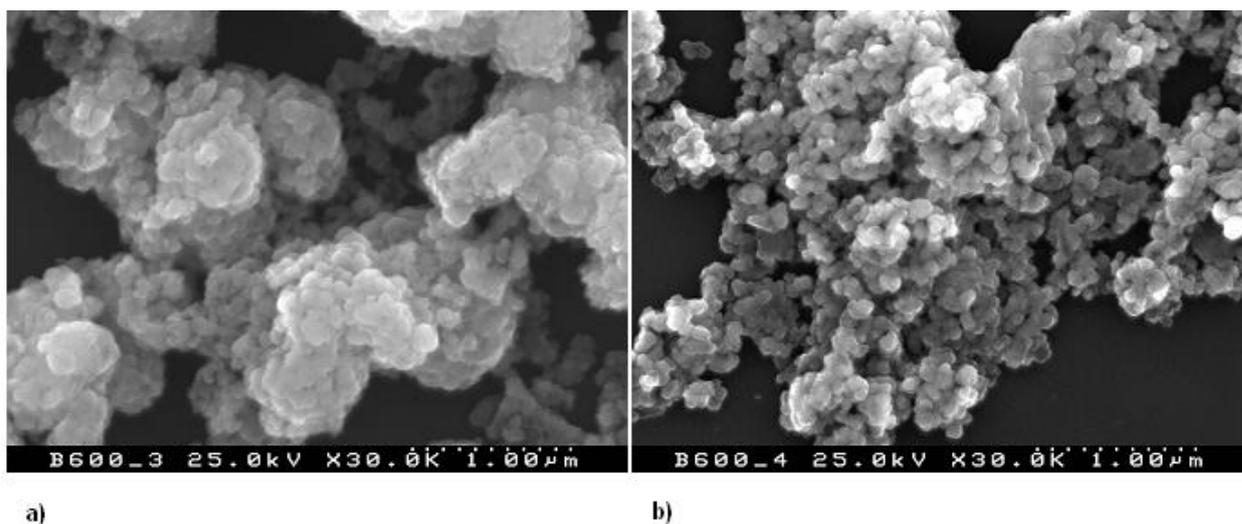


Figura 8: Imagens de SEM para ferritas de cobalto tratadas a 600 °C com duas diferentes concentrações a) concentração-3 e b) concentração-4.

4.4 Espectros Raman

A Figura 9 mostra os espectros Raman para todas as amostras pulverizadas. Os picos são indicativos de $NiFe_2O_4$. O estreitamento dos picos com o aumento da temperatura de calcinação também caracteriza o crescimento dos tamanhos dos cristalitos da ferrita de níquel. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos das análises espectroscópicas de raios-X, SEM e Mössbauer.

A tabela 3 a seguir mostra a localização dos picos Raman para a ferrita de níquel (1200°C) em comparação com outras técnicas de preparação encontradas na literatura [12].

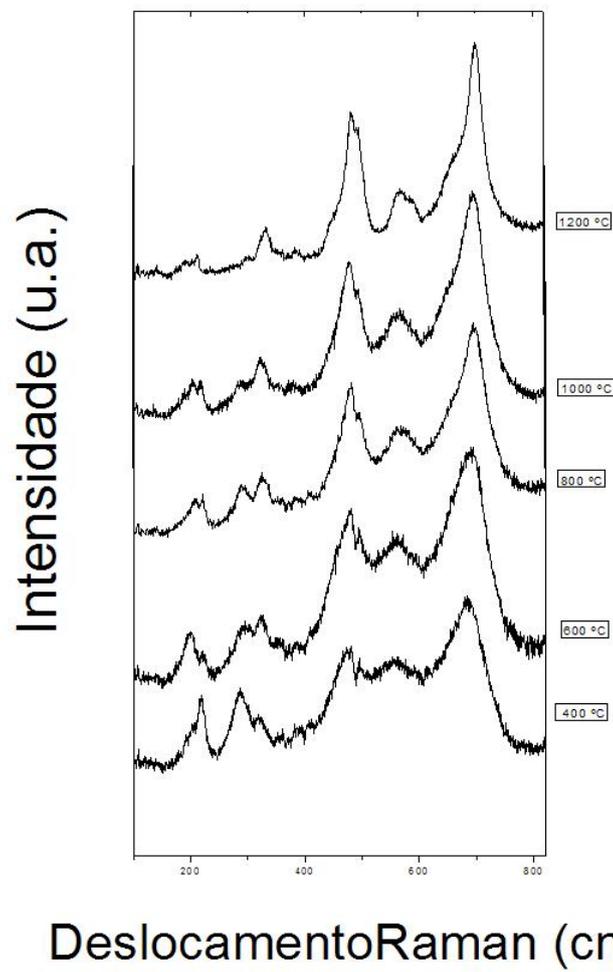


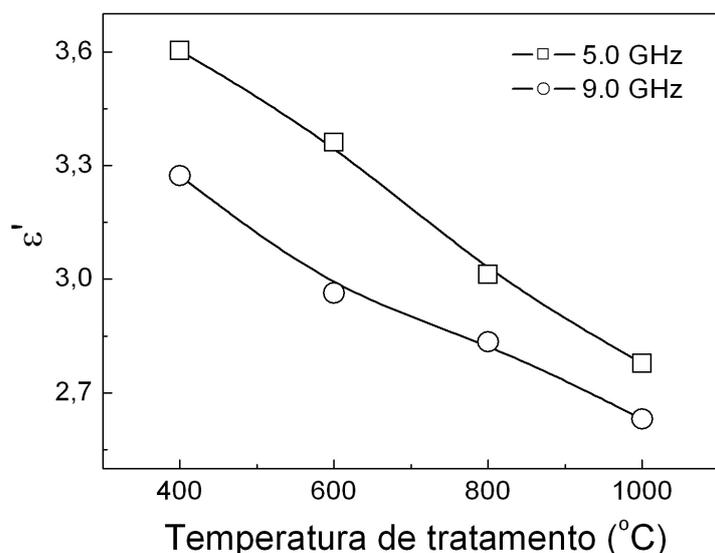
Figura 9: Espectros Raman obtidos para as ferritas tratadas termicamente. As temperaturas estão indicadas ao lado nos gráficos.

Tabela 3: Localização dos picos Raman. Comparação deste trabalho com a literatura.

Este trabalho	Referência [12]	Referência [12]
699	702	705
566	654	655
492	595	592
481	574	570
384	492	488
331	460	457
210	-	-

4.5 Impedância Complexa

As Figuras 10 e 11 mostram as partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade complexa em função da temperatura do tratamento térmico em cavidades ressonantes a 5,0 GHz e 9,0 GHz respectivamente.

Figura 10: ϵ' para diferentes frequências e temperatura de calcinação.

A permissividade dielétrica foi obtida pelo método de pequena perturbação [13,14]. Como é de se esperar, a permissividade dielétrica decresce com a frequência. Isto pode estar relacionado com a presença de fases de maior condutividade associada com o “grain boundary”, e a matriz isolante associada com o grão. Isto é uma consequência de acumulações de cargas espaciais sob a ação de um campo elétrico [15]. Quando a frequência aumenta, as cargas espaciais não conseguem acompanhar as variações do campo elétrico, resultando em uma redução da permissividade elétrica do material [16].

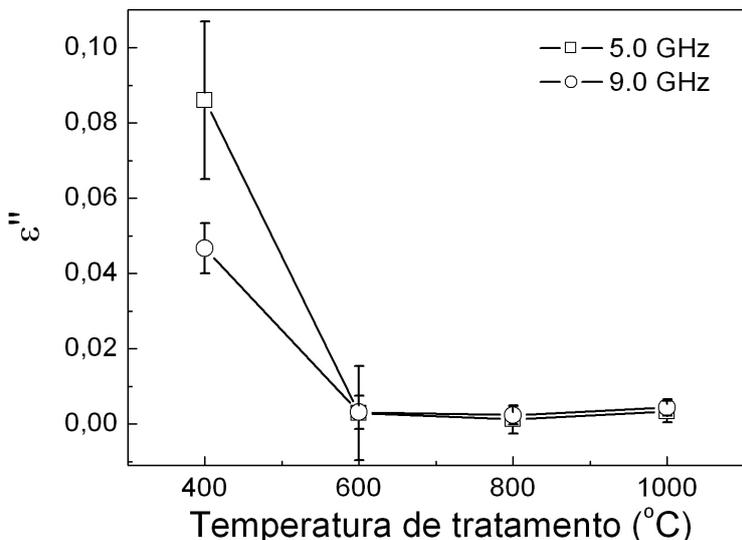


Figura 11: ϵ'' para diferentes frequências e temperatura de calcinação.

Durante o processo de tratamento térmico, houve um aumento da razão entre a espessura do grão relativo ao “grain boundary”. Isto corresponde a um decréscimo da área de contato de grão a grão ([17]) que explica o decréscimo na condutividade a. c., proporcional a ϵ'' , com a temperatura do tratamento térmico. Simultaneamente, ϵ' decresce, porque com o aumento do volume das partículas, a região de contato entre os grãos diminui, levando a constante dielétrica efetiva a um valor menor. As nossas amostras apresentaram valores de ϵ' e ϵ'' menores que os da referência ([18]) usando o mesmo tipo de ferrita. A diferença é o agente emulsificante, que em nosso trabalho usamos a ACP enquanto eles utilizaram o etileno glicol.

O resultado mais importante desta análise é a uniformidade na distribuição dos tamanhos das nanopartículas, resultando em um material com baixas perdas dielétricas. Baixas perdas dielétricas são necessárias para aumentar o “skin depth”, que permite que microondas penetrem em um grande volume do material da ferrita [19]. Também o método de preparação de ferrita com água de coco em pó favorece um rígido controle no tamanho das nanopartículas com a temperatura do tratamento térmico.

A Figura 12 mostra as partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância complexa em função da frequência, para as amostras estudadas. Uma relaxação dielétrica foi observada para as amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C em 2,1 MHz a 0,38 MHz respectivamente. As outras duas amostras não apresentam relaxação dielétrica na faixa das frequências medidas. Para as medidas na região de frequências mais baixas a impedância aumenta

com a temperatura do tratamento térmico. Isto é consistente com os dados das medidas na faixa de microondas, uma vez que quanto maior for a permissividade maior será a condutividade de um material.. O modelo do “grain boundary” como a fase de alta condutividade com uma matriz isolante, é consistente com a redução da frequência de relaxação com a redução da área do “grain boundary” [17].

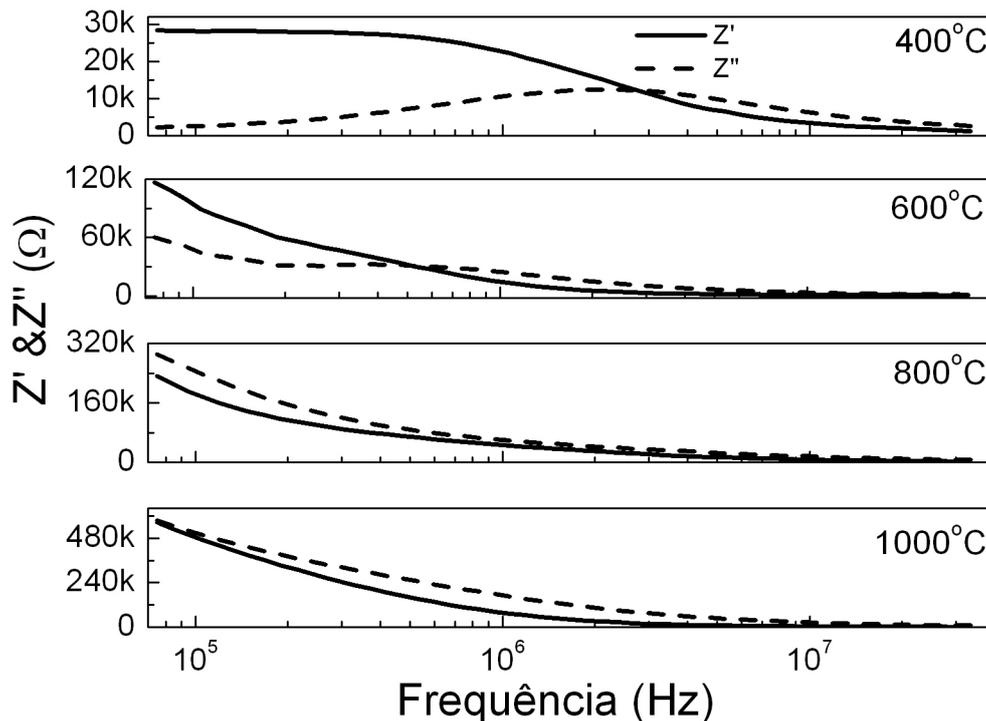


Figura 12: Espectroscopia de impedância das ferritas. A temperatura de calcinação está indicada.

O aumento de Z' e Z'' com o aumento da temperatura do tratamento térmico pode ser explicado pelo aumento da relação entre a razão da espessura do grão e o “grain boundary” apresentados nas Figuras 7a) e 7b). Isto corresponde a um decréscimo da área efetiva dos contatos grão a grão [17]. A impedância aumenta com a temperatura do tratamento térmico, porque com o aumento do volume da partícula, a região de contacto é reduzida, levando a uma região de condutividade efetiva menor.

4.6 Espectros Mössbauer

A Figura 13 mostra os espectros Mössbauer das amostras pulverizadas calcinadas a diferentes temperaturas e resfriadas a temperatura ambiente. Nós podemos observar

que todos os espectros exibem o sexteto característico do comportamento magnético. Dos difratogramas de raios-X está claro que as reflexões são características da fase espinélio da ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$). Os espectros magnéticos foram ajustados com Lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados. 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. 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 [20]. Quando os íons de Fe^{3+} e Ni^{2+} ocupam ambos sítios (A e B) formam um espinélio mixto.

Para as amostras tratadas termicamente a 400, 600 °C e 800 °C os melhores ajustes dos dados foram obtidos quando eles foram ajustados com três sextetos, atribuídos aos sítios A , B_1 e B_2 : O sítio A referente aos íons de Fe^{3+} tetraedricamente coordenados, o sítio B_1 , referente aos íons de Fe^{3+} octaédricamente coordenados e o sítio B_2 , referente aos íons de Fe^{3+} nos interstícios dos sítios ou sobre a superfície destes (modelo conhecido como “grain boundary” [20], ou contorno do grão) Para as amostras tratadas termicamente a temperaturas iguais ou superiores a 1000°C, os melhores ajustes foram obtidos quando se utilizou somente dois sextetos, referentes aos sítios A e B na estrutura de spinel inverso.

Os parâmetros Mössbauer obtidos destes ajustes estão sumarizados na Tabela 4. Os deslocamentos isoméricos (δ), os desdobramentos quadrupolares (Δ), os campos magnéticos B e as intensidades relativas de área estão corretos para variações de até $\pm 0,01mm/s$, $\pm 0,02mm/s$, $\pm 1kOe$ e $\pm 2\%$, respectivamente. O sexteto com o maior valor de campo hiperfino e o maior valor de δ está associado aos íons de Fe^{3+} ocupando os sítios B_1 e o sexteto com o menor valor de δ está associado com os íons de Fe^{3+} ocupando os sítios A [20]. O terceiro sexteto com o menor valor de campo hiperfino pode ser atribuído aos íons de Fe^{3+} no sítio B_2 . O valor médio do campo hiperfino aumentou de $505kOe$, para a amostra tratada termicamente a 400 °C, para $515kOe$, para a amostra tratada termicamente a 1200 °C. Estes valores são menores do que aqueles encontrados na literatura para o “bulk” da ferrita de níquel [9] ($506kOe$ para o sítio A e $548kOe$ para o sítio B) à temperatura ambiente. Isto pode estar associado ao fato de que o momento de dipolo magnético das pequenas partículas flutuam em determinadas direções podendo ser facilmente excitadas coletivamente [21].

Colocando os dados de morfologia (SEM) e espectroscopia Mössbauer juntos, a presença do terceiro subspectro magnético B_2 presentes nas amostras calcinadas a 400 °C, 600 °C e 800 °C, pode ser explicada pela presença de “grains boundaries” identificadas

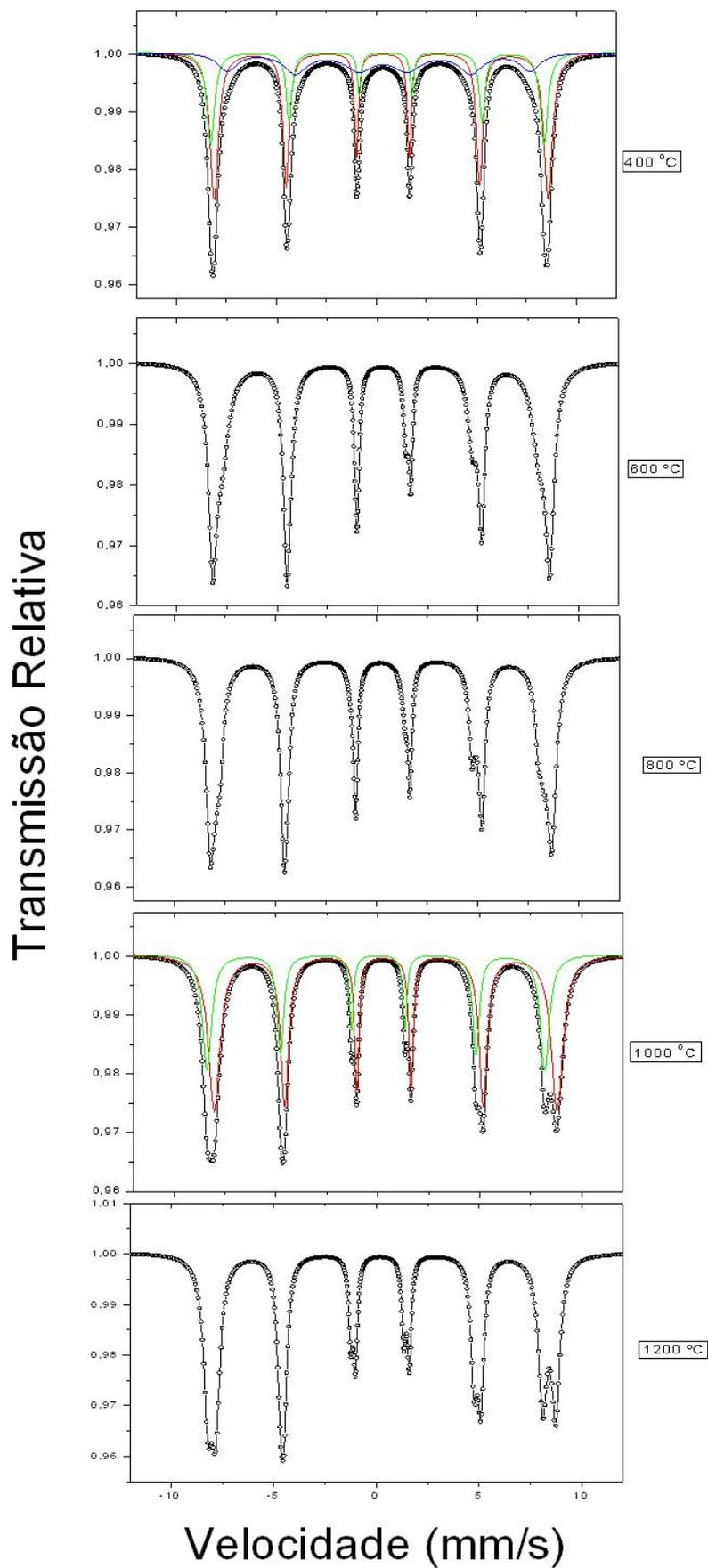


Figura 13: Espectros Mössbauer das ferritas tratadas a várias temperaturas. As temperaturas estão indicadas ao lado.

Tabela 4: Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente das ferritas de níquel tratadas termicamente; A e B são sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente; B é o campo magnético hiperfino; δ é o deslocamento isomérico; Δ é o desdobramento quadrupolar e I é a intensidade da área relativa do espectro.

Amostra	Sítio	$B(kOe)$	$\delta(mm/s)$	$\Delta(mm/s)$	$I(\%)$
400°C	A	522,6	0,21	0,28	50,0
	B_1	524,0	0,34	0,03	32,0
	B_2	470,0	0,31	0,19	18,0
600°C	A	523,4	0,20	0,15	50,0
	B_1	524,5	0,40	0,04	20,0
	B_2	482,1	0,36	0,07	30,0
800°C	A	524,5	0,20	0,17	50,0
	B_1	525,0	0,37	0,07	45,0
	B_2	482,8	0,36	0,26	5,0
1000°C	A	525,0	0,20	0,17	50,2
	B	527,0	0,37	0,12	49,8
1200°C	A	500,0	0,20	0,03	50,3
	B	531,4	0,36	0,17	49,7

nas imagens de SEM. O aumento da temperatura de calcinação aumenta o tamanho dos grãos. Estes resultados são consistentes com aqueles obtidos das medidas elétricas e das espectroscopias Raman e raios-X.

5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho nanopartículas de ferritas de níquel (NiFe_2O_4) foram sintetizadas pelo método de sol-gel preparadas em suspensão de água de coco liofilizada (ACP) e submetidas a tratamentos térmicos por 4 horas a diferentes temperaturas. Este método de preparação mostrou ser um procedimento barato para se obter nanopartículas de ferritas de níquel de alta qualidade. Esta preparação, quando aliada com procedimentos de tratamentos térmicos, nos permite controlar o tamanho das nanoestruturas.

Dos resultados de suas propriedades elétricas estudadas podemos sumarizar que as perdas dielétricas e sua condutividade associada, decrescem com o aumento da temperatura do tratamento térmico. A cristalinidade da amostra aumenta com o aumento do tratamento térmico. O método de preparação dessas ferritas, usando ACP, é um procedimento barato para obter ferritas de níquel nanoestruturadas com baixa perda dielétrica (cerca de 10^{-3}), e valores da constante dielétrica entre 2,4 e 3,6.

A difração de raios-X (XRD) foi utilizada para investigar a dependência nos tamanhos das nanopartículas com a temperatura de calcinação. A espectroscopia Raman mostrou ser uma técnica útil para identificar a estrutura espinélio da ferrita. Imagens de SEM permitiram observar com detalhes a formação dos "grain boundaries", tão importantes na compreensão das propriedades elétricas e dos resultados de espectroscopia Mössbauer.

Este trabalho terá prosseguimento com um estudo mais detalhado da dependência da formação da nanopartícula com a concentração da água de coco em pó, bem como o controle de seu tamanho. Pretende-se fazer um estudo completo das ferritas de cobalto aplicando os métodos utilizados neste trabalho. Uma vez dominada a técnica, queremos aplicá-la na preparação de outras ferritas como a de Lítio e as hexaferritas (por exemplo, a de Bário). Finalmente, nossa intenção é estudar as aplicações dessas nanopartículas. Uma aplicação em potencial que será testada muito em breve é a catálise através das nanopartículas de ferritas de níquel e cobalto para crescimento de nanotubos de carbono.

Referências

- [1] KNOBEL, M. Os superpoderes dos nanomagnetos. **Ciência Hoje**, v. 27, n. 159, p. 31-38.
- [2] GUIMARÃES, A.P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, n.3, 2000.
- [3] 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.
- [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] VALENZUELA, R. **Chemistry of Solid State Materials:Magnetic Ceramics**. New York: Cambridge University Press, v.4, 1994.
- [6] HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. **Fundamentos de Física**. v. 4, 6^a ed. LTC, 2001.
- [7] PAIVA, J.A.C. **Estudo das propriedades eletro - ópticas de vidros, cerâmicas e vidro - cerâmicas à base de metais pesados (nióbio, molibdênio e cádmio)**. Fortaleza, 2002. Tese (Doutorado em Física da Universidade Federal do Ceará - UFC, 2002).
- [8] GONSER, U. **From a strange effect to Mössbauer spectroscopy:Topics in applied Physics-Mössbauer spectroscopy**. [S.l.]: Springer-Verlag, 1975. v.5, cap. 1, p.1-51.
- [9] GREENWOOD, N.N., GIBB, T.C. **Mössbauer Spectroscopy**. London: Chapman and Hall Ltd, 1971.
- [10] GREINER, W. **Classical Eletrodynamics**. [S.l.]: Springer-Verlag, 1996.
- [11] MORAES, S.L., REZENDE, M.O.O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, v. 27, p. 701, 2004.
- [12] KIM, J.H., HWANG, I.S. Development of an in situ Raman spectroscopy system for surface oxide films on metals and alloys in high temperature water. **Nuclear Engineering and Design**, v. 235, p.10029-1040, 2005.

- [13] Costa, L.C., Devesa, S., André, P., Henry, F. Microwave dielectric properties of polybutylene terephthalate (PBT) with carbon black particles. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 46, p. 61, 2005.
- [14] Costa, L.C., Correia, A., Viegas, A., Sousa, J., Henry, F. Dielectric characterization of plastics for microwave applications. **Materials Science Forum**, v. 480, p.161, 2005.
- [15] Chanda, M. **Science of Engineering Materials**. New Delhi: The Macmillan Company of India,1980.
- [16] Parvatheeswara Rao, B., Rao, K. H. Effect of sintering conditions on resistivity and dielectric properties of Ni - Zn ferrites. **Journal of Materials Science Letters**, v.32, n.22, p.6049, 1997.
- [17] Narayan,R., Tripathi, R. B., Das, B. K. **Advances in Ferrites**. New Delhi: Oxford and IBM Publish Company,1989.
- [18] Giannakopoulou, T., Kompotiatis, L., Kontogeorgakos, A., Kordas, G. microwave behavior of ferrites prepared via sol - gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 246, p.360, 2002.
- [19] Verma, A., Dube, D.C. Processing of nickel - zinc ferrites via the citrate precursor route for high - frequency applications. **Journal of the American Ceramical Society**, v.88, p.519, 2005.
- [20] Chinnasamy, C.N., Narayanasamy, A., Pompandian, N., Chattopadhyay, K., Shinoda, K., Jeyadevan, B., Tohji, K., Nakatsuka, K., Furubayashi, T., Nakatani, I. Mixed spinel structure in nanocrystalline $NiFe_2O_4$. **Physical Review B**, v.63, p. 184108, 2001.
- [21] Mørup, S. Mössbauer effect in small particles. **Hyperfine Interactions**, v.60, p. 959, 1990.

APÊNDICE A

Preparação das Ferritas de Níquel-Estequiometria

Os cálculos das massas para a ferrita de níquel são os seguintes:

Mol do $NiFe_2O_4 = 234,38g$

1Mol ————— 234,38g

x ————— 20g

$x = 0,085$ Mols de $NiFe_2O_4$

1Mol de $NiFe_2O_4$ ————— tem 1Mol de Ni

0,085 mols ————— tem 0,085 Mols de Ni

Portanto, 1 Mol

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ————— tem 290,79g

0,085 mols ————— x

$x = 24,72g$ de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ para preparar 20g de $NiFe_2O_4$

1 Mol de $NiFe_2O_4$ ————— 2 Mols de Fe 0,085

Mols ————— 0,17 Mols de Fe

Portanto,

1 Mol de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ————— tem 404g

0,17 Mols ————— y

$y = 68,68g$ de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ para preparar 20g de $NiFe_2O_4$

Resumindo, Para preparar 20g de $NiFe_2O_4$ são necessários: 24,72g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
68,68g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 1g de água de coco liofilizada 200ml de água destilada.

APÊNDICE B

Preparação das Ferritas de Cobalto-Estequiometria

De forma análoga a anterior, para preparar 5g de $CoFe_2O_4$ com variação na concentração de água de coco, deve-se partir das seguintes massas e volumes:

Tabela 5: Quantidades estequiométricas necessárias para produzir 5g de ferrita de cobalto.

Amostra	água de coco (g)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (g)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g)	volume final da solução (ml)
1	0,5	17,22	6,20	50
2	0,75	17,22	6,20	50
3	1,5	17,22	6,20	50
4	2,5	17,22	6,20	50

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)