

Universidade de Brasília
Instituto de Física

**Efeito da Variação do Processo de Síntese nas
Propriedades Estruturais de Nanopartículas de
*CoFe₂O₄***

Camila Messias Barbosa Santos

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Física como parte
dos requisitos à obtenção do título de
MESTRE EM FÍSICA.

Brasília - DF

Abril de 2008

“Porque eu fazia do amor um cálculo matemático errado: pensava que, somando as compreensões, eu amava. Não sabia que, somando as incompreensões é que se ama verdadeiramente. Porque eu, só por ter tido carinho, pensei que amar é fácil.”

Clarice Lispector

Agradecimentos

Aos meus pais, Bira e Lú, aos meus irmãos Candice, Saulo e Samuel, e ao mais novo membro da família Júlio, por toda demonstração de carinho e afeto recebida ao longo dos anos;

Ao grande amor da minha vida, Mateus, pelo apoio, pela paciência e por ser essa pessoa maravilhosa na minha vida;

À minha tia, Márcia, e minhas queridas primas, Luna e Fernanda, por terem me acolhido e preenchido toda a saudade que a distância física me fez conviver. Não poderia deixar de agradecer à Socorro, pela eterna alegria;

Ao meu orientador, Sebastião, pela disponibilidade e pelos conhecimentos ensinados. Pelas broncas... Assim, como por ser um exemplo de pessoa e pesquisador;

A Marcelo, meu grande amigo, pela solicitude, pelas orientações no laboratório de química e pela demonstração de carinho e afeto;

Ao professor Kalil, pelas orientações e discussões sobre este trabalho;

Aos professores Garg e Aderbal, por terem realizado as medidas de espectroscopia Mössbauer;

A Wesley, do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiânia, por ter realizado as medidas de DRX;

A Wagner, do Instituto de Geologia da Universidade de Brasília, por ter realizado as medidas de DRX;

Aos meus "irmãos" Fábio Nakagomi e Jonathan pela paciência e disponibilidade;

Aos meus amigos, maravilhosos, lindos e fofos: Munelar, Mírian, Brunno, Léo, Ednardo, Pedro, Adoniel, Vivi, Gustavo, Thiago, Evandro Leandro, Alessandra, Fábio, Professor Gargano e Margela, Fernando e Serginho.

A CAPES pelo auxílio material sem o qual este trabalho não seria realizado.

Resumo

Neste trabalho foi investigado o efeito da variação do processo de síntese na qualidade cristalina e na distribuição de cátions de nanopartículas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$). As nanopartículas foram obtidas por coprecipitação química de íons Co^{2+} e Fe^{3+} em meio alcalino, na qual seis diferentes parâmetros da síntese foram variados. Os parâmetros selecionados foram: (a) velocidade de agitação da solução, (b) força iônica, (c) concentração de base usada na coprecipitação, (d) temperatura de coprecipitação, (e) tempo de digestão, e (f) taxa de adição de NaOH. As espectroscopias Raman, Mössbauer e de raios-X foram empregadas neste trabalho. Foi verificado que variações nos parâmetros de síntese, nos intervalos estudados, influenciaram pouco no controle do tamanho das nanopartículas, exceção para as amostras crescidas sobre gotejamento de NaOH. Neste último caso, as nanopartículas são muito maiores. Além do mais, foi constatado que para maiores concentrações de íons metálicos e maiores temperaturas de coprecipitação as amostras apresentaram melhor cristalinidade. Os resultados também revelaram que a concentração ideal de base para a síntese está em torno de 22g de NaOH em 100mL de água. Um importante resultado foi a constatação de que a distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos dependem da velocidade de agitação da solução durante o processo de síntese. Os dados Mössbauer revelaram que a distribuição de cátions das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ variaram de uma estrutura espinélio mista para uma estrutura espinélio direta, com o aumento da velocidade.

Abstract

In this work the effect of the variation of the synthesis process on the crystalline quality and cation distribution in cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticle, was investigated. The nanoparticles were obtained by chemical coprecipitation of Co^{2+} and Fe^{3+} ions in alkaline medium, in which six different synthesis parameters were changed. The synthesis parameters selected for changing were: (a) stirring speed of the solution, (b) ionic strength, (c) base concentration used in the coprecipitation, (d) coprecipitation temperature, (e) digestion time and, (f) NaOH addition rate. Raman, Mössbauer and of X-ray spectroscopy were used in this work. It was verified that variation of the synthesis parameters, in the range studied, had little influence in the control of the size of the nanoparticles, exception to the samples grown under NaOH dripping. In this latter case the nanoparticle sizes were much larger. Besides, it was verified that the more concentrated the metallic ions and the higher the coprecipitation temperature the better the crystallinity of the samples is. The results also revealed that the ideal base concentration for the synthesis is about 22g the NaOH in 100mL the water. An important result was the finding that the cation distribution in octahedral and tetrahedral sites depends on the stirring speed of the solution during the synthesis process. The Mössbauer data revealed that the cation distribution in the $CoFe_2O_4$ nanoparticles varies of a mixed spinel structure, for the lowest stirring speed, changing towards a direct spinel structure as the stirring speed increases.

Sumário

1	Introdução	1
2	Materiais Ferrimagnéticos	6
2.1	Propriedades Cristalinas	7
2.2	Propriedades Magnéticas e Estruturais da Ferrita de Cobalto	9
2.3	Síntese	11
2.3.1	Método Sonoquímico	11
2.3.2	Método Sol Gel	12
2.3.3	Método da Microemulsão (Micela Reversa e Normal)	13
2.3.4	Método de Coprecipitação	15
3	Caracterização das nanopartículas magnéticas	18
3.1	Difração de Raios-X (DRX)	19
3.2	Espectrometria Raman	22
3.2.1	Espectrometria Raman em Ferrita de Cobalto $CoFe_2O_4$	25
3.3	Espectrometria Mössbauer	30
3.3.1	Interações Hiperfinas:	32
4	Procedimentos Experimentais	38
4.1	Descrição da síntese	38
4.1.1	Processo de Recozimento	47

4.2	Difração de Raios-X	47
4.3	Espectroscopia Raman	47
4.4	Espectroscopia Mössbauer	48
5	Resultados e Discussões	49
5.1	Estudo do efeito do recozimento na qualidade cristalina em nanopartículas de $CoFe_2O_4$	50
5.2	Estudo do efeito da velocidade de agitação da qualidade cristalina e na distribuição de cátions em nanopartículas de $CoFe_2O_4$	60
5.3	Estudo do efeito da variação do método de síntese na qualidade cristalina de nanopartículas de $CoFe_2O_4$	72
6	Conclusões e Perspectivas	81

Lista de Tabelas

2.1	<i>Distribuição dos cátions para estrutura espinélio normal, mista e inversa.</i>	9
3.1	<i>Posição dos picos mais intensos referente à Figura 3.2.</i>	21
3.2	<i>Modos Raman ativos para uma estrutura espinélio com fase cúbica.</i>	30
4.1	<i>Reagentes utilizados nesse trabalho.</i>	40
4.2	<i>Amostras sintetizadas com diferentes velocidades de agitação.</i>	41
4.3	<i>Amostras sintetizadas com diferentes concentrações dos íons metálicos.</i>	42
4.4	<i>Amostras sintetizadas com diferentes concentrações de NaOH.</i>	43
4.5	<i>Amostras sintetizadas com diferentes temperaturas de co-precipitação.</i>	44
4.6	<i>Amostras sintetizadas com diferentes tempo de digestão.</i>	45
4.7	<i>Amostras sintetizadas com diferentes modos de adição de NaOH.</i>	46
5.1	<i>Distribuição de cátions determinado por espectroscopia Mössbauer e momento magnético calculado pelo modelo de Néel.</i>	59
5.2	<i>Parâmetro de rede $a_o(\text{Å})$ e Diâmetro das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes velocidades de agitação.</i>	62
5.3	<i>Distribuição de cátions determinado por espectroscopia Mössbauer e momento magnético calculado pelo modelo de Neel.</i>	69
5.4	<i>Parâmetro de rede $a_o(\text{Å})$ e Diâmetro (nm) das amostras das nanopartículas de CoFe_2O_4 crescidas com diferentes concentrações de íons metálicos</i>	74

5.5 *Parâmetro de rede $a_o(\text{Å})$ e Diâmetro (nm) das amostras das nanopartículas de CoFe_2O_4 crescidas com diferentes concentrações de íons metálicos* 75

Lista de Figuras

2.1	<i>Alinhamento dos spins para materiais ferro, ferri e antiferromagnetismo.</i>	6
2.2	<i>Célula unitária de uma estrutura espinélio.</i>	8
2.3	<i>Distribuição dos momentos magnéticos para a ferrita de cobalto.</i>	10
2.4	<i>Materiais obtidas pelo método sol-gel a partir de alcóxidos metálicos.</i>	13
2.5	<i>Esquema do método de microemulsão na preparação de ferrita de cobalto.</i>	14
2.6	<i>Estrutura de micela normal (a) e de micela reversa (b).</i>	14
3.1	<i>Figura de um retículo cristalino e seus parâmetros.</i>	20
3.2	<i>Difratograma de uma Ferrita de Cobalto com diâmetro médio de 14 nm sintetizada nesse trabalho.</i>	22
3.3	<i>Esquema do espalhamento de um fóton com energia $\hbar\omega_E$ ao interagir com uma molécula.</i>	23
3.4	<i>Espectro Raman, à temperatura ambiente, de uma amostra de silício exibindo a diferença de intensidade para os espalhamentos Stokes e Anti-Stokes.</i>	24
3.5	<i>Célula primitiva com seus quatorze átomos para a fase cúbica de uma magnetita. O sítio A é ocupado por íons de Fe^{3+}, enquanto no B, por íons de Fe^{3+} e Fe^{2+}.</i>	26

3.6	<i>Vibração normal dos modos A_{1g} e T_{2g} para a fase cúbica para a magnetita.</i>	27
3.7	<i>Vibração normal dos modos $3T_g$ para a fase cúbica para a magnetita.</i>	27
3.8	<i>Espectro Raman de uma amostra de $CoFe_2O_4$ ajustada com curvas lorentzianas, apresentando cinco modos Raman ativos.</i>	29
3.9	<i>Absorção ressonante de um fóton γ.</i>	31
3.10	<i>Um ferro no sítio B na estrutura espinélio é cercado por seis íons de oxigênio e seis íons de ferro do sítio A.</i>	33
3.11	<i>Deslocamento isomérico e e desdobramento quadrupolar para o ^{57}Fe e os espectros resultantes.</i>	35
3.12	<i>Desdobramentos de níveis devido ao efeito Zeeman nuclear para o estado fundamental e o primeiro estado excitado ^{57}Fe. No espectro experimental, além do desdobramento, podemos observar um deslocamento isomérico.</i>	36
4.1	<i>Esquema do método de síntese empregado para a formação das nanopartículas de Ferrita de Cobalto.</i>	39
5.1	<i>Difração de raios-X para as amostras de $CoFe_2O_4$ recozidas nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C.</i>	51
5.2	<i>Diâmetros e parâmetros de rede para de uma amostra de $CoFe_2O_4$ recozida nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C.</i>	52
5.3	<i>Espectros Raman de uma amostra de $CoFe_2O_4$ recozida nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C.</i>	54
5.4	<i>Dependência da energia (a) e da largura a meia altura (b) do modo vibracional A_{1g} de uma amostra de $CoFe_2O_4$ recozida nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C.</i>	55
5.5	<i>Espectros Mössbauer, obtidos à 77K, para a amostra de $CoFe_2O_4$ recozida nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C.</i>	57

5.6	<i>Dados referentes à estrutura hiperfina para as amostras recozidas nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C, obtidos à 77K.</i>	58
5.7	<i>Difração de raios-X para a amostra de CoFe_2O_4 sintetizada para cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm.</i>	61
5.8	<i>Espectros Raman das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas para as cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm. . .</i>	64
5.9	<i>Energia dos modos vibracionais A_{1g} e E_g das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas para cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm.</i>	65
5.10	<i>Espectros Mössbauer das amostras sintetizadas para as cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm. . . .</i>	66
5.11	<i>Dados referentes à estrutura hiperfina das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas para as cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm.</i>	68
5.12	<i>Espectros Raman para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas por diferentes concentração dos íons metálicos.</i>	78
5.13	<i>Espectros Raman para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas por diferente razão de introdução de NaOH.</i>	79
5.14	<i>Características do modo Raman A_{1g} para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas por diferentes parâmetros, sendo que no gráfico (a) as diluições referem-se às quantidade de 12g de CoCl_2 e 27g de FeCl_3 em 100ml de H_2O. No gráfico (c) as quantidades de NaOH, estudadas nesse conjunto de amostras, foram todas dissolvidas em 100mL de água.</i>	80

Capítulo 1

Introdução

Materiais magnéticos são substâncias que apresentam propriedades magnéticas específicas e que despertam interesse desde a antiguidade, quando foram descobertos. Existem relatos, há mais de 3500 anos, da utilização de materiais magnéticos naturais na antiga região da Magnésia, atualmente localizada na Turquia. Os materiais extraídos eram chamados de *magnes lapis*, que significa Pedra de Magnésia, hoje conhecida como magnetita (Fe_3O_4) [1].

A primeira aplicação tecnológica de um material magnético foi a bússola, observando que há evidências históricas do seu uso por antigos chineses no século XIII [2]. Contudo, exceto por essa aplicação, o magnetismo e os materiais magnéticos foram pouco utilizados até o princípio do século XIX, quando Oersted descobriu que corrente elétrica gera campo magnético. Desde então, o magnetismo e os materiais magnéticos vêm sendo utilizados nas mais diversas formas, salientando que foram fundamentais para o desenvolvimento tecnológico.

Na atualidade, os materiais magnéticos têm sido alvo de um dos ramos da ciência que mais cresce, a Nanociência e Nanotecnologia (N&N). Tal área tem por objetivo a compreensão e o controle da matéria na escala nanométrica ($10^{-9}m$) e tem aplicado os materiais magnéticos como nanopartículas para os mais diversos fins. É oportuno mencionar que as dimensões reduzidas das partículas levam a propriedades

físicas interessantes, as quais permitem inúmeras aplicações nas mais diversas áreas da ciência e da tecnologia [3] e [4].

Dentre as nanopartículas magnéticas encontram-se os materiais de óxido de ferro, denominados ferritas. Estas, por sua vez, são muito estudadas por apresentarem notáveis propriedades magnéticas e têm recebido uma atenção crescente dentro das mais diversas áreas, tais como física, química, ciência dos materiais, biologia e medicina. As ferritas definem um grupo de materiais ferrimagnéticos formado por um óxido misto de ferro e um outro metal.

No presente estudo analisou-se nanopartículas de ferrita de cobalto, que são substâncias pertencentes ao grupo das ferritas. As nanopartículas de ferrita de cobalto são de grande interesse em virtude de suas características tais quais: magneto-resistência, magneto-óptica, alto valor de coercividade, uma moderada magnetização de saturação, alto valor de anisotropia magnetocristalina cúbica, assim como, por apresentar uma notável estabilidade química e dureza mecânica [5]. Contudo, suas propriedades são dependentes dos métodos de síntese empregado para obtê-la [5]. Até a presente data, são inúmeros os métodos para a preparação de nanopartículas de ferrita de cobalto, incluindo coprecipitação [6], sol-gel [7], sonoquímico [8] e microemulsão [9] entre outros.

Verifica-se, que dentre as muitas aplicações das nanopartículas de ferrita de cobalto destacam-se em ferrofluidos [10], dispositivos de estocagem magnética de dados [11] e a utilização terapêutica para tratamento de câncer por meio da hipertermia [12] (MFH, magnetic fluid hyperthermia).

Nesse contexto, dependendo do interesse tecnológico há necessidade de se obter partículas com propriedades cristalinas e magnéticas específicas para tal ferrita. Contudo, a produção de nanopartículas de ferrita de cobalto com o controle das propriedades magnéticas e do diâmetro via síntese por coprecipitação ainda é um desafio [13], [14].

Na literatura é relatada algumas pesquisas sobre a variação do método de síntese por coprecipitação para a obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto com propriedades específicas. Destacam-se:

Chinnasamy *et al* [13] estudaram o efeito do excesso dos íons de OH^- na reação de coprecipitação das nanopartículas de $CoFe_2O_4$, para isso variaram a concentração da base ($NaOH$). A idéia básica proposta nesse trabalho foi explorar a possibilidade de um melhoramento na taxa de nucleação e restringir o crescimento da partícula por agregação aumentando a repulsão eletrostática, proveniente do excesso de OH^- nas superfícies das partículas. Verificaram que quando a concentração era menor do que o calculado estequiometricamente a reação não se completava, quando acima, partículas com morfologia cúbica e com boa cristalinidade eram formadas. Contudo para concentrações muito acima do calculado estequiometricamente partículas com grandes diâmetros foram obtidos;

Morais *et al* [10] investigaram o efeito da variação da agitação no processo de síntese das nanopartículas de $CoFe_2O_4$. Nesse trabalho foi verificado que para altas velocidades de agitação partículas com pequenos diâmetros foram obtidos, revelando uma relação de proporcionalidade inversa entre esses parâmetros. Esse fato foi explicado considerando o mecanismo da nucleação das nanopartículas sobre vigorosa agitação, pois tal mecanismo está associado com a difusão dos íons no processo da reação, de modo que o aumento da velocidade de agitação propicia a nucleação e não o crescimento cristalino. Assim, com o aumento da velocidade de agitação têm-se a formação de partículas com diâmetros médio menores;

No trabalho de Yeong *et al* [5] foram analisados os efeitos da temperatura de coprecipitação. Foi verificado que com o aumento na temperatura as nanopartículas apresentaram maiores diâmetros médios e melhor cristalinidade, além disso, constataram que há uma transição no diâmetro e na cristalinidade entre as temperaturas de 40°C e 60°C;

Kumar *et al* [14] investigaram o efeito do recozimento nas propriedades das nanopartículas de ferrita de cobalto como diâmetro médio, constante de rede, tensão na rede e magnetização. Verificaram um aumento gradual no diâmetro médio das nanopartículas com o aumento da temperatura de recozimento. Assim como, observaram a formação de enormes partículas, esse fenômeno pode estar associado ao crescimento do grão na região da temperatura de fundição para ferritas *bulk*.

Vale relatar que Gnanaprakash *et al* [15] estudaram o efeito da variação, no processo de coprecipitação, do tempo de digestão e da taxa de adição da solução alcalina no diâmetro e nas propriedades magnéticas de nanopartículas de magnetita.

Assim, neste trabalho estudou-se a influência dos parâmetros de síntese no processo da síntese por coprecipitação de ferrita de cobalto sobre a estrutura cristalina e magnética dos materiais obtidos. Para isso seis parâmetros foram analisados: velocidade de agitação, concentração dos íons metálicos na solução aquosa, concentração do NaOH (base), tempo de digestão e taxa de adição do NaOH.

As amostras sintetizadas nesse trabalho foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia de raios-X, Raman e Mössbauer. Dessa forma as amostras foram comparadas entre si em relação às suas características estruturais, permitindo compreender os efeitos dos parâmetros estudados na qualidade cristalina e conseqüentemente nas propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de cobalto.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 são discutidas as propriedades cristalinas e magnéticas das ferritas e, em especial, a ferrita de cobalto, assim como, discussões acerca dos processos de síntese mais empregados na obtenção das nanopartículas magnéticas; no Capítulo 3 é feita uma abordagem das técnicas de caracterização como a difração de raios-X, espectroscopia Raman e Mössbauer; no Capítulo 4 são discriminados os procedimentos experimentais tanto da síntese, como da caracterização; os resultados e discussões dos resultados são apresentados no Capítulo 5; e no Capítulo 6 restou a conclusão geral e perspectivas

de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Materiais Ferrimagnéticos

Materiais ferrimagnéticos formam um grupo muito grande e importante dentre os materiais magnéticos. O termo ferrimagnetismo é usado para designar qualquer composto constituído por íons distintos, cuja orientação dos seus momentos magnéticos alinham-se antiparalelamente uns com os outros, mas com magnetização resultante, ver Figura 2.1.

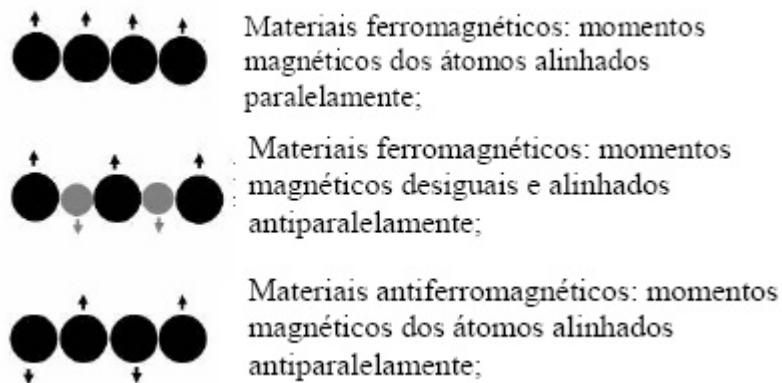
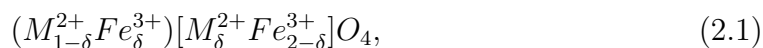


Figura 2.1: *Alinhamento dos spins para materiais ferro, ferri e antiferromagnetismo.*

A magnetização espontânea dos materiais magnéticos é resultado de duas sub-redes opostas, cada qual ferromagneticamente ordenada, característica essa mar-

cante em materiais constituídos por óxidos duplos. Tais materiais formam uma das classes mais importante, dentre os materiais ferrimagnéticos, e são chamados de ferritas. Inicialmente o termo material ferrimagnético foi introduzido para descrever materiais do tipo ferrita [16]. As ferritas apresentam estruturas cristalinas e composições variadas, podendo ser consideradas produto da reação entre o Fe_2O_3 e outros óxidos metálicos (FeO, CoO, MgO, etc). Apesar de em geral apresentarem permeabilidades relativas inferiores aos materiais ferromagnéticos, as ferritas distinguem-se pela baixíssima condutividade elétrica, que lhes permite reduzir significativamente as perdas por efeito Joule associadas às correntes parasitas de Foucault. Fato esse muito importante em inúmeras aplicações tecnológicas.

A composição química das ferritas pode ser representada por:



onde os parênteses representam o sítio A e os colchetes o sítio B , M é um cátion metálico de valência 2+ (M: Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Fe) e δ indica o grau de inversão. Sendo que, para $\delta = 0$ têm-se uma estrutura espinélio inversa, $\delta = 1$ uma estrutura normal e $0 < \delta < 1$ uma estrutura mista. Salienta-se que o grau de inversão é devida à alta eletonegatividade do oxigênio, visto que este favorece ligações de caráter iônico forte com os cátions divalentes e trivalentes.

2.1 Propriedades Cristalinas

As ferritas são divididas cristalograficamente em quatro grupos: espinélio (sistema cúbico), magnetoplumbita (hexagonal), granada e peroskita (cúbico, monoclinico ou ortorrômbico). Sendo que, distribuem-se principalmente dentro do grupo caracterizado por ter estrutura cristalina do tipo espinélio cúbica (ver Figura 2.2, [17]). Nessa estrutura os íons de oxigênio acomodam-se formando uma estrutura

cúbica de face centrada (CFC) e os cátions distribuem-se ocupando os espaços entre os átomos de oxigênio, formando sítios tetraédricos, sítio A, e octaédricos, sítio B.

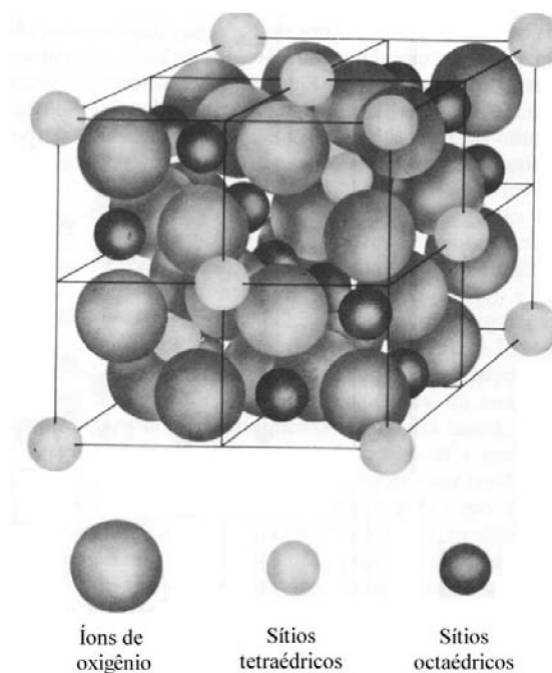


Figura 2.2: *Célula unitária de uma estrutura espinélio.*

A célula unitária da estrutura espinélio é romboédrica, com aresta de aproximadamente 8\AA e com 32 átomos de oxigênio, que por sua vez, geram 64 interstícios de simetria tetraédricos e 32 octaédricos. Contudo, apenas 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos são ocupados.

Conforme a distribuição dos cátions, a estrutura espinélio é classificada como normal, inversa ou mista (ver Tabela 2.1). Em uma estrutura espinélio normal os metais divalentes M^{2+} ocupam o sítio A e, os íons trivalentes Fe^{3+} , o sítio B. Para a estrutura inversa, o sítio A é preenchido pelos íons Fe^{3+} , e o sítio B, pelos íons M^{2+} e Fe^{3+} . E a estrutura mista encontra-se numa situação intermediária entre as duas citadas acima.

Tabela 2.1: *Distribuição dos cátions para estrutura espinélio normal, mista e inversa.*

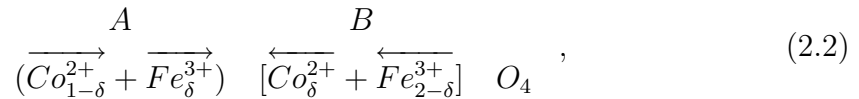
Material	Fórmula	Estrutura Espinélio	Sítio A	Sítio B
Magnetita	Fe_3O_4	Inversa	Fe^{3+}	$Fe^{2+}Fe^{3+}$
Ferrita de Cobalto	$CoFe_2O_4$	Inversa	Fe^{3+}	$Co^{2+}Fe^{3+}$
Maguemita	$\gamma - Fe_2O_3$	Inversa	Fe^{3+}	$1/2Fe_{5/3}^{3+}$
Ferrita de Zinco	$ZnFe_2O_4$	Direta	Zn^{2+}	Fe^{3+}
Ferrita de Manganês	$MnFe_2O_4$	Direta	Mn^{2+}	Fe^{3+}

2.2 Propriedades Magnéticas e Estruturais da Ferrita de Cobalto

A ferrita de cobalto é freqüentemente identificada por ter spins ferrimagnéticos ao longo da direção [100] da célula cúbica, dependendo do método da síntese. Apresenta alta coercividade (5400 Oe), moderada magnetização de saturação (80 emu/g), alta estabilidade química e mecânica e anisotropia uniaxial com alta taxa de remanescência [18]. É conhecida dentre as ferritas, com estrutura espinélio cúbica, como a única a ser classificada como material duro magneticamente, devido à alta coercividade, e por apresentar constante de anisotropia positiva, $1.3 - 3.0 \times 10^6 \text{ ergs/cm}^3$ [11].

É geralmente relatado na literatura que a ferrita de cobalto (*bulk*) faz parte do grupo molecular das ferritas com estrutura cristalina espinélio inversa [19]. Contudo, é verificado que no caso das nanopartículas de ferritas de cobalto os íons de

Co^{2+} e Fe^{3+} não têm preferência pelos sítios tetraédricos ou octaédricos, apresentando estrutura cristalina predominantemente mista [20], [21], [9]. Neste caso a fórmula química pode ser representada por:



Como os momentos magnéticos dos íons de Co^{2+} e Fe^{3+} são respectivamente $3.0\mu_B$ e $5\mu_B$ o momento magnético por célula unitária dependerá do grau de inversão δ . Alguns trabalhos têm mostrado que δ encontra-se entre os valores 0.61 e 0.87 [22]. A Figura 2.3 mostra a distribuição dos cátions de uma ferrita de cobalto para o caso em que $\delta = 0$, com seu respectivo momento magnético líquido.

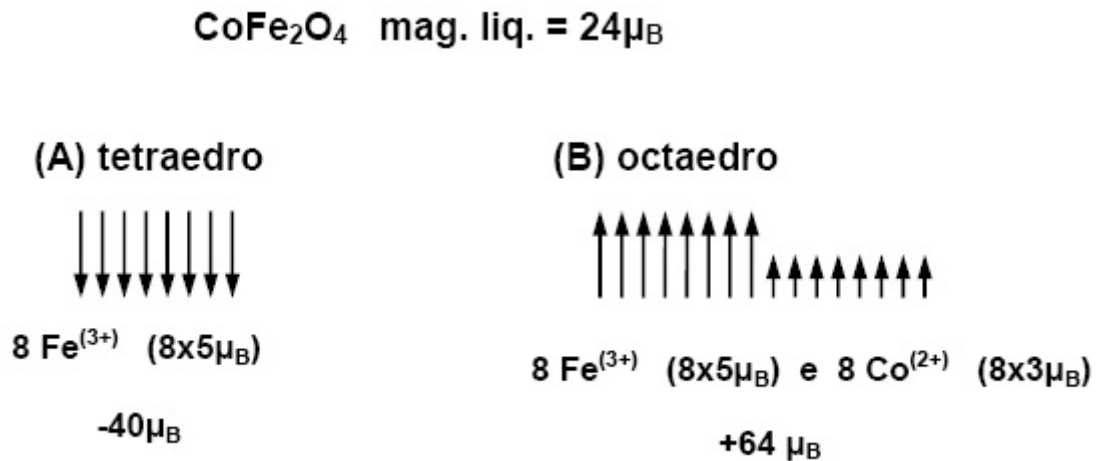


Figura 2.3: Distribuição dos momentos magnéticos para a ferrita de cobalto.

2.3 Síntese

Vários são os métodos empregados na síntese de nanocristais magnéticos. Assim, nesta seção será feita uma breve explanação dos principais processos de síntese, dentre elas estão: método sonoquímico, sol-gel, microemulsão e coprecipitação.

2.3.1 Método Sonoquímico

O método sonoquímico baseia-se no fenômeno de cavitação acústica induzido por um equipamento de ultra-som. Esse fenômeno produz nucleação, crescimento e colapso de bolhas de gás em líquidos submetidos a ondas ultra-sônicas de baixa frequência (1MHz) [23], ativando reações químicas.

Sabe-se que ondas mecânicas se propagam por ciclos de contração e expansão, contudo, caso a onda ultra-sônica tenha uma pressão, localmente, muito alta cria-se um cavidade a qual pode-se difundir na expansão dos gases e vapores presentes no líquido. A reação química acontecerá quando a pressão for suficientemente alta a ponto de vencer as forças de ligação molecular.

Consequente, no processo de compressão o vapor pode não retornar para a sua posição inicial provocando uma cavidade maior no ciclo seguinte de propagação da onda. Esse processo segue-se até que a cavidade atinja um diâmetro crítico e colapse liberando uma grande quantidade de energia, que por sua vez gera um transiente local de calor “hot spots” a uma temperatura efetiva de 5000K num tempo da ordem de nanosegundos.

A eficiência deste método depende da frequência e amplitude da onda acústica, potência do sonificador, da tensão superficial do líquido, da força iônica e da temperatura do meio solvente. Desta maneira, solventes com altas pressões de vapor (água, por exemplo) podem penetrar nas cavidades e no momento do colapso

sofrerem sonólise, formando novos produtos (H_2 e H_2O_2 , por exemplo) [23].

Este processo se torna conveniente por necessitar de pouca concentração de reagentes. Síntese de ferrita de cobalto por esse método foi realizado por Kurikka *et al* [8], resultando em nanopartículas com pequenos diâmetros e baixa magnetização de saturação.

2.3.2 Método Sol Gel

O método sol gel é um dos processos mais empregados na técnica de síntese via úmida na preparação de óxidos metálicos. Nesse método ocorre uma transição do sistema sol para o sistema gel. O sol é constituído por partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estáveis, suspensas em um fluido e o gel pela estrutura sólida dos colóides (gel coloidal). Os géis coloidais são resultado da agregação linear das partículas primárias como resultado da modificação das condições físico-química da suspensão, [24].

Dependendo do precursor inorgânico utilizado o processo sol-gel dividi-se em duas classes: a dos sais(cloretos, nitratos, sulfetos etc) e a dos alcóxidos. Em princípio qualquer metal ou semi-metal pode formar um alcóxido que devido ao forte efeito de polarização da ligação de oxigênio-elemento sofre hidrólise facilmente.

Vários materiais podem ser obtidos por meio dessa técnica como filmes, fibras, revestimentos, assim como as nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, Figura 2.4 [24].

O processo tradicional desta técnica é separado por etapas, primeiramente óxidos com fase amorfa é sintetizado, depois é realizado um aquecimento a altas temperaturas para a cristalização do sólido.

Utilizando-se desse método, Tal Meron *et al* [7] sintetizaram ferrita de cobalto. Para isso, valeram-se da hidrólise da mistura dos precursores alcóxidos de ferro e cobalto, em determinado solvente orgânico, a alta temperatura e na presença

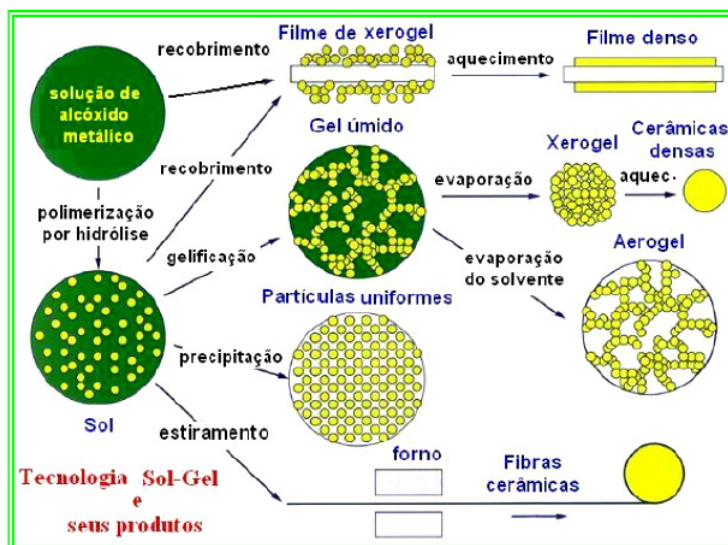


Figura 2.4: *Materiais obtidas pelo método sol-gel a partir de alcóxidos metálicos.*

de surfactantes. Assim, partículas com alta qualidade foram produzidas, colóides de nanocristais uniformes e com alta coercividade.

2.3.3 Método da Microemulsão (Micela Reversa e Normal)

A microemulsão é definida como uma dispersão estável, termicamente, de dois líquidos imiscíveis, usualmente água e óleo, estabilizados por um filme de compostos tensoativos, localizados na interface óleo/água [9].

O processo de síntese ocorre devido à colisão e junção das gotículas de monômero (composto constituído de moléculas capazes de dar origem a uma ou mais unidades constitucionais) estabilizadas pelo surfactante (emulsificante) e dispersas no meio e o material precipitado é confinado no interior das gotas de microemulsão.

A formação das nanopartículas resulta da reação dos cátions metálicos misturados aos surfactantes com a base. Estes são associados com os grupos polar ou apolar, dependendo do caso, de forma que as moléculas do surfactante se agregam

formando as micelas separando o metal da solução, Figura 2.5 [9].

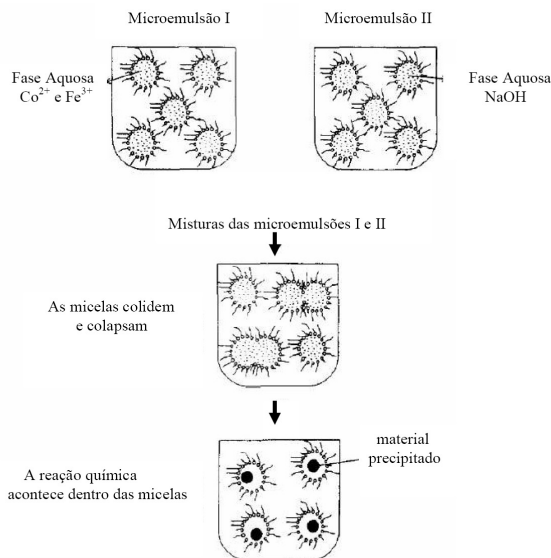


Figura 2.5: Esquema do método de microemulsão na preparação de ferrita de cobalto.

Tal método classifica-se como micelas reversa no caso de sistemas de emulsões reversas de água em óleo, onde o meio de solubilização é um solvente apolar e as micelas formadas são estruturas reversas. Ou classifica-se como micela normal no caso de sistemas de emulsões normal de óleo em água, onde o meio de solubilização é polar e as micelas são estruturas normais, Figura 2.6.

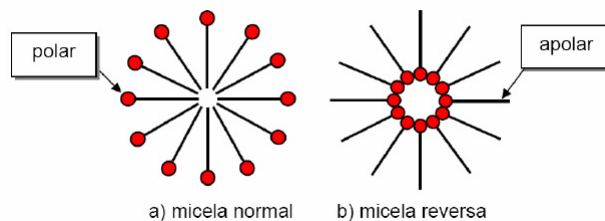


Figura 2.6: Estrutura de micela normal (a) e de micela reversa (b).

Na micela normal a cabeça polar fica voltada para fora e a cauda (apolar) fica voltada para dentro, "protegendo" a parte hidrofílica e na micela reversa a cabeça polar fica voltada para o seu interior e a cauda (apolar) fica voltada para fora;

Partículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas pelo método de microemulsão de água em óleo (micela reversa) e incorporadas numa matrix de polímero por Nagesh *et al* [25], sendo observadas partículas monodispersas com diâmetro menor do que $1\mu m$.

Assim como, utilizando o processo de micela normal, nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas por Moumen *et al* [26], obtendo partículas com diâmetro em torno de 2 a 5 nm. Nesse trabalho, o controle do diâmetro foi obtido monitorando-se a concentração do surfactante [27].

2.3.4 Método de Coprecipitação

O método de coprecipitação consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação através de reação de hidrólise alcalina, à temperatura de ebulição. Este método foi introduzido por Khalafala *et al* [28] em 1973, o qual sintetizou magnetita numa temperatura de $100^{\circ}C$ utilizando hidróxido de potássio como base. Massart [29] no final dos anos 70 aperfeiçoou a reação para a magnetita utilizando hidróxido de amônia e realizando a reação a frio. E em 1988 Tourinho *et al* [30] estenderam a síntese para ferritas de cobalto e manganês alterando a natureza da base.

O fenômeno da precipitação química ocorre a partir da condensação de uma solução supersaturada e nesse processo estão envolvidos os fenômenos da nucleação e do crescimento cristalino. Na nucleação os átomos ou moléculas se juntam para formar um sólido estável, sendo que, em tal fenômeno, há uma dependência da colisão entre esses elementos devido à difusão térmica. A formação do núcleo cristalino ocorre quando os parâmetros envolvidos possuem energia adequada e, após a sua

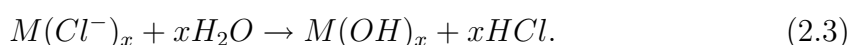
formação, pode ocorrer o crescimento de camadas ordenadas em torno desse núcleo. Tal fenômeno denomina-se crescimento cristalino.

É sabido que a competição entre a taxa de nucleação e a taxa do crescimento cristalino define o tamanho das nanopartículas. Assim, para se obter partículas de determinado tamanho basta ajustar o grau de supersaturação da solução e a difusão iônica no processo de síntese. Para isso é necessário controlar os principais parâmetros envolvidos na precipitação das nanopartículas: velocidade de agitação, concentração da base, o tipo da base, a temperatura da reação (temperatura de coprecipitação) e o tempo de envelhecimento do precipitado [31].

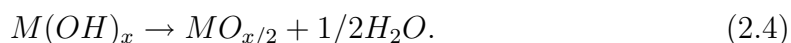
As vantagens da técnica de coprecipitação estão na homogeneidade química, baixa temperatura de síntese, equipamento para produção de baixo custo, possibilidade de sintetizar grandes quantidades, entre outros.

Nesse processo a síntese ocorre por meio de um esquema de reações complexas na qual os cátions metálicos inicialmente precipitam na forma de hidróxido [32]:

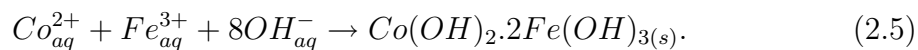
Como fonte de íons metálicos pode-se utilizar sais de cloreto metálicos, que quando diluídos em água têm-se:



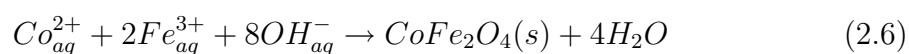
Observa-se que cloretos metálicos na presença de água hidrolisam e para evitar o surgimento do ácido clorídrico, acidula-se levemente a água:



Com a adição da base formam-se os hidróxidos metálicos que são aquecidos por um período, sofrem desidratação e transformam-se na estrutura cristalina do óxido de ferro:



O produto intermediário $Co(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3(s)$ é aquecido na própria solução alcalina (digestão), transformando os hidróxidos ou oxihidróxidos em ferrita de cobalto. O aquecimento é necessário para induzir a recristalização durante a coprecipitação [33], [29]. A equação estequiométrica da ferrita de cobalto é:



O método de coprecipitação é uma técnica simples e muito empregada para produção de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto para formação de ferrofluido, que é uma suspensão coloidal altamente estável constituída por partículas magnéticas em um líquido carreador [34], [10].

Esta técnica tem resultado em partículas com diâmetro entre 5 e 20 nm, com magnetização de saturação M_S em torno de 60emu/g e coercividade H_c 550Oe para a ferrita de cobalto [13].

Capítulo 3

Caracterização das nanopartículas magnéticas

Como o objetivo deste trabalho é estudar a influência de alguns parâmetros de síntese nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferrita de cobalto, diferentes técnicas de caracterização foram empregadas. Para a caracterização estrutural foram utilizadas a difração de raios-X e a espectroscopia Raman. A primeira permite analisar, de forma geral, a estrutura cristalina por meio dos padrões de difração resultantes da interação do feixe de raios-X incidente com a rede cristalina. Devido à esse fenômeno pode-se determinar o espaçamento dos planos interatômicos, simetria cristalina, parâmetros de rede, diferentes fases cristalinas, defeitos estruturais, dentre outros. Por sua vez, a espectrometria Raman, que é uma técnica baseada no espalhamento inelástico da luz pela matéria, permite investigar a composição química e a qualidade estrutural das nanopartículas [35].

Quanto à caracterização magnética foi empregada a espectroscopia Mössbauer. Por meio da espectroscopia Mössbauer pode-se determinar a distribuição iônica nos diferentes sítios, fenômenos de superfície, anisotropia magnética, temperatura de Curie, entre outros [36].

Segue uma explanação mais detalhada de cada uma das técnicas utilizadas.

3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda na ordem de alguns ângstrons, a mesma ordem do espaçamento entre os átomos em um cristal, sendo portanto muito utilizada na determinação da estrutura cristalina dos sólidos.

A difração de raios-X foi primeiramente estudada por Laue em 1912 quando estudava a propagação da luz em cristais juntamente com P. P. Ewald. Contudo, foi Bragg, em 1913, quem deu uma explicação simples para a difração de raios-X por cristais. Quando os raios-X atingem os átomos de um sólido eles são espalhados pelas suas camadas eletrônicas, e se o sólido tem uma estrutura periódica ordenada, ocorrerá uma interferência construtiva das ondas difratadas. A condição para que haja um pico na radiação espalha é dada por:

$$\lambda n = 2d \sin(\theta), \quad (3.1)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-X incidente, θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano de átomos espalhador e d é distância entre os planos da rede cristalina.

Em um experimento de difração simples, a amostra é girada em relação à direção do feixe incidente, e o ângulo θ é varrido até que a Equação 3.1 seja satisfeita. Os picos dos espectros são então indexados de acordo com o conjunto de planos que os geram. Considerando que o padrão do difratograma de um sólido cristalino é função da sua estrutura cristalina, então é possível determinar os parâmetros do seu retículo (a , b , c , e α , β , γ) da cela unitária, Figura 3.1, desde que se disponha de informações referentes aos sistemas cristalino, grupo espaciais, índices de Miller (hkl)

e distâncias interplanares, sendo esta última obtida pela Equação 3.1. A distância entre planos adjacentes de um cristal cúbico é dado por:

$$d_{hkl} = \frac{a_{001}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (3.2)$$

então é possível também determinar a constante de rede a_{001} no caso para a direção [001].

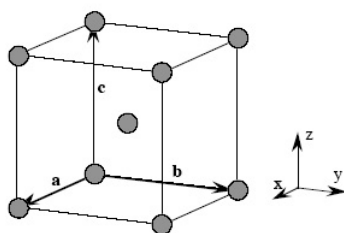


Figura 3.1: *Figura de um retículo cristalino e seus parâmetros.*

Partículas com dimensões nanométricas podem apresentar intensidades difratadas para valores de 2θ , entre valores superior e inferior em relação ao ângulo de Bragg, provocando um efeito de alargamento dos picos proporcionalmente ao tamanho das partículas. Tal fato deve-se ao menor número de planos que difratam os raios-X em função das pequenas dimensões dos cristais, permitindo, assim, que a difração para valores de comprimento de onda um pouco superior e inferior de λ . Assim, o alargamento de linha a meia altura da reflexão mais intensa permite, a partir da relação de Sherrer, determinar o diâmetro médio das nanopartículas. A relação de Sherrer é descrita pela equação:

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

onde λ é o comprimento de onda do raios-X incidente, θ é ângulo referente ao pico mais intenso, que no caso das ferritas do tipo espinélio é devido à difração dos planos

[311] e Δ é largura à meia altura corrigida ($\Delta = \sqrt{\Delta_{amostra}^2 - \Delta_{padrao}^2}$). Nesta última equação, $\Delta_{amostra}$ e Δ_{padrao} são as larguras a meia altura dos picos mais intensos da amostra estudada e de uma amostra padrão, respectivamente. A amostra padrão utilizada neste trabalho foi o silício cristalino.

A determinação do diâmetro das nanopartículas pela técnica de DRX recebe muitas críticas, uma vez que a largura a meia altura Δ dos picos difratados dependem tanto da cristalinidade quanto do diâmetro médio dos nanocristais. Assim, faz-se necessário uma discussão acerca da acurácia dessa técnica. Nesse contexto, Zhang *et al* [37] estudaram diferentes formas de determinar os diâmetros médios das nanopartículas por DRX e para averiguar a precisão da técnica os resultados obtidos foram comparados com o determinado por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para isso, três diferentes métodos de calculo foram empregados na determinação do diâmetro médio: o método das integrais de amplitude, método de Warren-Averbach e a Equação de Scherrer. Como conclusão foi verificado que a equação de Scherrer é a que melhor se aproxima do observado por MET.

A Figura 3.2 mostra um difratograma típico de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ com diâmetro médio de 14 nm calculado a partir das Equação 3.3 utilizando os dados do pico (311). Já a Tabela 3.1 mostra a intensidade relativa e a posição angular dos picos mais intensos observados no difratograma mostrado na Figura 3.2.

Tabela 3.1: *Posição dos picos mais intensos referente à Figura 3.2.*

Posição	Intensidade (%)	2θ
(222)	36	30,08
(311)	100	35,44
(400)	46	43,06

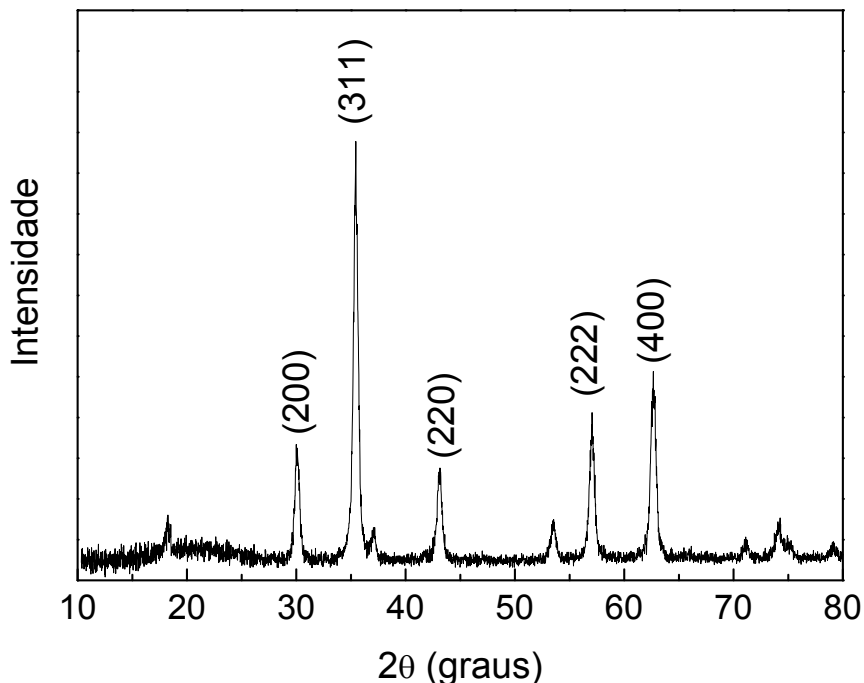


Figura 3.2: *Difratograma de uma Ferrita de Cobalto com diâmetro médio de 14 nm sintetizada nesse trabalho.*

3.2 Espectrometria Raman

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal, em 1923, e comprovado experimentalmente por C. V. Raman, em 1928. Tal fenômeno é baseado no espelhamento inelástico da luz e quanticamente o efeito Raman pode ser descrito da seguinte forma (Figura 3.3, [35]): Quando um fóton com energia ($\hbar\omega_E$) incide sobre um material, as moléculas que o compõe poderão absorvê-la, excitando-se para um nível de energia maior (nível virtual) do que o seu estado inicial. Contudo, para criar um estado de equilíbrio a molécula libera energia em forma de fóton. Desta forma, observam-se as seguintes possibilidades de espalhamento: um inelástico, que

pode ocorrer de duas formas chamados de espalhamento Anti-Stokes e Stokes e um espalhamento elástico, denominado de espalhamento Rayleigh.

O espalhamento Anti-Stokes ocorre quando o fóton interage com uma molécula já num estado excitado ($\hbar\omega_1$) e que ao retornar para o estado fundamental ($\hbar\omega_0$) emite um fóton com energia ($\hbar\omega_E + \hbar\omega_1$). Já o espalhamento Stokes é caracterizado pela excitação da molécula quando encontra-se em seu estado fundamental ($\hbar\omega_0$), que após ser excitada para o estado virtual emite um fóton com energia ($\hbar\omega_E - \hbar\omega_1$) e decai para um estado de energia maior do que o fundamental. No caso do espalhamento Rayleigh a molécula é excitada quando está em seu estado fundamental e após liberar energia retorna para o mesmo estado energético.

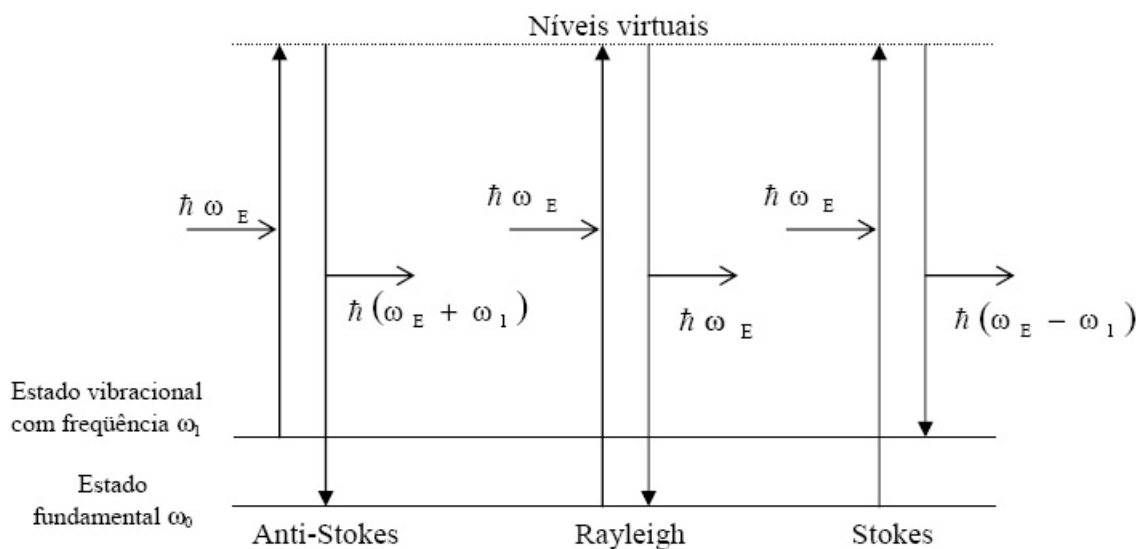


Figura 3.3: *Esquema do espalhamento de um fóton com energia $\hbar\omega_E$ ao interagir com uma molécula.*

Verifica-se que a intensidade do sinal Raman Stokes é mais intenso do que o Anti-Stokes, isso pode ser explicado pelo fato de que estatisticamente, à temperatura ambiente, a população de moléculas no estado fundamental é maior que em um estado excitado, ver Figura 3.4 [35].

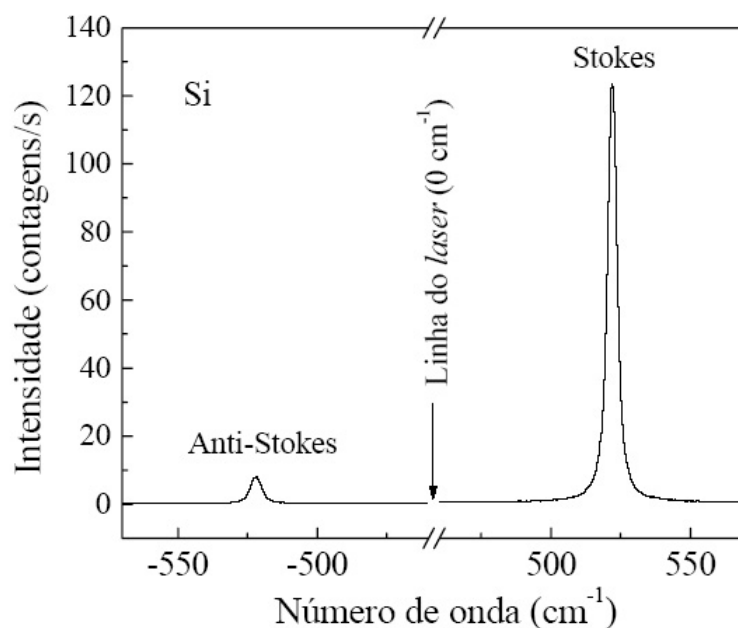


Figura 3.4: *Espectro Raman, à temperatura ambiente, de uma amostra de silício exibindo a diferença de intensidade para os espalhamentos Stokes e Anti-Stokes.*

No caso de materiais cristalinos o espalhamento de luz está sujeito a restritas regras de seleção as quais são originárias da conservação do vetor de onda \vec{K} da luz incidente e espalhada, de modo que:

$$\vec{K}_e = \vec{K}_i \pm \vec{q}, \quad (3.4)$$

onde \vec{K}_e e \vec{K}_i são os vetores de onda da luz espalhada e incidente e \vec{q} o vetor de onda

do fônon envolvido. O sinal $-(+)$ aplica-se ao espalhamento Stokes (anti-Stokes).

Os valores da Equação 3.4 são confinados à primeira zona de Brillouin (ZB), e as magnitudes dos vetores de onda da radiação incidente \vec{K}_i e espalhada \vec{K}_e ($2\pi n_{e,i}/\lambda_{e,i}$ onde n_s são os índices de refração e λ_s os comprimentos de onda) são muito pequenas quando comparadas com um vetor qualquer da zona de Brillouin (π/a_0 , onde a_0 é a constante de rede $\cong 5\text{\AA}$). Assim, para conservar \vec{K} , as excitações criam ou aniquilam fônons com vetores de onda com magnitude muito próximas de zero, isto é, muito próximos do centro da zona de Brillouin. Deste modo, de muitas excitações existentes para todos os \vec{K} dentro da ZB somente pode-se investigar, por meio do espalhamento de luz, as excitações para $\vec{K} \simeq 0$. É oportuno mencionar que a mesma restrição se aplica a muitas outras espectroscopias ópticas.

Outrossim, algumas das restrições impostas à espectroscopia óptica, pela conservação de \vec{K} , são uma consequência direta da existência de translação da rede como elemento de simetria. Estas restrições pode ser usadas para o estudo de uma série de problemas desde que se tenha amostras apropriadas.

3.2.1 Espectrometria Raman em Ferrita de Cobalto $CoFe_2O_4$

Sabe-se que a ferrita de cobalto possui uma estrutura espinélio cúbica inversa e que pertence ao grupo especial $O_h^7(Fd\bar{3}m)$ [38]. Nessa estrutura os sítios tetraédricos (A) são preenchidos somente pelos íons trivalentes Fe^{3+} enquanto os sítios octaédricos (B) pelos íons trivalentes Fe^{3+} e bivalentes Co^{2+} . A célula primitiva é romboédrica com dois íons no sítio A, o qual apresentam simetria T_d , quatro íons no sítio B, com simetria D_{3d} , e oito oxigênios, com simetria C_{3v} . A posição relativa desses 14 átomos na célula primitiva para uma amostra de magnetita são mostrado na Figura 3.5, [38].

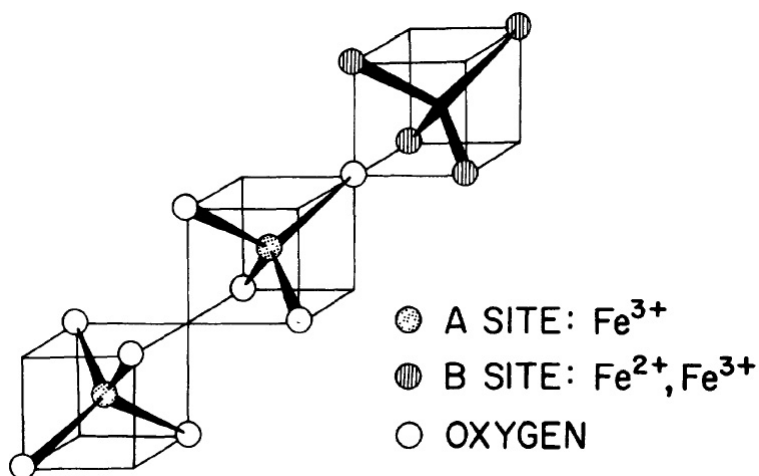


Figura 3.5: *Célula primitiva com seus quatorze átomos para a fase cúbica de uma magnetita. O sítio A é ocupado por íons de Fe^{3+} , enquanto no B, por íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} .*

Segundo White and Angelis [39] os modos Raman para a fase cúbica são derivados das representações irredutíveis dadas por:

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1g} + 3T_{2g}(R) + 2A_{2u} + 5T_{1u}(IR) + 2T_{2u}, \quad (3.5)$$

onde R e IR denotam atividades dos modos Raman e infravermelho, respectivamente.

Assim, existem cinco modos Raman ativo à temperatura ambiente: A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$, Figuras 3.6 e 3.7 [38].

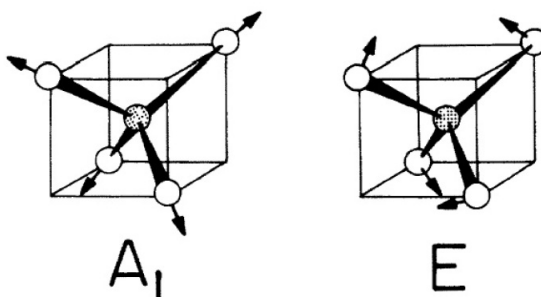


Figura 3.6: *Vibração normal dos modos A_{1g} e T_{2g} para a fase cúbica para a magnetita.*

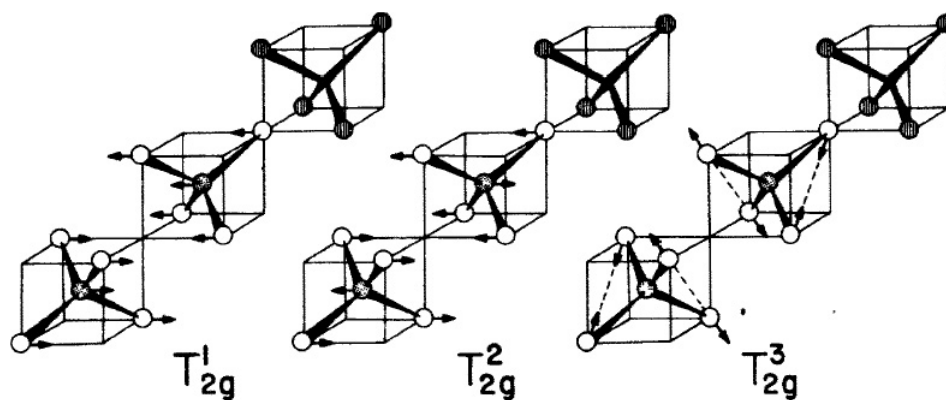


Figura 3.7: *Vibração normal dos modos $3T_g$ para a fase cúbica para a magnetita.*

Os tensores de polarizabilidade Raman para a simetria cúbica são representados abaixo:

$$A_{1g} : \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix},$$

$$E_g : \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}$$

$$T_{2g} : \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Em princípio, uma análise dos tensores Raman seria suficiente para determinar a origem de cada um dos modos vibracionais Raman observados no espectro, contudo, existem na literatura algumas controvérsias. De acordo com Shebanova e Lazer [40], para a amostra de magnetita *bulk*, a posição dos cinco modos Raman ativos são: $668 \text{ cm}^{-1}(A_{1g})$, $538 \text{ cm}^{-1}(T_{2g}^2)$, $450\text{-}490 \text{ cm}^{-1}(T_{2g}^3)$, $193 \text{ cm}^{-1}(T_{2g}^1)$ e $306 \text{ cm}^{-1}(E_g)$. Já Graves *et al* [41], diferentemente de Shebanova e Laser, observaram seis picos Raman e atribuíram os modos localizados em 668 e 538 cm^{-1} à simetria A_{1g} . Enquanto Verble *et al* [38] além de observarem apenas três modos Raman ativos, atribuíram o modo localizado em 306 cm^{-1} à simetria T_{2g}^3 . Além destes, existem muitos outros autores [42], [43], [44] que além de observarem diferentes números de modos Raman atribuíram diferentes simetrias associados a esses modos.

Outra divergência encontrada na literatura diz respeito à origem dos modos Raman. Em desacordo com os resultados previstos pela aplicação da teoria de grupos na determinação dos modos ativos da estrutura espinélio, que prevê que apenas o sítio tetraédrico contribui para os modos Raman ativo, Yu *et al* [18] e Kreisel *et*

al [45] afirmam que os modos Raman localizados acima de 650 cm^{-1} são devido à vibrações dos sítios tetraédricos e os modos localizadas abaixo desta posição a vibrações dos sítios octaédricos.

Ademais, como não existe um consenso quanto à quantidade dos modos nem quanto à atribuição de cada um deles, decidimos adotar as atribuições de trabalho anteriores do grupo [46]: cinco modos ativos A_{1g} , E_g , T'_{2g} , T_{2g} e E'_g , sendo que em 695 cm^{-1} são devido a vibrações das ligações dos íons metálicos (Co, Fe) como o oxigênio na configuração tetraédrica e com simetria A_{1g} e em 480 cm^{-1} na configuração octaédrica com simetria T_{2g} . Na Figura 3.8 e na Tabela 3.2, são apresentados os dados referentes às medidas Raman de uma ferrita de cobalto sintetizada neste trabalho.

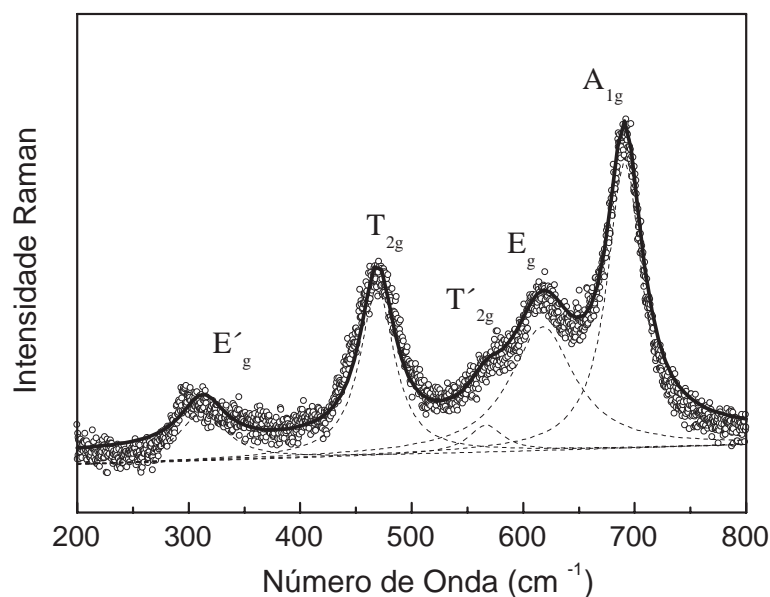


Figura 3.8: *Espectro Raman de uma amostra de CoFe_2O_4 ajustada com curvas lorentzianas, apresentando cinco modos Raman ativos.*

Tabela 3.2: *Modos Raman ativos para uma estrutura espinélio com fase cúbica.*

Representações	número de onda (cm^{-1})
A_{1g}	695
E_g	625
T'_{2g}	540
T_{2g}	480
E'_g	330

3.3 Espectrometria Mössbauer

O efeito Mössbauer foi observado experimentalmente por Rudolf L. Mössbauer em seus estudos de doutorado, em 1957, ao analisar a absorção ressonante da radiação γ emitida por transições nucleares, cujo esquema é apresentado na Figura 3.9. Até então, pensava-se ser impossível núcleos absorverem e emitirem raios γ de modo ressonante. Acreditava-se que devido à conservação do momento, os fótons γ emitidos ou absorvidos pelos átomos perderia parte de sua energia devido ao recuo desses, eliminando assim, qualquer chance do raio γ ser novamente absorvido por outro núcleo. O grande mérito de Mössbauer foi notar que se o átomo emissor e/ou absorvedor estiverem presos a uma matriz sólida, o recuo devido à emissão/absorção do raio γ se estenderá ao sólido como um todo, fazendo com que a perda seja desprezível. Isso significa que o fóton emitido pelo núcleo emissor tem a frequência que corresponde à energia de transição entre os estados fundamental e excitado de um núcleo absorvedor, assim é possível verificar o fenômeno da absorção ressonante da

radiação γ .

A par disso, pequenas mudanças na energia do fóton γ destrói o efeito de ressonância devido aos estreitos e bem definidos estados nucleares. Portanto, a espectroscopia Mössbauer apresenta extrema sensibilidade provando ser um excelente método na investigação das transições nucleares. Pequenas variações de energias, campos magnéticos nucleares e até mesmo distorção ou assimetrias na forma da rede, onde os átomos estão introduzidos, são suficientes para produzir mudanças nas linhas de absorção. Dessa maneira, a espectroscopia Mössbauer fornece informações precisas quanto a estrutura química (distribuição dos íons na estrutura cristalina, grau de oxidação, v.g.) e propriedades magnéticas (campo magnético interno, anisotropia magnética, v.g.) quantificando a radiação absorvida pela amostra em estudo.

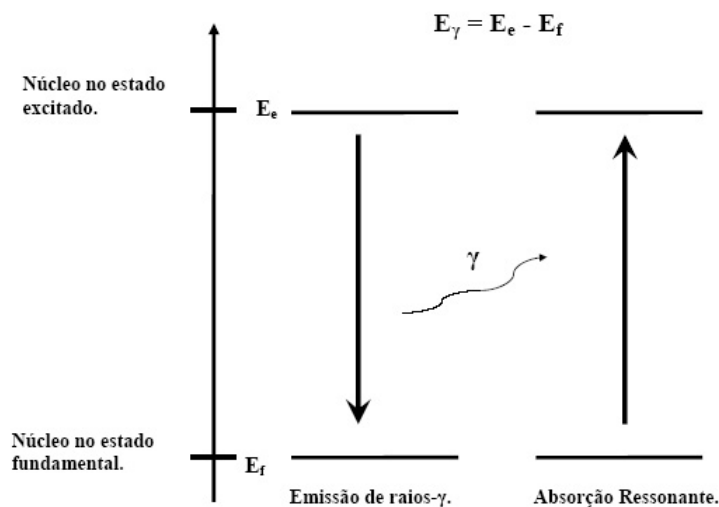


Figura 3.9: Absorção ressonante de um fóton γ .

3.3.1 Interações Hiperfinas:

Diz-se que todas as alterações no ambiente nuclear que produza um efeito observável são chamados de interações hiperfinas.

As interações hiperfinas são as interações eletromagnéticas entre o núcleo e os elétrons que lhe são próximos. Assim, as perturbações causadas pelos elétrons sobre os níveis nucleares é a abordagem que interessa à espectroscopia Mössbauer.

As interações hiperfinas são: (a) Interação monopolar elétrico, que dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer chamado deslocamento isomérico, IS (da expressão em inglês *Isomer Shift*). (b) Interação dipolar magnética, que provoca um desdobramento hiperfino do espectro em um certo número de linhas, dependendo do spin nuclear. (c) Interação quadrupolar elétrica, QS (da expressão em inglês *Quadrupole Splitting*), que também provoca um desdobramento, porém em número menor de linhas espectrais.

Sabe-se que as interações hiperfinas são consequência das interações do núcleo com os elétrons próximos. Contudo, em materiais com magnetização espontânea a energia eletrostática dependerá da orientação relativa dos spins dos átomos que o constituem. Verifica-se, também, que a orientação dos spins em materiais do tipo ferrimagnético é devida à existência de um campo magnético interno denominado campo molecular. Este campo pode ser explicado pela mecânica quântica e envolve uma interação de troca J [47].

No caso de ferritas cúbicas com estrutura do tipo espinélio, as interações de troca são J_{AA} , J_{AB} e J_{BB} . Sendo que J_{AA} e J_{BB} favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins nos sítios A e B, respectivamente. Enquanto J_{AB} força os spins nos sítios A e B a ficarem opostos entre si [16]. Destaca-se o fato de que a interação AB é a mais forte de todas.

Sawatzky *et al* [48] desenvolveram um método, admitindo aproximações do campo molecular, para inferir a relação entre o campo hiperfino em cada sítio com

sua respectiva interação de troca. Nesse trabalho, o campo hiperfino foi calculado para o sítio B por meio da Equação 3.6 partindo da premissa de que um íon metálico no sítio B está cercado, como seus vizinhos mais próximos, por seis íons metálicos do sítio A, ver Figura 3.10 [49]. Nessa equação apenas a interação AB foi admitida, já que as outras são fracas quando comparadas a essa. Além disso, fizeram a suposição de que existem apenas dois tipos de íons metálicos no sítio A (caso de uma ferrita com estrutura espinélio mista).

$$H(B) = 2J_1n\langle S_z(A_1) \rangle + 2J_2(6 - n)\langle S_z(A_2) \rangle, \quad (3.6)$$

onde J_1 e J_2 são as interações de troca para os dois íons metálicos em A, n é o número de vizinhos próximos do tipo 1, $(n - 6)$ é o número de vizinhos próximos do tipo 2, $\langle S_z(A) \rangle$ é a média do valor da componente z do spin para os dois tipos de íons.

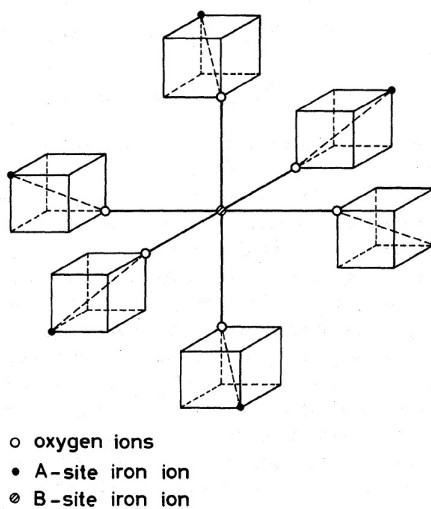


Figura 3.10: Um ferro no sítio B na estrutura espinélio é cercado por seis íons de oxigênio e seis íons de ferro do sítio A.

- Deslocamento Isomérico (Isomer-Shift):

O deslocamento isomérico origina-se da mudança dos níveis de energia nuclear proveniente da interação coulombiana entre o núcleo e os elétrons mais próximos, normalmente os da camada *s*. Portanto, o deslocamento da radiação ressonante de transição (deslocamento isomérico, δ) refere-se às diferenças de variações de energia entre os níveis do estado fundamental e excitado nos núcleos emissor e absorvedor (Figura 3.11 [50]). O resultado desta interação é um deslocamento da linha Mössbauer para energias maiores ou menores do que a energia de absorção ressonante. Este deslocamento depende mais fortemente do estado de ionização dos átomos, permitindo portanto obter informações sobre a densidade eletrônica no núcleo em diferentes compostos químicos.

- Desdobramento Quadrupolar:

O desdobramento quadrupolar resulta da interação entre o gradiente do campo elétrico no núcleo e o momento de quadrupolo elétrico ($m = eq$) do próprio núcleo. Esse fenômeno só ocorre em núcleos com momento angular diferente de $I = 1/2$ ou $I = 0$, ou seja, núcleos com distribuição de carga não esférica de modo que gere um momento de quadrupolo, que por sua vez, interage com um gradiente de campo local de forma a provocar um desdobramento (ΔE_Q) dos níveis de energia nuclear.

Conforme a Figura 3.11 podemos observar o deslocamento isomérico e o quadrupolar. Vemos que, para o estado fundamental com spin $1/2$ não há desdobramento quadrupolar, pois $Q = 0$. Contudo, no primeiro estado excitado o spin é $3/2$ e se separa em dois subníveis com separação ΔE_Q . A distância Δ entre as duas linhas de ressonância corresponde a diferença de energia ΔE_Q .

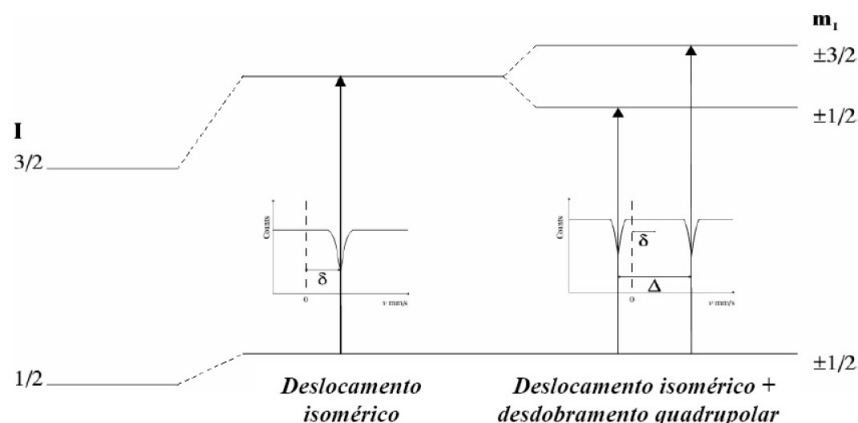


Figura 3.11: *Deslocamento isomérico e e desdobramento quadrupolar para o ^{57}Fe e os espectros resultantes.*

O que observa-se é que quando as cargas dos elétrons do próprio átomo da rede (núcleo em estudo), não tem simetria cúbica forma-se um gradiente de campo elétrico, que produz uma interação com o momento de quadrupolo nuclear (acoplamento quadrupolar nuclear). Deste modo, informações sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo podem ser obtidas por meio da medida da energia de interação quadrupolar originada da mudança do gradiente do campo elétrico.

- Campo Hiperfino:

O campo hiperfino está relacionado com os momentos magnéticos da amostra em estudo. É consequência das interação do campo magnético interno, ou seja, interação dos momentos magnéticos dos elétrons com o spin do núcleo.

As contribuições para o campo hiperfino são: o campo de contato de Fermi que se origina na diferença de densidades de elétrons com *spin-up* ou *spin-down* no núcleo, a polarização do spin, o campo magnético oriundo do movimento orbital

dos elétrons de valência com momento angular orbital L e o campo de spin dipolar, produzido pelo spin eletrônico do átomo em consideração.

Contudo, se um campo magnético externo é aplicado, ocorre um processo denominado efeito Zeeman. O efeito Zeeman é caracterizado pela separação das linhas espectrais emitidas no processo de desexcitação de um átomo, quando submetido a um campo magnético externo.

Salienta-se que, o desdobramento do nível é proporcional ao campo magnético e ao número quântico magnético, assim como, as diferentes transições entre os estados nucleares ocorrem com diferentes probabilidades dependendo de cada amostra analisada. Na Figura 3.12 [50] observa-se que as diferentes probabilidades de transição levam a diferentes intensidades de ressonância.

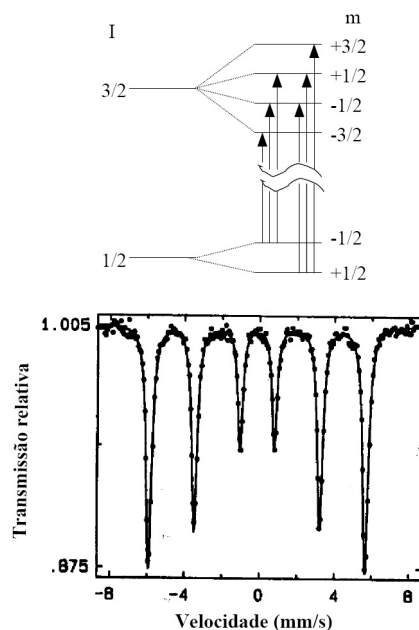


Figura 3.12: *Desdobramentos de níveis devido ao efeito Zeeman nuclear para o estado fundamental e o primeiro estado excitado ^{57}Fe . No espectro experimental, além do desdobramento, podemos observar um deslocamento isomérico.*

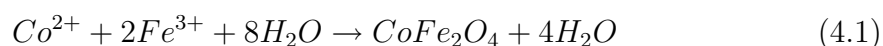
É importante notar que os espectros resultantes do experimento Mössbauer dependem do absorvedor e da fonte. Assim, não tem sentido afirmar que o deslocamento isomérico de uma determinada substância tem determinado valor, sem se referir à fonte com a qual foi medido. Na prática, o procedimento adotado é dar um valor de deslocamento em relação ao desvio do absorvedor padrão, medido com a mesma fonte. O nuclídeo mais usado é o ^{57}Fe então, convencionou-se usar como padrão o ferro metálico ($\alpha - \text{Fe}$).

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais

4.1 Descrição da síntese

A síntese das nanopartículas de ferrita de cobalto foi realizada utilizando o método de coprecipitação química. Nesse processo tomou-se uma mistura das soluções de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, em diferentes concentrações, sempre dissolvidas em água destilada e deionizada levemente acidulada. É importante salientar que a relação 1Co:2Fe sempre foi mantida. Em seguida a mistura foi aquecida até uma temperatura pré-estabelecida, denominada temperatura de coprecipitação, na qual o hidróxido de sódio (NaOH), também dissolvido em água, mas em diferentes quantidades, foi adicionado sob agitação mecânica. A equação balanceada da reação é:



Após a coprecipitação a suspensão foi aquecida por um tempo pré-determinado, denominado tempo de digestão. Findado este período a amostra foi colocada em repouso por 24 horas sob um ímã, para a sedimentação do precipitado. Por fim, a amostra foi lavada com água destilada até redispersar, separada por uma centrífuga a 3000 rpm por 5 min e secada a vácuo. Um esquema do processo de formação da ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação é descrito na Figura 4.1.

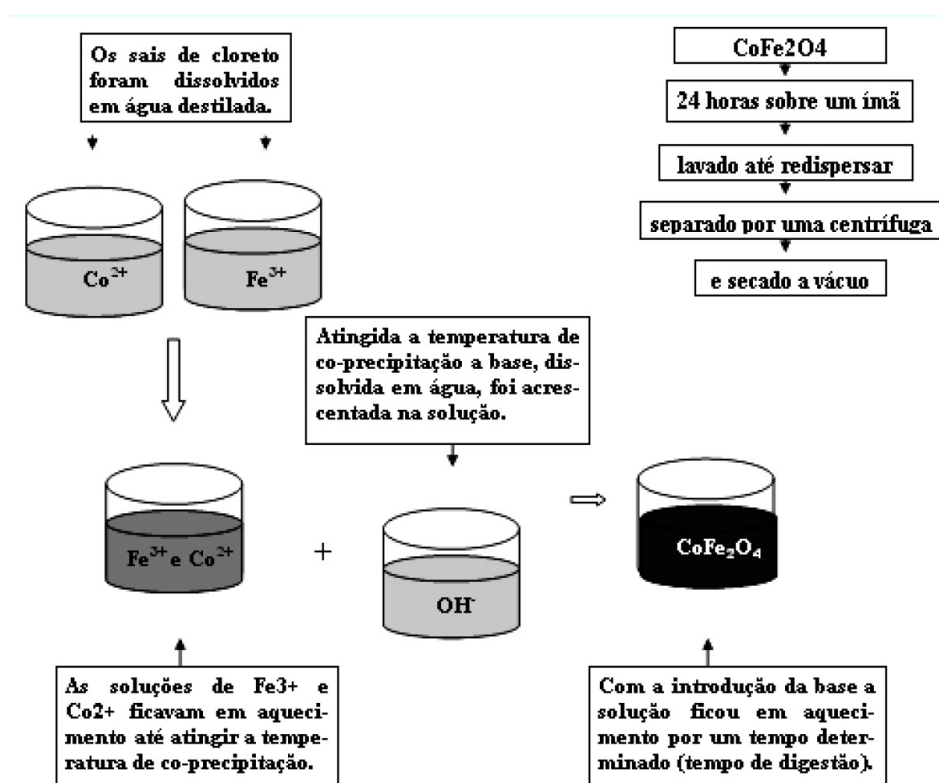


Figura 4.1: Esquema do método de síntese empregado para a formação das nanopartículas de Ferrita de Cobalto.

Para investigar o efeito da variação do processo de síntese nas propriedades estruturais das nanopartículas, sete parâmetros foram variados. Evidencia-se que, em um determinado conjunto de amostras, apenas o parâmetro analisado foi modificado. Os parâmetros de síntese selecionados foram: (a) velocidade de agitação da solução, (b) concentração de íons metálicos, (c) concentração de NaOH, (d) temperatura de coprecipitação, (e) tempo de digestão, e (f) taxa de adição de NaOH.

Materiais Utilizados:

Os reagentes utilizados nesse trabalho e sua procedência estão descritos na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: *Reagentes utilizados nesse trabalho.*

Reagentes	Fórmula Molecular	Procedência
Cloreto de Cobalto (II) hexahidratado	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Vetek
Cloreto de Ferro (III) hexahidratado	$CoFe_3 \cdot 6H_2O$	Vetek
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	Vetek

a) Velocidade de agitação da solução:

Para a síntese deste conjunto de amostras tomou-se 12g de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ em 100ml de H_2O , 27g de $CoFe_3 \cdot 6H_2O$ em 100ml de H_2O e 27g de NaOH em 100ml de H_2O . As soluções aquosa de Co^{2+} e Fe^{3+} foram misturadas e aquecidas até a temperatura de $95^\circ C$, quando a base foi acrescentada sob vigorosa agitação por 30 minutos, seguindo o procedimento descrito anteriormente. Cinco diferentes velocidades de agitação foram selecionados. Esses valores com os respectivos nomes das amostras são apresentados na Tabela 4.1:

Tabela 4.2: *Amostras sintetizadas com diferentes velocidades de agitação.*

Amostras	Velocidade de Agitação (rpm)
RPM1	1000
RPM2	2000
RPM3	3000
RPM4	4000
RPM6	6000

b) Força Iônica:

Quatro valores distintos de concentração dos íons de ferro e cobalto foram analisados para investigar a variação da força iônica, para isso 12g de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ e 27g de $CoFe_3 \cdot 6H_2O$ foram diluídos em 50, 100, 150 e 200 ml de água destilada. A velocidade de agitação foi fixada em 1000 rpm e a concentração de NaOH, a temperatura da síntese e o tempo de digestão foram os mesmos empregadas no ítem a) . O nome das amostras com suas respectivas diluições estão na Tabela 4.1:

Tabela 4.3: *Amostras sintetizadas com diferentes concentrações dos ions metálicos.*

Amostras	Diluições (mL)
C05	50
C15	100
C20	150
C25	200

c) Concentração do NaOH:

Na síntese deste conjunto de amostras o procedimento foi semelhante ao adotado no ítem a). A velocidade de agitação foi fixada em 2000 rpm e para variar a concentração do NaOH, quatro quantidades distintas da base 16, 19, 22 e 27 g foram diluídas em 100ml de água destilada descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.4: *Amostras sintetizadas com diferentes concentrações de NaOH.*

Amostras	Quantidade de NaOH (g)
B1	16
B2	19
B3	22
B4	27

d) Temperatura de coprecipitação:

Três valores diferentes de temperatura de coprecipitação foram estudados: 50, 70 e 95°C. A velocidade de agitação foi fixada em 2000 rpm e os outros parâmetros foram os mesmos usados no item a). As amostras estão listadas na Tabela 4.1:

Tabela 4.5: *Amostras sintetizadas com diferentes temperaturas de co-precipitação.*

Amostras	Temperatura (°C)
T50	50
T70	70
T95	95

e) Tempo de digestão:

Estas amostras foram sintetizadas como descrito no ítem a), com velocidade de agitação fixada em 2000rpm. Para analisar tempo de digestão foram variados em três diferentes tempos: 10, 30, 50 min. Esses estão descritos na Tabela 4.1:

Tabela 4.6: *Amostras sintetizadas com diferentes tempo de digestão.*

Amostras	Tempo (min)
t10	10
t30	30
t50	50

f) Taxa de adição do NaOH:

O processo da síntese das amostras deste conjunto, foi semelhante ao descrito no item a), sendo que foram fixadas as velocidades de agitação 500 e 2000 rpm. Neste processo o NaOH foi adicionado de duas formas distintas: com e sem gotejamento. Desta forma um grupo de 4 amostras foram obtidas, ver Tabela 4.1:

Tabela 4.7: *Amostras sintetizadas com diferentes modos de adição de NaOH.*

Amostras	Rotação (rpm)	Adição do NaOH gotejamento
CG05	4,0	com
SG05	2,0	sem
CG20	1,3	com
SG20	1,0	sem

4.1.1 Processo de Recozimento

Para fins de comparação entre as amostras sintetizadas nesse trabalho, uma amostra de ferrita de cobalto foi sintetizada como descrito no ítem a) (2000 rpm) e foi tratada termicamente nas temperatura de 120, 300, 500, 700 e 900°C durante 30 min tendo ar como atmosfera.

4.2 Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X (DRX) das amostras de ferrita de cobalto foram realizados no intervalo de 20 - 80° na configuração $\theta - 2\theta$, usando um a linha K_{α} (1,5406Å) de um tubo de Cu. Por questões, fora do nosso controle, o espectros foram obtidos por dois diferentes difratômetros de raios-X: um modelo Shimadzu (XRD-6000) e outro modelo Rigaku D/MAX - 2/C. Para a análise as amostras foram pulverizadas e compactadas em lâminas vazadas.

4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman forma obtidos na configuração de Macro-Raman utilizando um espectrômetro triplo Jobin-Yvon modelo T64000, equipado com grades de 1800 linhas/mm e com uma CCD (Charged Couple Device) de 2048x512 pixels resfriada à nitrogênio líquido. Um laser de íon argônio sintonizado na linha 514,5 nm com potência do laser na amostra de 40 mW. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

4.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos na geometria de transmissão, usando uma fonte de ^{57}Co numa matrix de Rh, a temperatura ambiente e a 77K. O sistema de velocidade foi calibrada com uma fina folha de Fe e os espectros foram ajustado por critérios de mínimos quadrados por uma combinação de linhas lorentzina.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho. Inicialmente serão tratados os resultados obtidos em uma amostra de ferita de cobalto tratada termicamente, visto que, as partículas recozidas foram selecionadas como padrão para fins comparativos, de modo a informar as peculiaridades observadas em cada procedimento experimental, permitindo diferenciar uma amostra com boa qualidade cristalina da ruim.

Em seguida os parâmetros variados no processo da síntese, investigados nesse trabalho, serão discutidos, tais como: força iônica, variação na concentração do NaOH, variação da temperatura de coprecipitação e variação do tempo de digestão.

5.1 Estudo do efeito do recozimento na qualidade cristalina em nanopartículas de $CoFe_2O_4$

Como o objetivo deste trabalho é entender melhor o efeito dos diferentes parâmetros de síntese na qualidade cristalina das nanopartículas magnéticas a base de ferrita de cobalto, fez-se necessário conhecer quais características a melhora na qualidade cristalina se faz presente nos dados experimentais obtidos pelas técnicas de caracterização implementadas nesse trabalho: as espectroscopia Mössbauer, Raman e DRX. Sabe-se, que quando um determinado material, inicialmente com baixa qualidade cristalina, é recozido suas propriedades estruturais tendem a melhorar na mesma proporção em que a temperatura ou o tempo de recozimento são aumentados [5]. Assim, a amostra tratada termicamente foi utilizada como referência para futuras comparações.

A amostra recozida foi sintetizada conforme está descrito na seção 4.1.1. Essa amostra foi tratada termicamente por 30 min nas temperaturas de 120, 300, 500, 700 e 900°C, usando ar como atmosfera. A Figura 5.1 mostra os espectros de DRX das amostras recozidas. A análise dos padrões de DRX revela que todas as amostras têm estruturas do tipo espinélio cúbicas (O_h^7), em concordância com o esperado para a ferrita de cobalto. Pode ser observado ainda na Figura 5.1 um contínuo aumento da intensidade dos padrões de interferência do raios-X espalhado, como indicado na inserção que apresenta a variação da intensidade do pico (311) como função da variação da temperatura de recozimento. Esse comportamento revela uma melhora na qualidade da estrutura cristalina, visto que a intensidade do pico está diretamente relacionada com a organização dos átomos nos planos atômicos.

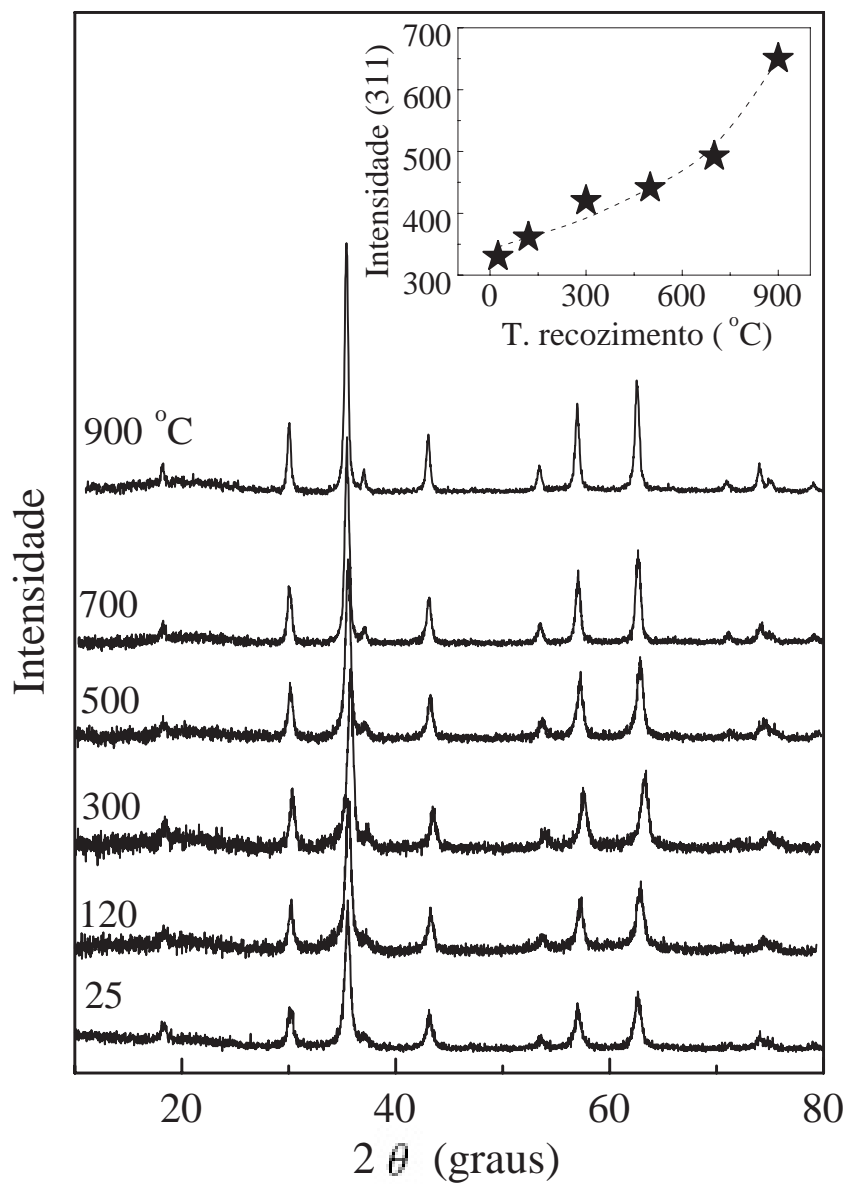


Figura 5.1: Difração de raios-X para as amostras de CoFe_2O_4 recozidas nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900 °C.

Conforme discutido na seção 3.1, por meio dos padrões de difração de raios-X é possível determinar o diâmetro das nanopartículas e seus parâmetros de redes, esses dados estão apresentados na Figura 5.2. Pode-se notar que há um contínuo aumento tanto do parâmetro de rede como no diâmetro médio das nanopartículas com o aumento da temperatura de recozimento. É de se observar que que o aumento do diâmetro médio das nanopartículas com a temperatura é um fenômeno conhecido da literatura ([20], [11], [7]), em virtude da agregação de material promovida pelo efeito térmico.

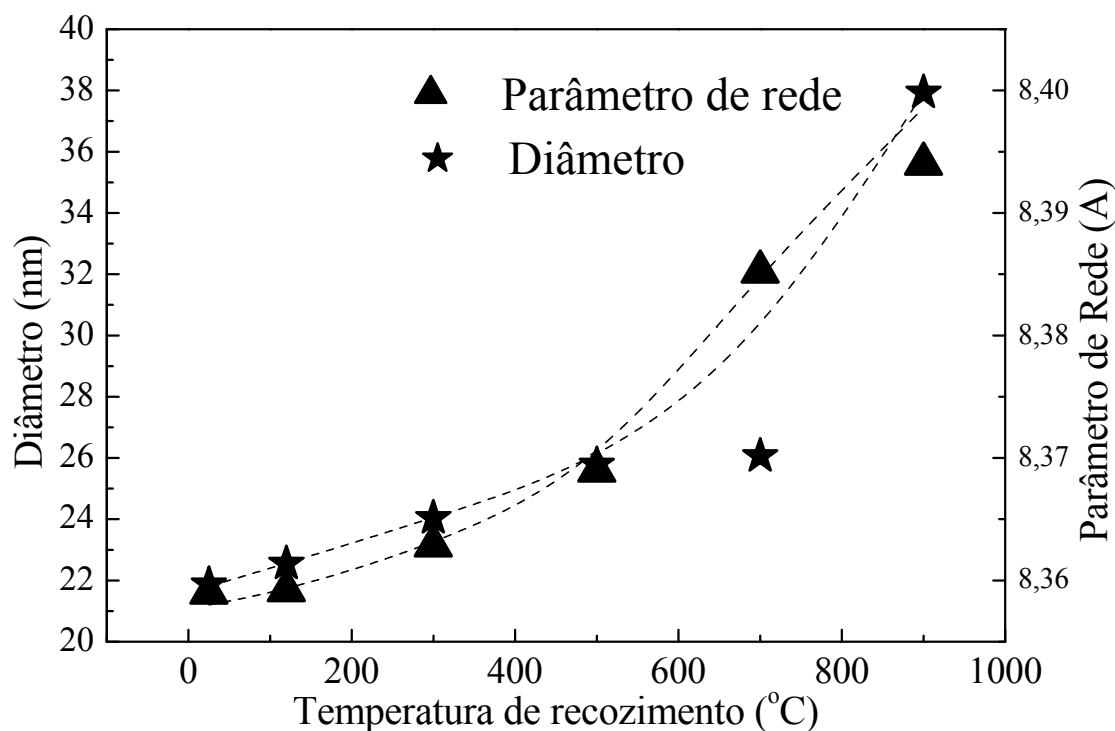


Figura 5.2: *Diâmetros e parâmetros de rede para de uma amostra de CoFe_2O_4 recozida nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900 $^{\circ}\text{C}$.*

Os espectros Raman das amostras tratadas termicamente são mostrados na Figura 5.3. Como pode ser observado na figura há um contínuo aumento da intensidade Raman, assim como uma contínua variação da energia dos modos vibracionais. Para uma melhor análise desses comportamentos, todos os espectros foram ajustados com curvas lorentzianas, as quais revelam a presença de cinco modos Raman ativos (695 cm^{-1} (A_{1g}), 625 cm^{-1} (E_g), 540 cm^{-1} (T_{2g}), 480 cm^{-1} (T_{2g}), 330 cm^{-1} (E_g)) próprios do grupo espacial (O_h^7) da estrutura espinélio cúbica, conforme verificado no DRX. Vale ressaltar que como discutido na seção 3.2.1 a identificação dos modos Raman seguiu a metodologia adotada por outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa.

A Figura 5.4 mostra a variação da frequência do modo A_{1g} em função da temperatura de recozimento. O aumento da energia deste modo vibracional pode ser explicado levando-se em conta a restrição quanto à conservação do momento da luz incidente e espalhada, como discutido na seção 3.2.1. No caso de um cristal perfeito, a condição de que um único fônon ativo no espectro Raman seja um fônon do centro da zona de Brillouin é uma consequência direta da completa simetria de translação dos íons por um vetor da rede de Bravais, o que impõe a conservação do momento total. Quando um material é composto por nanopartículas esta simetria é quebrada, ocorrendo um relaxamento das regras de seleção do vetor de onda do fônon no centro da zona. Como resultado, os modos vibracionais Raman sofrem deslocamentos e alargamentos, existindo, ainda, a possibilidade de novos modos vibracionais se tornarem ativos no espalhamento Raman. Conforme observado pelos dados de DRX, com o tratamento térmico há um crescimento do tamanho das nanopartículas, que por sua vez, recuperam, parcialmente, as regras de seleção. Por isso, é observado um aumento da energia vibracional, assim como um estreitamento da largura a meia altura do pico referente ao modo A_{1g} , como pode ser observado na Figura 5.4.

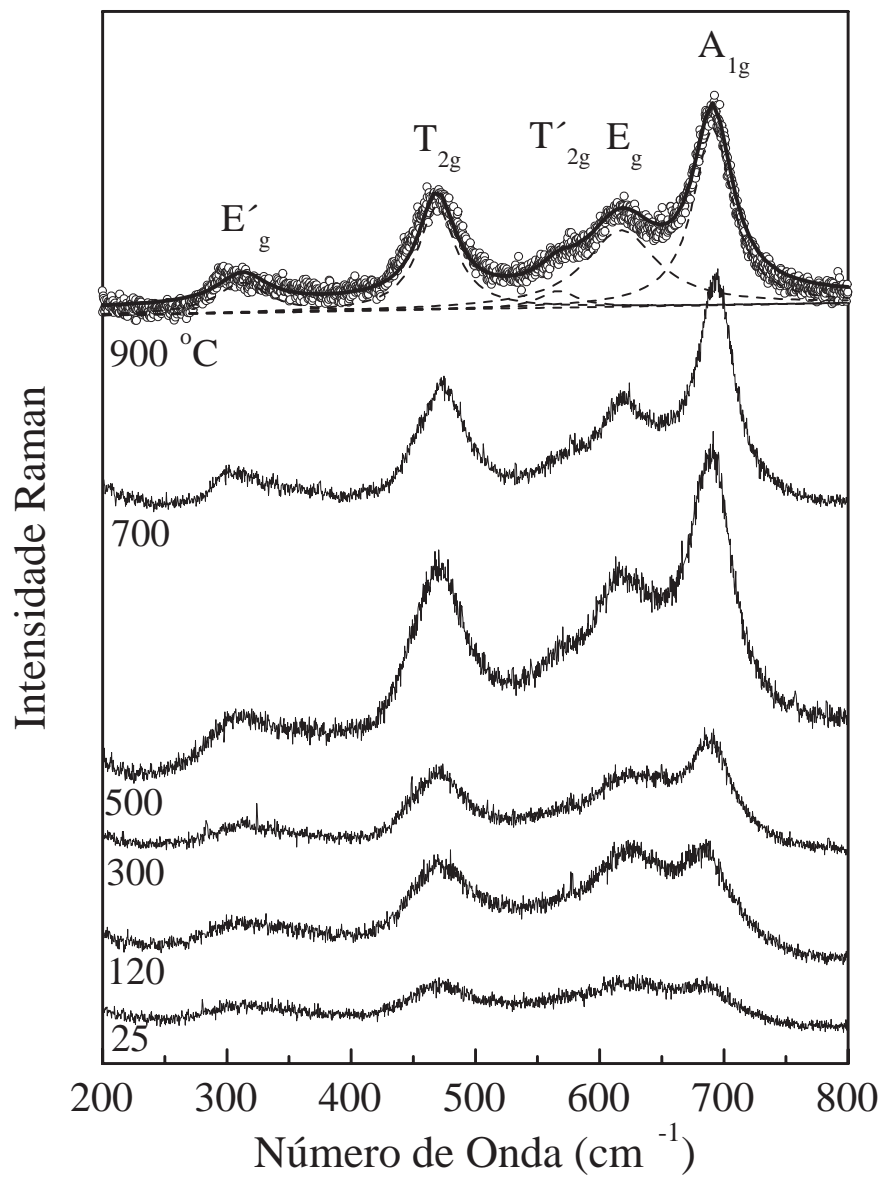


Figura 5.3: *Espectros Raman de uma amostra de CoFe_2O_4 recozida nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900 °C.*

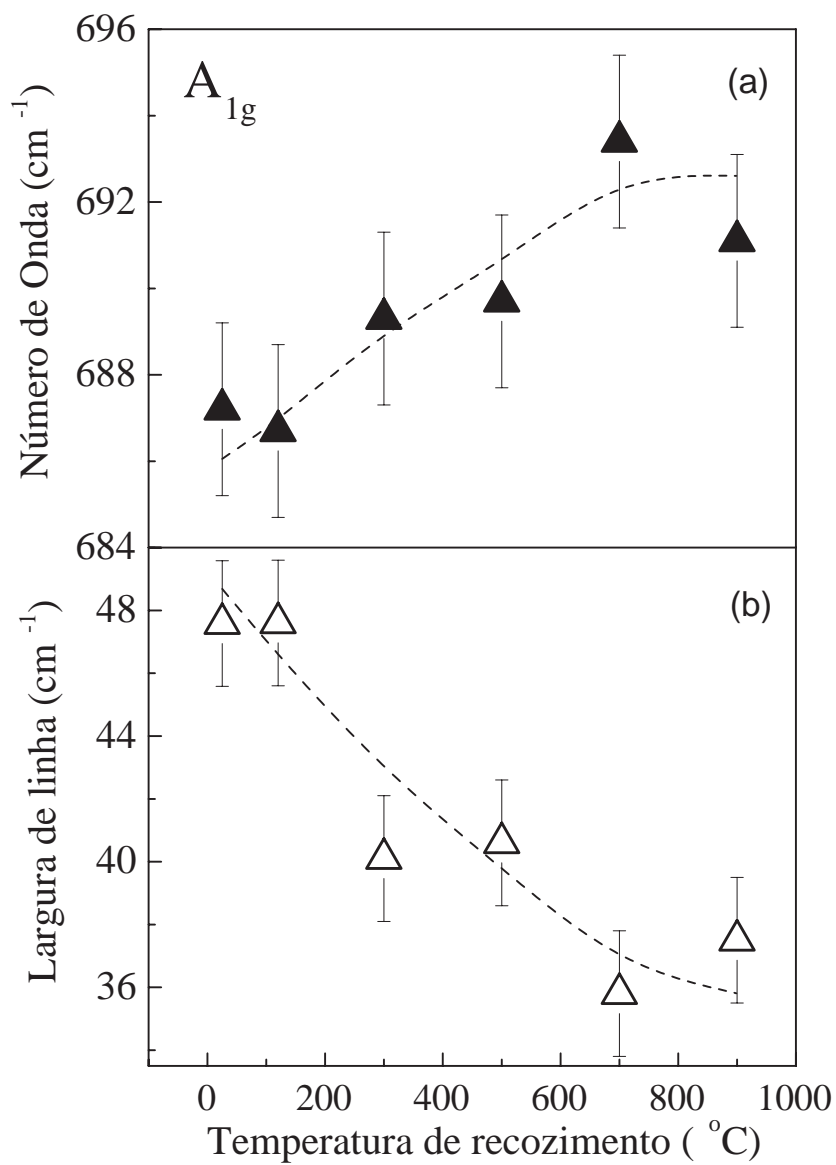


Figura 5.4: Dependência da energia (a) e da largura a meia altura (b) do modo vibracional A_{1g} de uma amostra de CoFe_2O_4 recozida nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C.

Os espectros Mössbauer, obtidos à temperatura de 77 K, das amostras tratadas termicamente são mostrados na Figura 5.5. Os espectros foram ajustados com dois sextetos bem definidos correspondentes à presença de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) da estrutura espinélio. O primeiro sexteto foi atribuído aos íons de Fe localizado no sítio tetraédrico enquanto o segundo foi atribuído aos íons de Fe que ocupam os sítios octaédricos, sendo que não foi observada a presença de uma segunda fase.

Os dados referentes à estrutura hiperfina estão dispostos na Figura 5.6. Nessa figura, no gráfico (a) é mostrada a variação da população de Fe nos sítios A (círculos abertos) e B (círculos fechados) em função da temperatura de recozimento. Nas Figuras 5.6 (b), (c) e (d) são mostrados, respectivamente, o deslocamento isomérico (IS), o campo hiperfino (HF), e a desdobramento de quadrupolo (QS). Já as Figuras 5.6 (e) e (f) e a Tabela 5.1 descrevem a distribuição dos íons de ferro e cobalto em cada sítio, ainda na Tabela 5.1 pode ser verificado os momentos magnéticos calculados para a amostrada tratada termicamente, cumpre ressaltar que admitimos que todas as amostras recozidas são estequiométricas ($CoFe_2O_4$).

Verifica-se da Figura 5.6 (a) que a população de ferro nos sítios A e B é aproximadamente constante até a temperatura de 500°C e decai (cresce) rapidamente para o sítio octaédrico (tetraédrico) a partir deste ponto. Vê-se portanto que o recozimento propicia a redistribuição dos íons de modo que com o aumento da temperatura de recozimento as amostras tendem para uma estrutura do tipo espinélio inversa. Ademais, o recozimento praticamente não alterou os valores do campo hiperfino, bem como os valores do deslocamento isomérico. Estes comportamentos revelam que a redistribuição iônica, induzida pelo recozimento, não alterou de forma significativa a densidade eletrônica dos íons de Fe presentes nos sítios A e B. Essa mesma hipótese também explica o comportamento para o campo hiperfino.

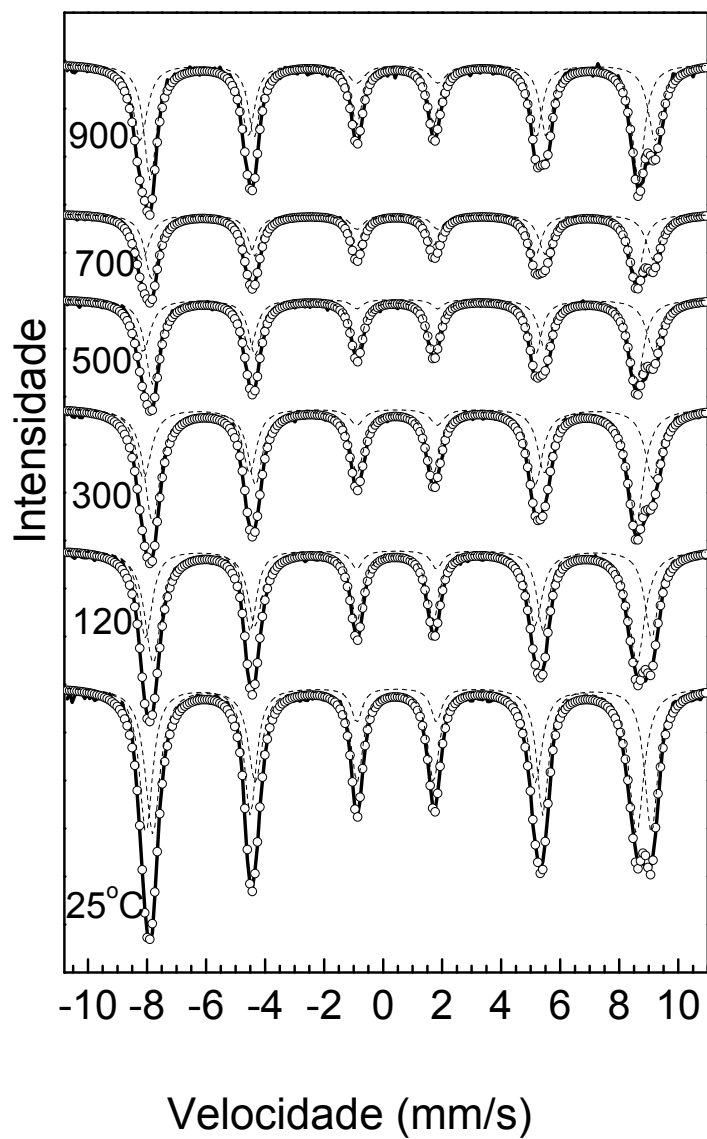


Figura 5.5: *Espectros Mössbauer, obtidos à 77K, para a amostra de CoFe_2O_4 recozida nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C.*

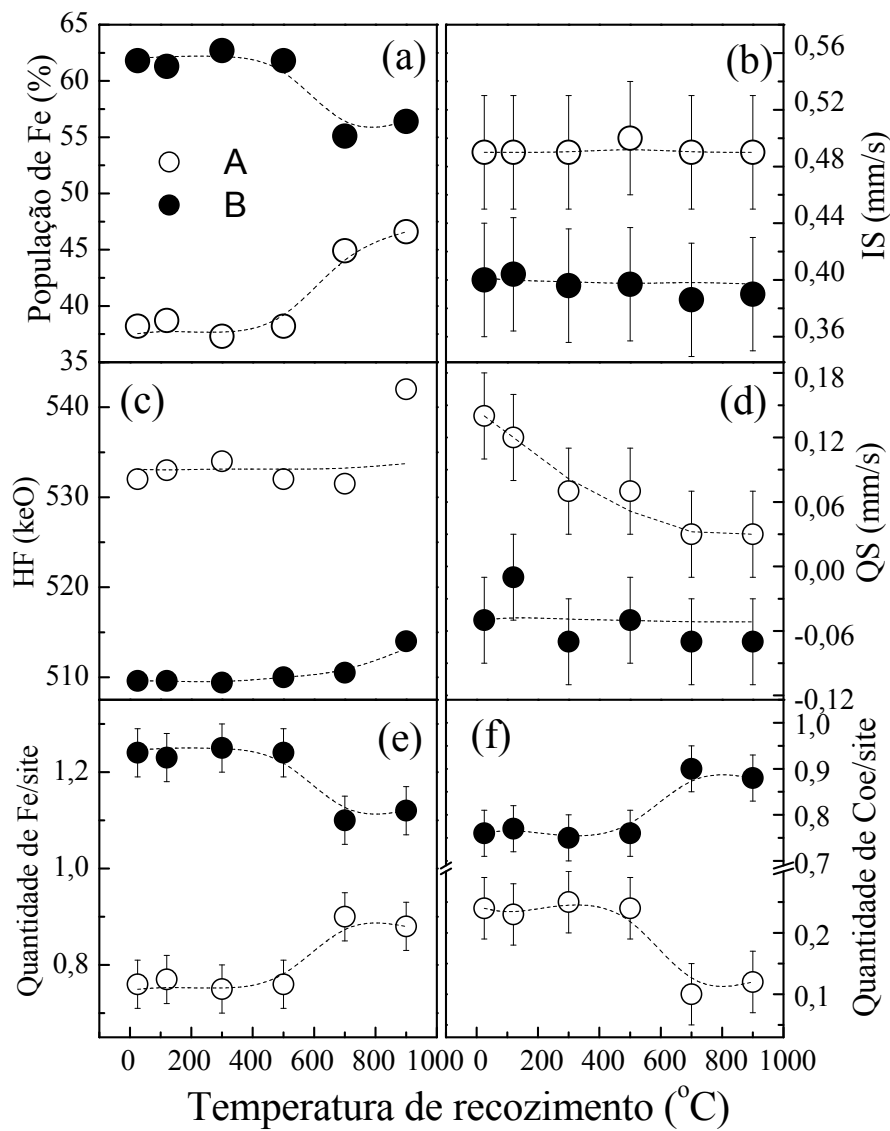


Figura 5.6: *Dados referentes à estrutura hiperfina para as amostras recozidas nas temperaturas 120, 300, 500, 700 e 900°C, obtidos à 77K.*

Por outro lado, o valor de QS, para o sítio A, decai para zero com o aumento da temperatura de recozimento, diferentemente do observado para o sítio B, que permanece constante. O fato de QS tender a zero (sítio A) mostra que o tratamento térmico está contribuindo para a melhora da qualidade cristalina desse sítio, uma vez que, nesses casos, a simetria cúbica do sítio A tende a ser restabelecida.

Tabela 5.1: *Distribuição de cátions determinado por espectroscopia Mössbauer e momento magnético calculado pelo modelo de Néel.*

Temperatura (°C)	Distribuição de cátions	Momento magnético(μ_B)
25	$(Co_{0,24}^{2+}Fe_{0,76}^{3+})_A[Co_{0,76}^{2+}Fe_{1,24}^{3+}]_B$	4,38
120	$(Co_{0,23}^{2+}Fe_{0,77}^{3+})_A[Co_{0,77}^{2+}Fe_{1,23}^{3+}]_B$	4,35
300	$(Co_{0,25}^{2+}Fe_{0,75}^{3+})_A[Co_{0,75}^{2+}Fe_{1,25}^{3+}]_B$	4,40
500	$(Co_{0,24}^{2+}Fe_{0,76}^{3+})_A[Co_{0,76}^{2+}Fe_{1,24}^{3+}]_B$	4,40
700	$(Co_{0,10}^{2+}Fe_{0,90}^{3+})_A[Co_{0,90}^{2+}Fe_{1,10}^{3+}]_B$	4,04
900	$(Co_{0,12}^{2+}Fe_{0,88}^{3+})_A[Co_{0,88}^{2+}Fe_{1,12}^{3+}]_B$	3,78

5.2 Estudo do efeito da velocidade de agitação da qualidade cristalina e na distribuição de cátions em nanopartículas de $CoFe_2O_4$

Tinha-se como principal objetivo desta seção reproduzir os resultados de Moraes et. al [10], no qual foi estudado o efeito da velocidade da agitação, no processo de síntese, no controle do diâmetro médio de nanopartículas de $CoFe_2O_4$. Nesse trabalho foi verificado que quanto maior a velocidade de agitação menor o tamanho da nanopartículas. Contudo, não foi verificado uma relação coerente entre a velocidade de agitação e o diâmetro médio das nanopartículas sintetizadas. O motivo para isso ainda nos é desconhecido. Entretanto, deste estudo surgiram outros resultados interessantes.

A Figura 5.7 mostra os padrões de DRX das amostras de ferritas de cobalto sintetizadas com cinco diferentes velocidades de agitação: 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000 rpm (RPM1-RPM6). Note que as amostras sintetizadas a 4000 e 6000 rpm apresentam picos extras localizados em 27,3, 31,7, 45,5 e 66,3 graus característicos do NaCl. A presença do cloreto de sódio nestas amostras provavelmente é devido ao número insuficiente de ciclos de lavagens necessárias para eliminar o excesso de impurezas.

A Tabela 5.2 mostra os valores obtidos para os parâmetros de rede e diâmetros médios das amostras RPM1-RPM6. Pode-se verificar que, com exceção da amostra RPM6, a variação da velocidade de agitação na síntese no intervalo estudado, aparentemente não influenciou de forma significativa os diâmetros das nanopartículas.

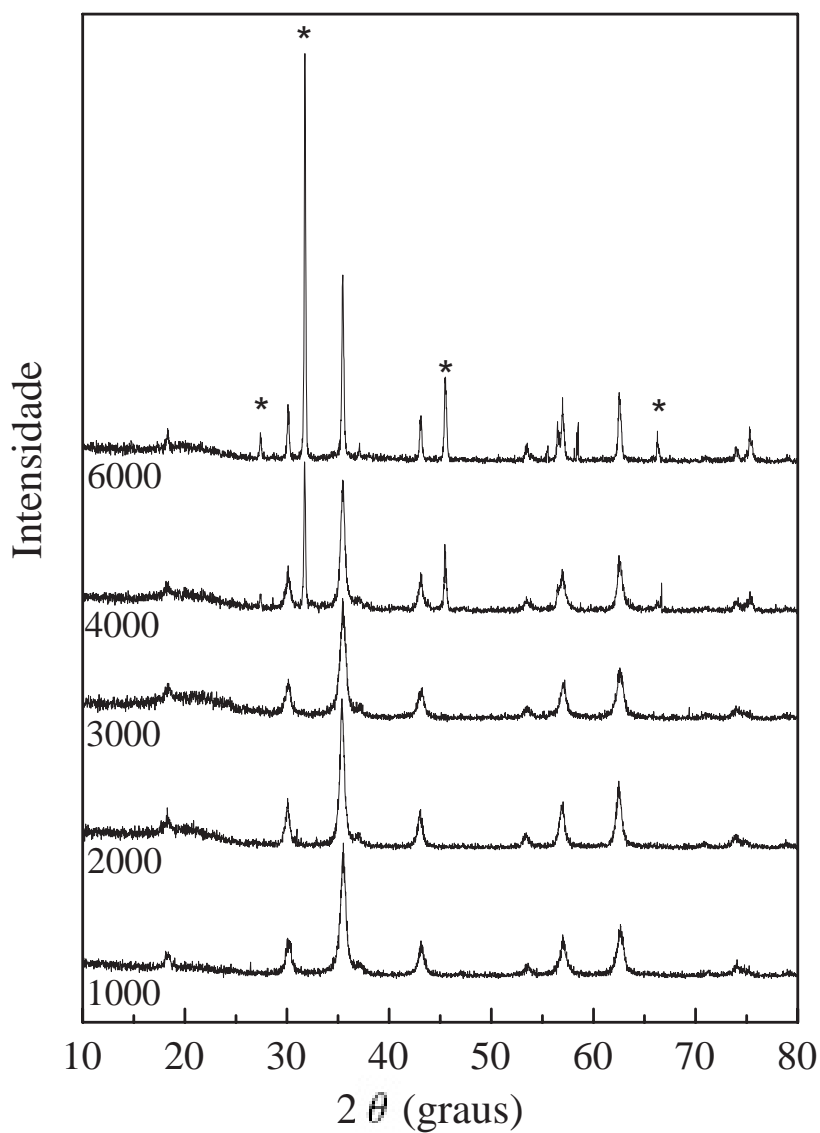


Figura 5.7: Difração de raios-X para a amostra de CoFe_2O_4 sintetizada para cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm.

Verifica-se que a amostra sintetizada a 6000 rpm apresentou um diâmetro muito superior quando comparada com as demais. É importante ressaltar que o resultado aqui obtido não concorda com o trabalho de Morais *et. al.* [10], sendo que nesse trabalho observou-se um crescimento dos diâmetros médios das nanopartículas com o decréscimo da velocidade de agitação.

Note também que todos os parâmetros de rede apresentaram valores próximos aos encontrados para a ferrita de cobalto *bulk* ($a_0 = 8,396\text{\AA}$), exceto para a amostra sintetizada à 1000 rpm que apresentou valor inferior.

Tabela 5.2: *Parâmetro de rede $a_o(\text{\AA})$ e Diâmetro das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com diferentes velocidades de agitação.*

Amostras	$a_o(\text{\AA})$	Diâmetro (nm)
RPM1	8,375	15,4
RPM2	8,407	17,3
RPM3	8,394	13,9
RPM4	8,394	17,3
RPM6	8,389	34,7

Os espectros Raman obtidos na região dos modos vibracionais Raman das nanopartículas de ferrita de cobalto ($200 - 800 \text{ cm}^{-1}$), das amostras RPM1-RPM6 podem ser observados na Figura 5.8. No topo dessa figura é mostrado o espectro da amostras RPM2 ajustado com curvas lorentzianas e, com exceção dessa amostra, é

observado um contínuo aumento da intensidade Raman com o aumento da velocidade de agitação.

A fim de comparar os espectros Raman das diferentes amostras, o procedimento de ajuste com curvas lorentzianas, adotado para a amostra RPM2, foi estendido para todos os espectros da Figura 5.8. Como discutido na seção 3.2.1 o modo em 695 cm^{-1} é caracterizado pelas ligações dos íons metálicos Co e Fe com os oxigênios dispostos na configuração tetraédrica e com simetria A_{1g} , enquanto o modo em 480 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações dos íons metálicos ligados ao oxigênio dispostos na configuração octaédrica e com simetria T_{2g} . Desta forma, ao analisar estes dois modos vibracionais pode-se obter informações acerca dos sítios tetraédricos e octaédricos.

A Figura 5.9 mostra as variações das frequências vibracionais dos modos A_{1g} e T_{2g} como função da velocidade de agitação. É observado que com o aumento da velocidade de agitação há um decréscimo (aumento) da energia vibracional do modo $A_{1g}(T_{2g})$. Esses comportamentos podem ser mais bem entendidos em conjunto com os dados referentes à espectroscopia Mössbauer, os quais serão apresentados a seguir.

A Figura 5.10 mostra os espectros Mössbauer típicos das amostras investigadas (RPM1-RPM6), à temperatura de 77K. Assim, como nas amostras tratadas termicamente, os espectros foram ajustados com dois sextetos bem definidos correspondendo à presença de Fe nos sítios A e B da estrutura espinélio cúbica.

O primeiro sexteto foi atribuído aos íons de Fe localizados no sítio tetraédrico enquanto o segundo foi atribuído aos íons de Fe que ocupam os sítios octaédricos e não foi observada a presença de uma segunda fase.

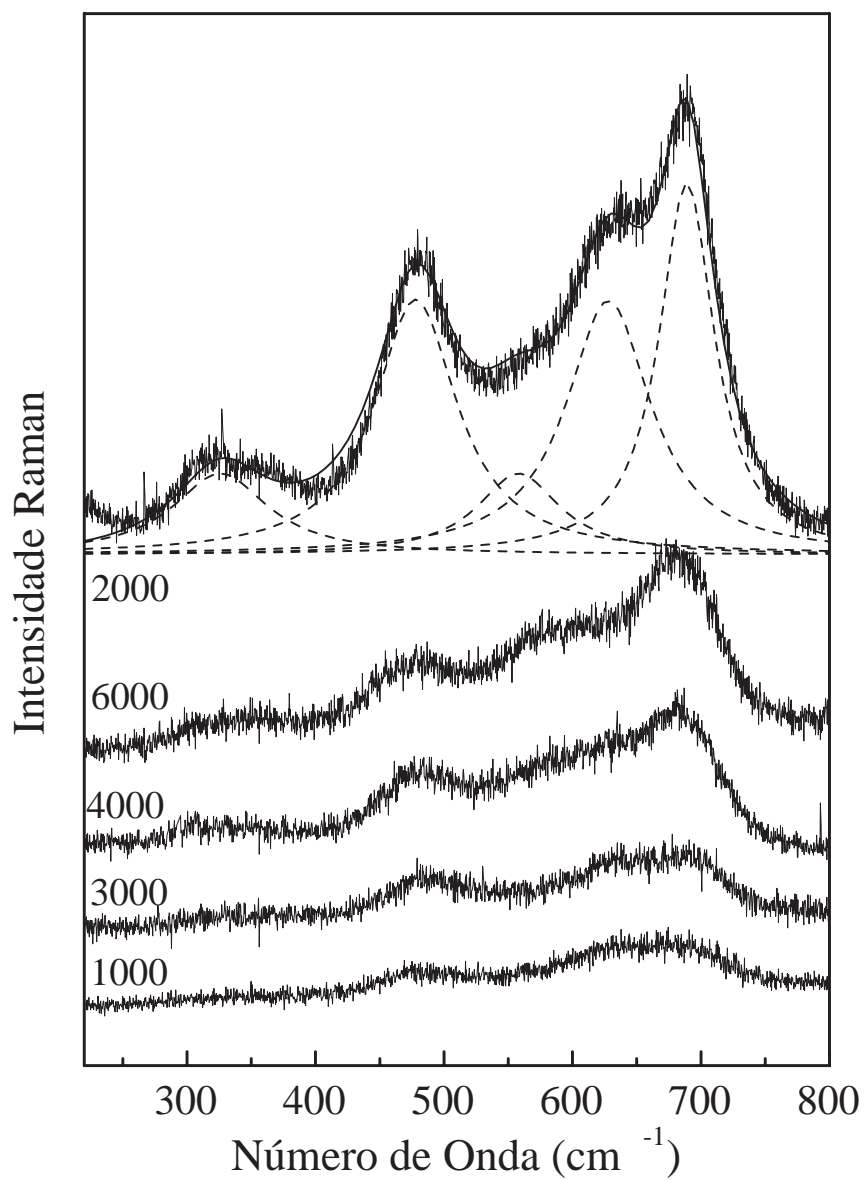


Figura 5.8: *Espectros Raman das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas para as cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm.*

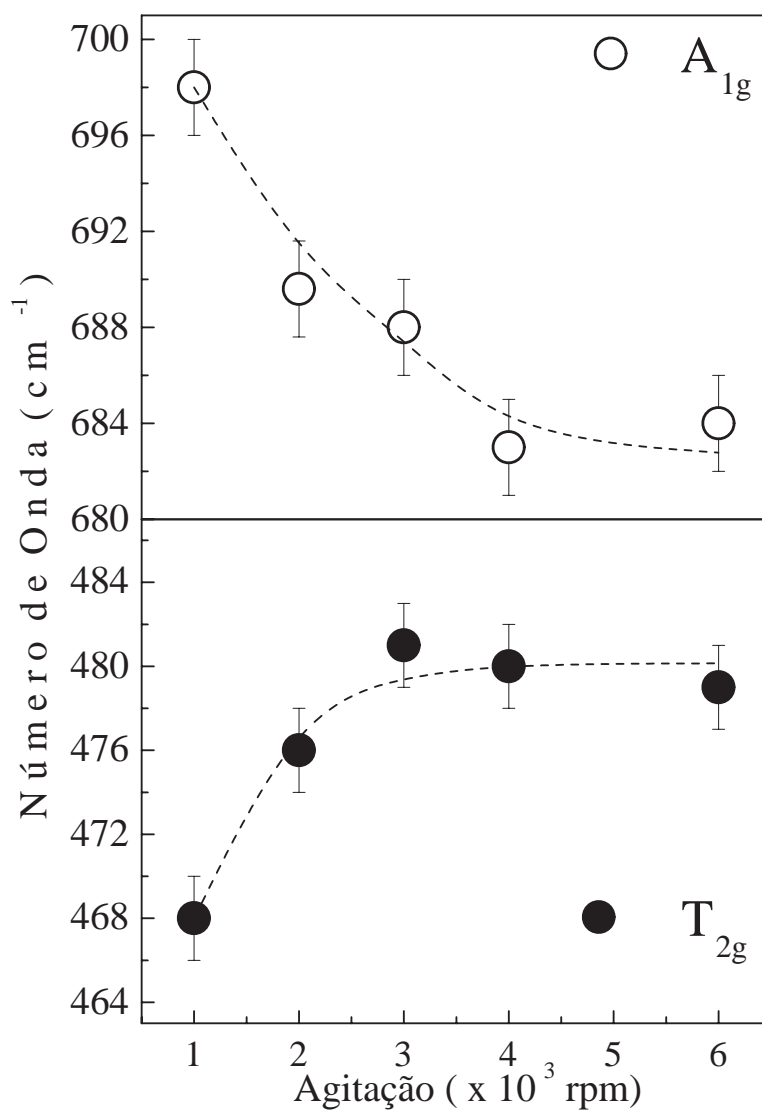


Figura 5.9: Energia dos modos vibracionais A_{1g} e E_g das amostras de $CoFe_2O_4$ sintetizadas para cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm.

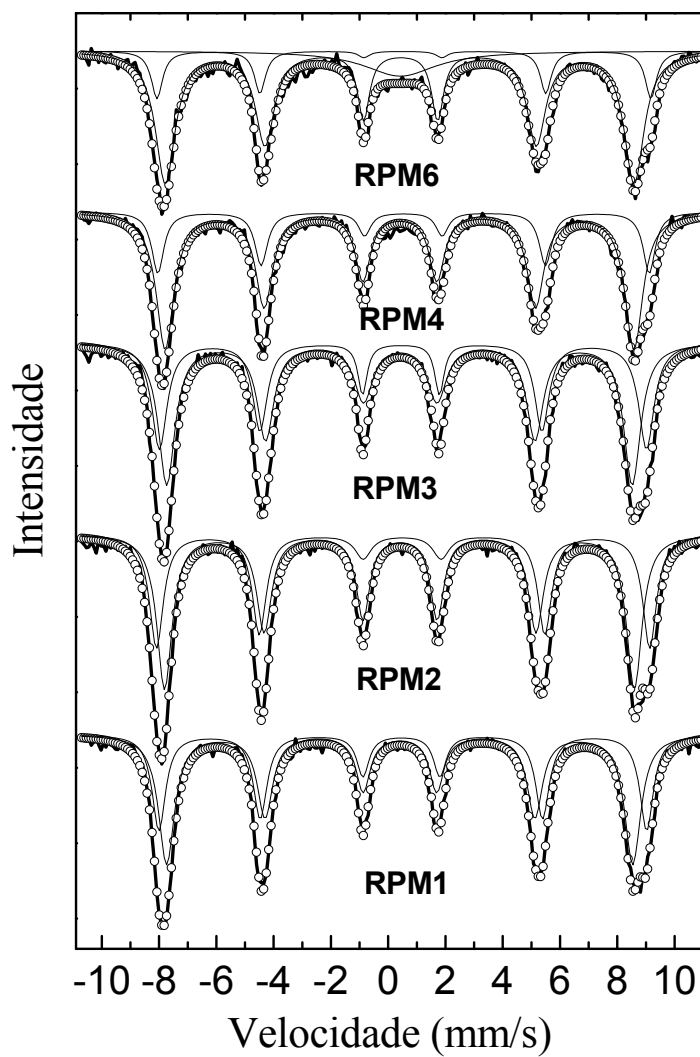


Figura 5.10: *Espectros Mössbauer das amostras sintetizadas para as cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm.*

Levando-se em conta os dados obtidos pelos ajustes dos espectros Mössbauer foi possível obter os valores para a população relativa do ferro nos sítio tetraédrico e octaédricos, deslocamento isométrico (IS), o campo hiperfino (HF), e desdobramento de quadrupolo, Figuras 5.11 (a), (b), (c) e (d) respectivamente. Com base nos dados da distribuição de cátions, em seus respectivos sítios (A e B), foi possível determinar a quantidades de ferro e cobalto associadas às duas sub-redes da estrutura cristalina da ferrita de cobalto. Estes dados estão graficados nas Figuras 5.11 (e) e (f) e na Tabela 5.3, juntamente com os valores calculado para o momento magnético por célula unitária.

Verifica-se da Figura 5.11 (a), que com o aumento da velocidade de agitação há um decréscimo da população relativa de ferro no sítio A e um conseqüente aumento do sítio B. Esse fato, juntamente com os dados da Figura 5.11 (e) e (f), evidenciam a troca dos íons de Fe^{3+} por Co^{2+} no sítio tetraédrico, sugerindo que para baixas velocidades de agitação as amostras têm estrutura cristalina próxima da espinélio inversa (como esperado) e que tende para espinélio direta com o aumento da agitação. Note ainda, que a Figura 5.11 (b) mostra uma tendência de aumento do valor de IS para o sítio A, enquanto que para o sítio B mantém-se aproximadamente constante.

Comportamento semelhante é observado para o campo hiperfino (Figura 5.11 (c)). Os dados da Figura 5.11 (d), apesar de não serem conclusivos, devido ao grande barra erro, evidenciam que o valor de QS para os sítios A e B também são influenciados pela redistribuição iônica. Uma vez que o valor de QS é uma medida da simetria dos sítios ($QS = 0$ para simetria cúbica), a tendência de queda de QS para o sítio A, e de crescimento negativo para o sítio B sugerem que enquanto sítio A se deforma em um sentido o sítio B deforma-se em sentido oposto.

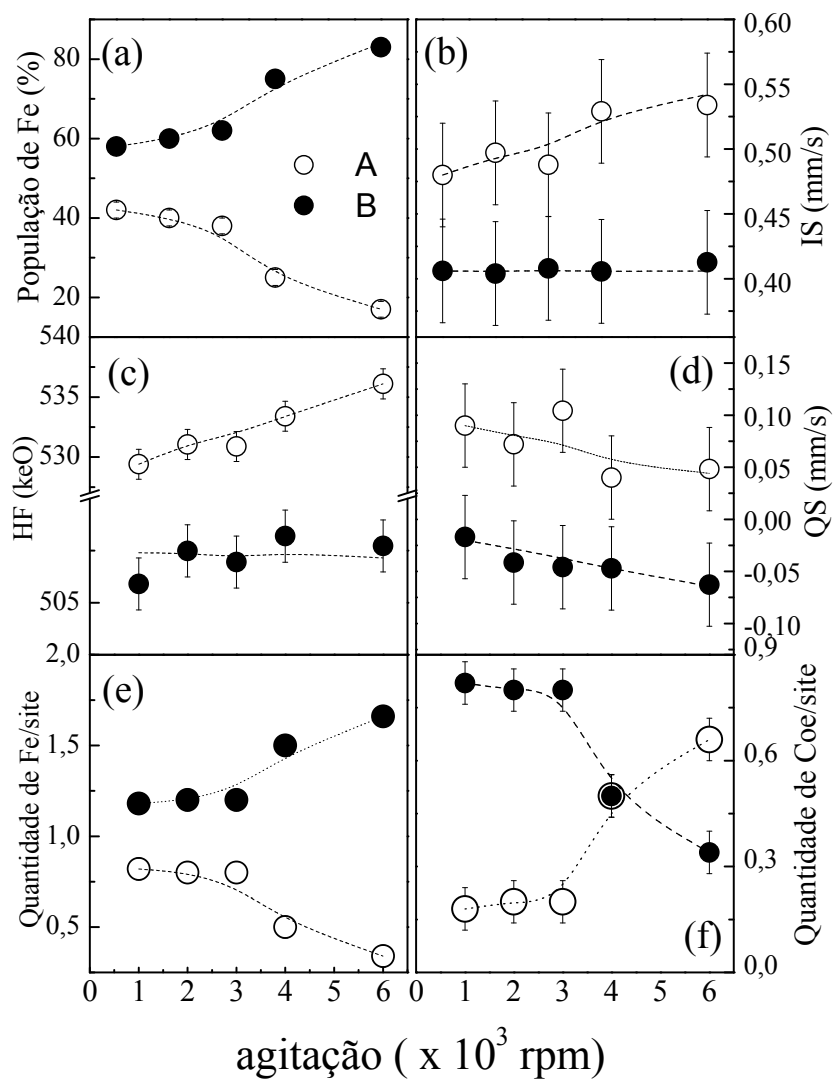


Figura 5.11: Dados referentes à estrutura hiperfina das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas para as cinco diferentes velocidade de agitação 1000, 2000, 3000, 4000 e 6000rpm.

Tabela 5.3: *Distribuição de cátions determinado por espectroscopia Mössbauer e momento magnético calculado pelo modelo de Neel.*

Amostra	Distribuição de cátions	Momento magnético(μ_B)
RPM1	$(Co_{0,18}^{2+}Fe_{0,82}^{3+})_A[Co_{0,82}^{2+}Fe_{1,18}^{3+}]_B$	4,23
RPM2	$(Co_{0,20}^{2+}Fe_{0,80}^{3+})_A[Co_{0,80}^{2+}Fe_{1,20}^{3+}]_B$	4,28
RPM3	$(Co_{0,20}^{2+}Fe_{0,80}^{3+})_A[Co_{0,80}^{2+}Fe_{1,20}^{3+}]_B$	4,28
RPM4	$(Co_{0,50}^{2+}Fe_{0,50}^{3+})_A[Co_{0,50}^{2+}Fe_{1,5}^{3+}]_B$	5,00
RPM6	$(Co_{0,66}^{2+}Fe_{0,34}^{3+})_A[Co_{0,34}^{2+}Fe_{1,66}^{3+}]_B$	5,38

Os comportamentos observados nas Figuras 5.11 (b), (c), (d) podem ser explicados levando-se em conta a troca iônica descrita acima. O padrão hiperfino para os sítios A e B são determinados pelas interações de coordenação entre os íons metálicos via oxigênio. Assim, a mudança da vizinhança em torno dos cátions de Fe^{3+} (A), devida à presença do Co^{2+} (A), provoca uma diminuição na densidade eletrônica média dos íons de ferro no sítio tetraédrico que, por sua vez, aumenta o deslocamento isomérico deste sítio. Um comportamento inverso seria esperado para o sítio B, pois com a ida dos íons de Co^{2+} para o sítio A, Fe^{3+} desloca-se para o sítio B, aumentando assim sua densidade eletrônica, e conseqüentemente uma diminuição do IS seria esperada. Entretanto, este fato não foi observado. Uma possível explicação para este comportamento é que esse efeito pode estar associada a maior quantidade de oxigênios ligados ao átomos de ferro no sítio B do que no A (FeO_4 (A) e FeO_6 (B)).

Para interpretar os espectros Mössbauer é importante considerar as diferentes interações de supertroca existente nas nanopartículas de ferrita de cobalto. A interação $Fe^{3+}(A) - O - Fe^{3+}(B)$, também denominada interação J_{AB} , é mais forte do que as interações J_{AA} e J_{BB} (interações entre íons de Fe via íons de oxigênio no mesmo sítio), outras possíveis interações são mais fracas ainda [36], salienta-se ainda, que a interação de supertroca Fe-O-Co não é tão forte quanto a interação Fe-O-Fe.

O aumento do campo hiperfino para o sítio A pode ser melhor entendido seguindo o modelo de Sawatzky *et al* [36], [48] o qual leva em conta as diferentes distribuições iônicas na primeira vizinhança dos íons de Fe, ver seção 3.3.1. Por exemplo, os íons de Fe do sítio B estão cercados por seis íons de oxigênio, que por sua vez estão ligados a íons metálicos dos sítios A. Já os íons de Fe dos sítios A estão cercado por 12 íons metálicos do sítio B, como seus vizinhos mais próximos. Assim, o aumento da população de Fe em B implica em um aumento do número de Fe em A, como vizinhos mais próximos. Uma vez que a intensidade do campo hiperfino é diretamente proporcional às interações de supertroca é natural que este aumente com o aumento do número de ligações Fe(A)-O-Fe(B). Seria esperado que o campo hiperfino para o sítio B diminuído, admitindo esse raciocínio, contudo observou-se uma constância dessa grandeza a qual ainda não está bem entendida.

A saída de íons de Co dos sítios octaédricos em direção aos sítios tetraédricos também explica os comportamentos dos modos vibracionais Raman mostrados na Figura 5.9. Como o modo A_{1g} está relacionado às vibrações dos átomos presentes nos sítios tetraédricos e o modo T_{2g} nos sítios octaédricos, o aumento da energia do primeiro, associado ao decréscimo da energia do segundo, pode ser explicado levando-se em conta as diferentes massas e raios iônicos dos átomos de ferro e cobalto. Uma vez que o raios iônicos dos Co^{2+} (0.72 Å (A) e 0.79 Å(B)) são maiores que os dos Fe^{3+} (0.63 Å(A) e 0.78 Å(B)) [51], o comprimento da ligação Me-O cresce no sítio

A e diminui no sítio B fazendo com que a frequência de vibração decresça para o modo A_{1g} e aumente para E_g , como também observado por Rajeev *et al.* [52].

5.3 Estudo do efeito da variação do método de síntese na qualidade cristalina de nanopartículas de $CoFe_2O_4$

Como discutido anteriormente, não se obteve sucesso no controle do tamanho das nanopartículas por meio da variação da velocidade de agitação. Assim, ainda com este propósito, cinco outros parâmetros do processo da síntese foram investigados. São eles: força iônica, concentração do NaOH usada na coprecipitação das nanopartículas, temperatura de coprecipitação, tempo de digestão e taxa com que o NaOH foi introduzido na solução.

A metodologia aqui utilizada foi sintetizar novos conjuntos de amostras onde em cada um dos parâmetros de síntese, acima citados, foram variados. Encontrase no Capítulo 4 os detalhes das sínteses de cada um dos conjuntos das amostras investigados.

No estudo da variação da força iônica, foram sintetizadas quatro diferentes amostras. Para isso, as quantidades de sais metálicos foram fixadas e, posteriormente, diluída em 50, 100, 150 e 200ml de água destilada e deionizada. Estas amostras foram denominadas C05, C10, C15 e C20, respectivamente. No conjunto de amostras onde a quantidade de base foi variada, foram sintetizadas quatro amostras, nas quais foram utilizados 16, 19, 22 e 27g de NaOH em 100mL de H_2O . Essas amostras foram denominadas B1, B2, B3 e B4. As amostras onde o parâmetro de síntese variado foi a temperatura de co-precipitação ($T = 50, 70$ e $95^\circ C$) foram denominadas T50, T70 e T95. Já as amostras onde foi variado o tempo de digestão ($t = 10, 30$ e 50 minutos) foram denominadas t10, t30 e t50 e, finalmente, as amostras sintetizadas introduzindo o NaOH com e sem gotejamento foram denominadas CG05 e SG05 (500 rpm) e CG20 e SG20 (2000 rpm), respectivamente.

Devido ao fim da vida útil da fonte de ^{57}Co , usada nas medidas de espectroscopia Mössbauer, não foi possível estender a utilização dessa técnica na análise dos

novos conjuntos de amostras. Assim, este estudo ficou restrito aos dados de DRX e espectroscopia Raman.

Os espectros de DRX dos cinco conjuntos de amostras, aqui investigados, com exceção da amostras B1, revelaram que todas as amostras têm estrutura espinélio cúbica, de acordo com o esperado. O espectro de DRX da amostra B1 não apresentou padrões de difração, indicando que nanopartículas cristalinas de ferrita de cobalto não foram formadas. Adotando os mesmo procedimento utilizado na caracterização das amostras estudadas nas seções 5.1 e 5.2 foi possível determinar os diâmetros e os parâmetros de redes das amostras estudadas. Esses dados estão apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Como pode ser visto nas Tabelas 5.4 e 5.5, a variação da força iônica praticamente não influenciou no diâmetro médio das nanopartículas. No entanto, verifica-se que as amostras sintetizadas com as maiores diluições apresentam parâmetros de rede próximos ao valor encontrado para amostras *bulk*, enquanto às sintetizadas com menores diluições apresentaram parâmetros de rede inferiores. Já os espectros de DRX das amostras preparadas com diferentes concentrações de base não revelaram modificações no parâmetro de rede, sendo que, todas as amostras, nesse conjunto, apresentaram valores próximos ao valor do *bulk*. Entretanto, a amostra sintetizada com a concentração de base em 22g de NaOH em 100ml de H_2O foi a que apresentou o menor diâmetro de todas as nanopartículas sintetizadas nesse trabalho. Este resultado está de acordo com o observado por Chinnasamy et al [14] ao estudar o efeito da concentração de NaOH no tamanho das nanopartículas de $CoFe_2O_4$. Neste trabalho observou-se que quando a concentração da base era menor do que o calculado estequiometricamente a reação não se completava e uma fase FeOOH era detectada por DRX, de acordo com o observado para a amostra B1. Quando a concentração do NaOH estava acima do valor calculado estequiometricamente, obtinha-se partículas com morfologia cúbica bem definida. Contudo, verificou-se, também, que concen-

trações muito acima do estequiométrico não propicia a formação de nanopartículas com diâmetro inferior a 70 nm.

Tabela 5.4: *Parâmetro de rede a_0 (Å) e Diâmetro (nm) das amostras das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ crescidas com diferentes concentrações de íons metálicos*

Amostras	a_0 (Å)	Diâmetro (nm)
Concentração dos íons		
C05	8,360	15,2
C10	8,339	13,0
C15	8,392	14,1
C20	8,395	14,6
Concentração de base		
B1	–	–
B2	8,388	13,9
B3	8,410	9,6
B4	8,395	11,4

Tabela 5.5: *Parâmetro de rede $a_0(\text{Å})$ e Diâmetro (nm) das amostras das nanopartículas de CoFe_2O_4 crescidas com diferentes concentrações de íons metálicos*

Amostras	a_0 (Å)	Diâmetro (nm)
Temperatura de co-precipitação		
T50	8,395	12,6
T70	8,395	14,0
T95	8,395	13,7
Tempo de digestão		
t10	8.395	11,8
t30	8,395	11,4
t50	8,395	11,6
Taxa de Adição da Base		
SG05	8,401	13,7
CG05	8,373	26,0
SG20	8,395	11,4
CG20	8,376	19,4

No estudo da variação da temperatura de co-precipitação e tempo de digestão, verificou-se que nenhuma dessas variações, dentro do limite estudado, exerceu qualquer influência no parâmetro de rede ou no tamanho das nanopartículas.

O resultado obtido no estudo do tempo de digestão está de acordo com o trabalho de Gnanaprakash et al [15]. De acordo com esse trabalho o tamanho das nanopartículas são praticamente constante para tempos de digestão superiores a 10 minutos.

Os resultados referentes às amostras sintetizadas com e sem gotejamento do NaOH mostraram-se mais promissores. Neste conjunto de amostras, foi verificado que as nanopartículas crescidas com gotejamento do NaOH apresentaram diâmetros médios muito superiores às crescidas sem gotejamento, e que as amostras crescidas com 500 rpm são maiores que as crescidas a 2000 rpm. Este último resultado concorda com o trabalho de Morais *et al* [10], mas está em desacordo com o observado na série de amostras estudadas na seção 5.2. Além do mais, também foi verificado que as nanopartículas sintetizadas com velocidade de agitação de 500 rpm apresentaram parâmetros de rede superiores (próxima ao do *bulk*) aos encontrados para as amostras sintetizadas a 2000 rpm.

Assim como nas seções anteriores foram obtidos espectros Raman de todas as amostras aqui investigadas e para serem analisados todos os espectros foram ajustados com cinco curvas lorentzianas. A Figura 5.12 mostra os espectros Raman das amostras C05, C10, C15 e C20, enquanto que na Figura 5.13 são apresentados os espectros Raman das amostras CG05, CG20, SG05 e SG20. Para não ficar tedioso os espectros Raman das outras amostras não serão apresentados. Como pode ser observado na Figura 5.12, os espectros das amostras C05, C10, C15 e C20 são muito semelhantes entre si, diferindo apenas na resolução do modo A_{1g} . Entretanto, os espectros das amostras CG05, SG05 e CG20, SG20, Figura 5.13, apresentam características bem distintas. Observe que as amostras crescidas sobre gotejamento

apresentam espectros com intensidade muito superior às crescidas sem gotejamento. Verifica-se ainda que a energia vibracional do modo A_{1g} das amostras sintetizadas a 500 rpm não sofreram alterações apreciáveis, diferentemente da energia do modo A_{1g} para as amostras sintetizadas a 2000 rpm. Nesta última caso, a frequência do modo A_{1g} da amostra SG20 foi de 686 cm^{-1} , com largura a meia altura de 76 cm^{-1} , enquanto a da amostra CG20 foi de 693 cm^{-1} e largura a meia altura de 60 cm^{-1} . Estes resultados podem ser explicados levando-se em conta o crescimento das nanopartículas quando o NaOH é adicionado por gotejamento.

A frequência vibracional, assim como, a largura a meia altura do modo A_{1g} , obtidos a partir dos ajustes lorentzianos das demais amostras são mostrado na Figura 5.14. Observe que a energia do modo A_{1g} praticamente não é influenciada pela variação de nenhum dos parâmetros estudados. Exceção feita à frequência do modo vibracional A_{1g} da amostra B1 (ver Figura 5.14 (c)). Lembrando que essa amostra não apresentou padrões de difração nos espectros de DRX.

Uma vez que a largura a meia altura do pico Raman fornece informações quanto a cristalinidade das amostras, de modo que, quanto menor este valor melhor a qualidade cristalina, verifica-se que o do tempo de digestão, no intervalo estudado, não afeta a qualidade cristalina das amostras (ver Figura 5.14 (h)). Por outro lado, constata-se que quanto mais concentrado os íons metálicos e quanto maior a temperatura de síntese melhor a cristalinidade das amostras (ver Figuras 5.14 (b) e (f)). Os dados da Figura 5.14(d) sugerem que quantidade de base (NaOH) ideal para a síntese da melhor partícula está entre os valores intermediários aos aqui investigados, 19 e 22g de NaOH em em 100ml de H_2O . Esse resultado também foi observado por Ruth [32] em seu trabalho de doutorado, visto que, para essa quantidade de base a amostra de ferrita de cobalto apresentou melhor cristalinidade.

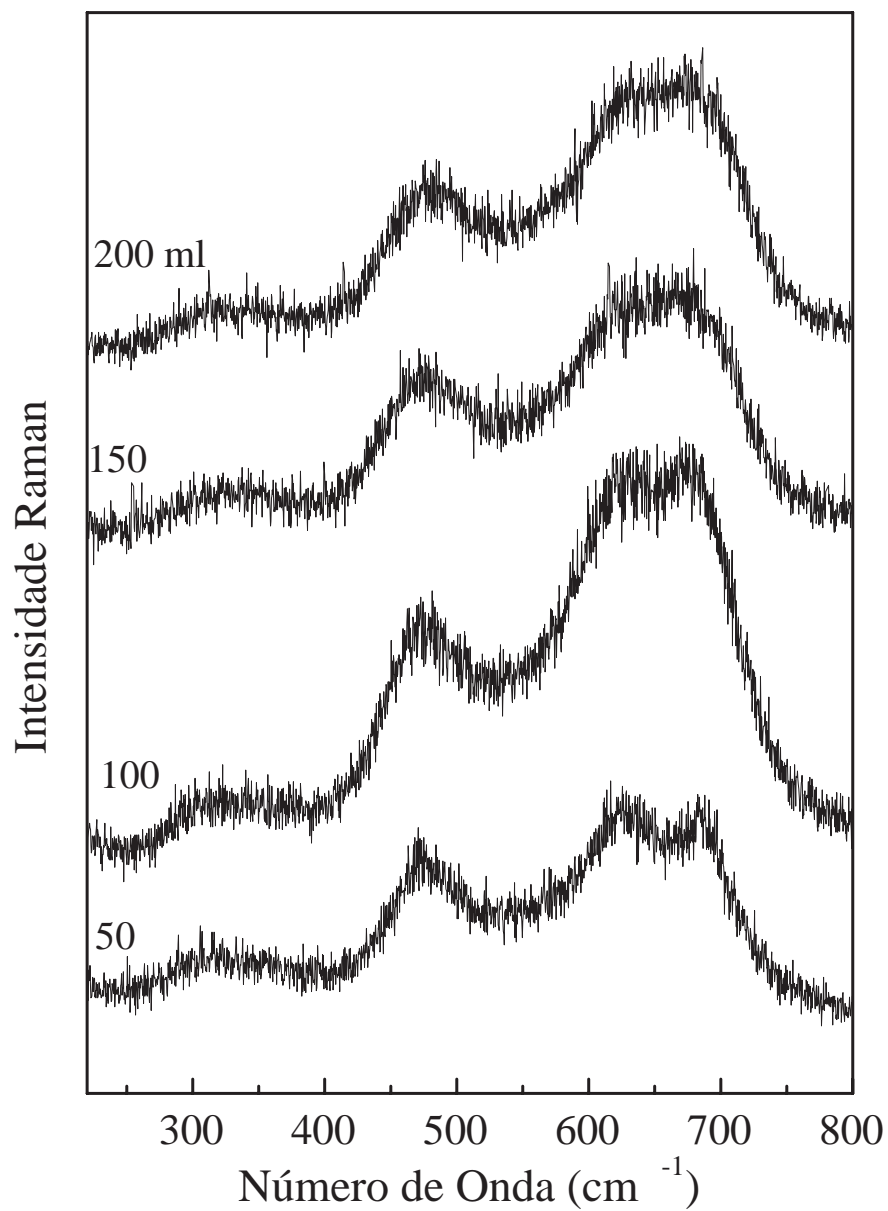


Figura 5.12: *Espectros Raman para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas por diferentes concentração dos íons metálicos.*

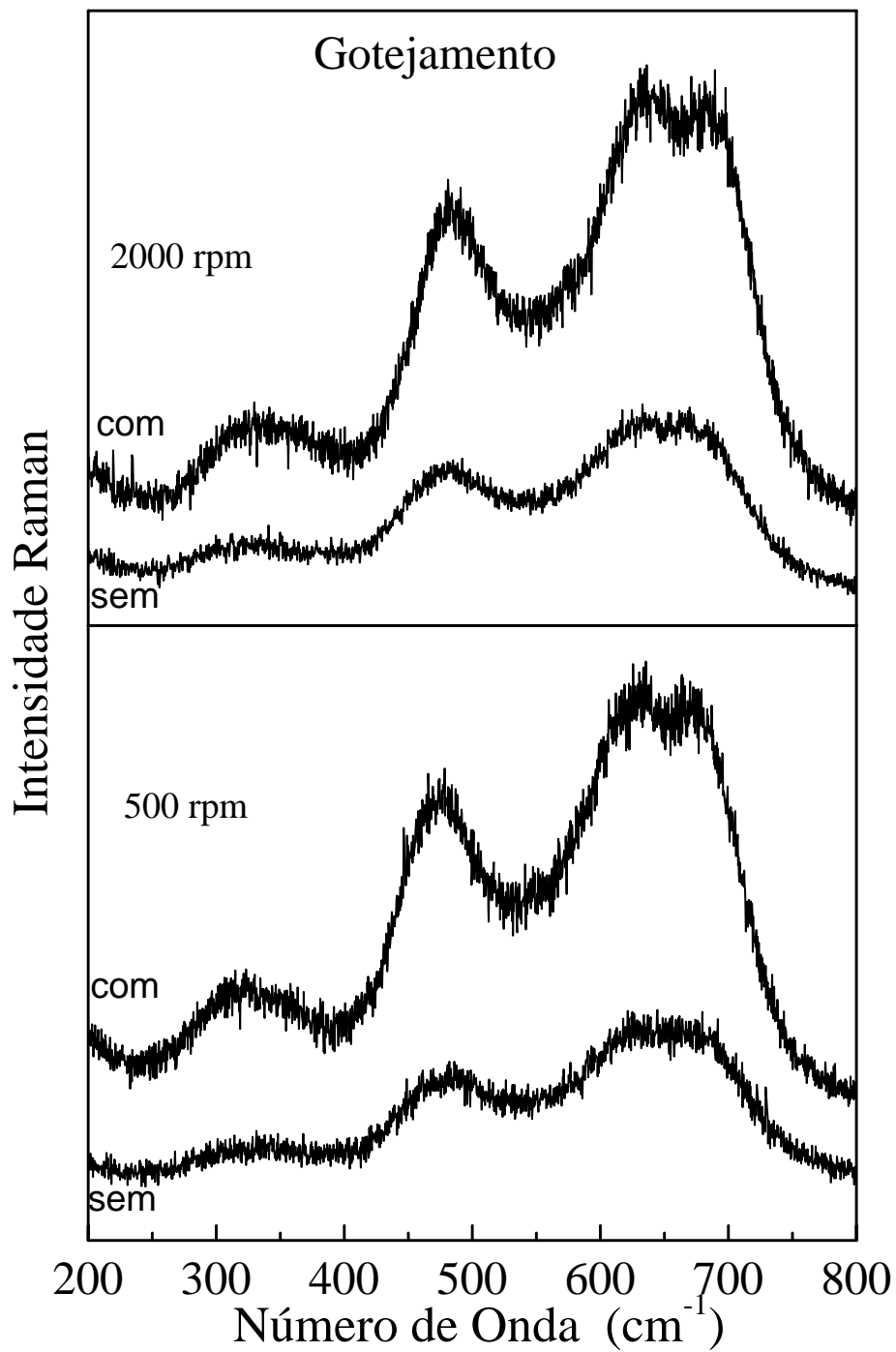


Figura 5.13: *Espectros Raman para as amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas por diferente razão de introdução de NaOH.*

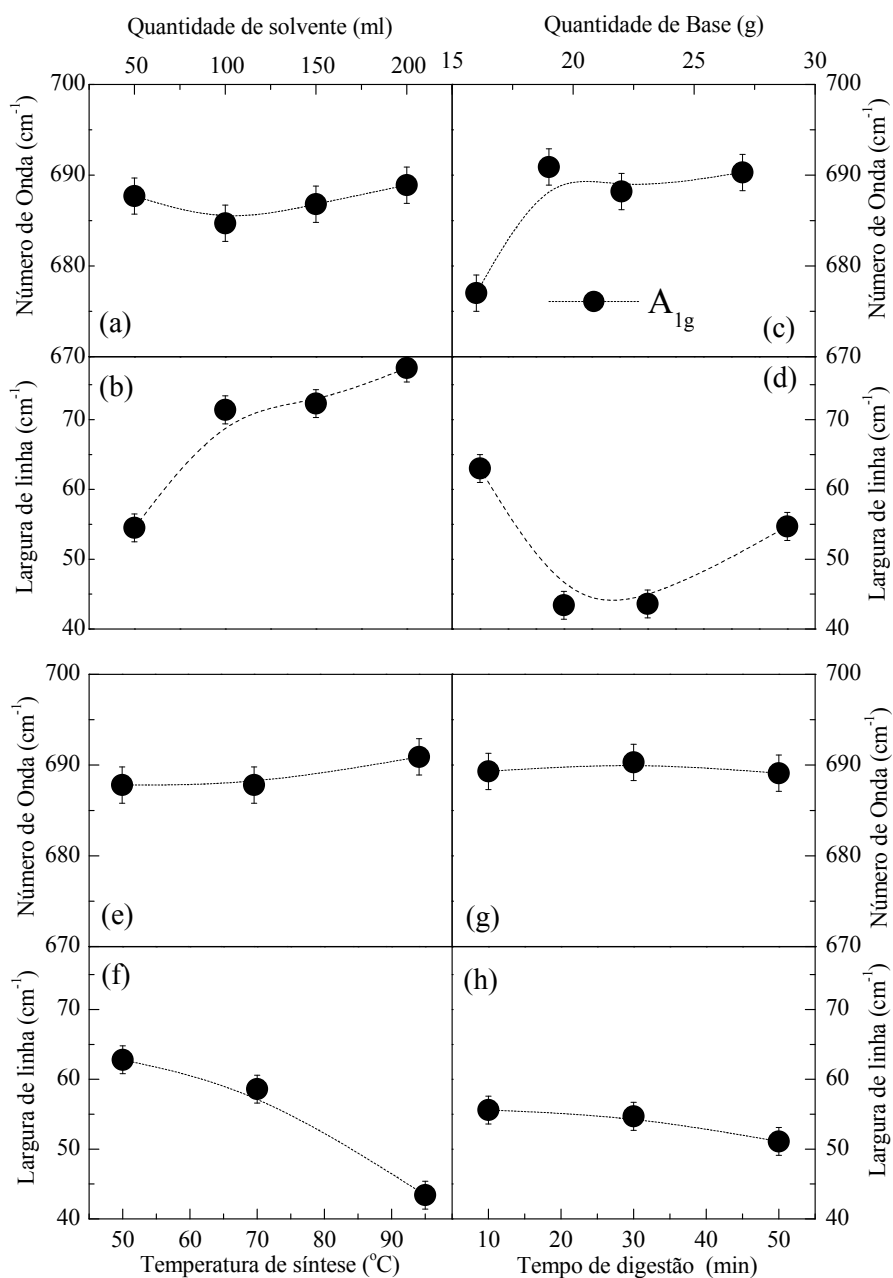


Figura 5.14: Características do modo Raman A_{1g} para as amostras de $CoFe_2O_4$ sintetizadas por diferentes parâmetros, sendo que no gráfico (a) as diluições referem-se às quantidades de 12g de $CoCl_2$ e 27g de $FeCl_3$ em 100ml de H_2O . No gráfico (c) as quantidades de NaOH, estudadas nesse conjunto de amostras, foram todas dissolvidas em 100mL de água.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, as espectroscopias Mössbauer, Raman e de DRX foram utilizadas para investigar o efeito da variação de diferentes parâmetros do processo de síntese nas propriedades estruturais e na distribuição de cátions em nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas por coprecipitação química. Os parâmetros estudados foram: (a) velocidade de agitação da solução, (b) força iônica, (c) concentração do NaOH usada na coprecipitação, (d) temperatura de coprecipitação, (e) tempo de digestão e (f) taxa de introdução do NaOH.

Para facilitar a análise dos dados e verificar que tipo de assinatura a melhora na qualidade cristalina se faz presente nos dados experimentais foi escolhida uma amostra, a qual foi tratada termicamente no intervalo de temperatura de 25 a 900°C. Com efeito, verificou-se que amostras bem cristalizadas apresentam difratogramas mais intensos e com parâmetros de rede tendendo ao valor encontrado para amostras *bulk*. Também foi verificado um contínuo aumento do diâmetro médio das nanopartículas com o aumento da temperatura de recozimento. Os espectros Raman da amostra tratada termicamente evidenciaram que a intensidade Raman, assim como, a energia vibracional do modo A_{1g} aumenta com a temperatura do tratamento térmico. Este comportamento associado com o estreitamento da largura a meia altura do modo A_{1g} revela o crescimento das nanopartículas e

uma melhora na qualidade cristalina. Os dados Mössbauer mostraram que o recozimento favorece a redistribuição dos íons, de modo que, para maiores temperaturas de recozimento, as amostras tendem a uma estrutura do tipo espinélio inversa. A melhora na qualidade cristalina também foi evidenciado na tendência do fator de quadrupolo se aproximar do valor zero. Contudo, foi verificado que a redistribuição iônica praticamente não contribui na variação da distribuição eletrônica dos íons de ferro presentes nos sítios A e B, não alterando, portanto, o campo hiperfino bem como o deslocamento isomérico.

No estudo do efeito da variação da velocidade de agitação nas propriedades físicas das nanopartículas de ferrita de cobalto verificou-se que este parâmetro não influenciou de forma coerente os diâmetros médios das nanopartículas. Em relação aos espectros Raman foi observado que com o aumento da velocidade de agitação há um decréscimo (aumento) da energia vibracional do modo A_{1g} (T_{2g}), este comportamento está relacionado com a troca de íons de Co do sítio B para o sítio A, visto que as modificações provocadas por essa redistribuição iônica alteram o comprimento das ligações metal-oxigênio nos respectivos sítios. Os dados de espectroscopia Mössbauer mostraram que com o aumento da velocidade de agitação houve uma redistribuição dos cátions nas nanopartículas de $CoFe_2O_4$, variando de uma estrutura espinélio mista para uma estrutura espinélio direta e esse fato explica o aumento observado do campo hiperfino do sítio tetraédrico.

Com relação aos outros parâmetros estudados, verificou-se que apenas a forma como o NaOH foi adicionado na solução influenciou de forma efetiva no diâmetro das nanopartículas de $CoFe_2O_4$. Desse modo, quando esse foi introduzido com gotejamento as nanopartículas apresentaram diâmetros médios superiores às crescidas sem gotejamento.

Contudo, a variação da força iônica revelou uma melhora na qualidade cristalina, quando tais íons encontraram-se mais concentrados na reação. Esse resul-

tado também foi observado para a maior temperatura estudada de coprecipitação. Outrossim, da variação da concentração do NaOH constatou-se uma quantidade otimizada do NaOH para a qual a amostra possui melhor cristalinidade 22g de NaOH em 100ml de H_2O .

Perspectivas de trabalhos futuros:

- Sintetizar novas amostras tomando combinações dos parâmetros estudados que apresentaram melhor resultado. Como exemplo, fixar a quantidade de 22g de NaOH em 100ml de H_2O e variar a temperatura de coprecipitação;
- Sintetizar novas amostras controlando a taxa de adição do NaOH com precisão usando uma bomba peristáltica;
- Estudar o efeito do tempo de digestão para variações temporais na ordem de segundos;
- Realizar medidas de espectroscopia Mössbauer utilizando maior número de canais de modo que seja obtido maior precisão nos dados referentes à estrutura hiperfina das amostras.

Referências Bibliográficas

- [1] João Paulo Sinnecker. Materias magnéticas doces e materias ferromagnéticos amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3):396–405, Setembro 2000.
- [2] Giuliano Augustus Pavan Ribeiro. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3):299–305, Setembro 2000.
- [3] B. Berkovski and V. Bashtovoy. *Magnetic fluids and applications Handbook*. New York, 1996.
- [4] A. Oliveira, C. Fierro, J.L.G. Valentini, A. Nobre, and P.S.S. Rangel. Non-toxic Fe-based catalyts for styrene synthesis - the effect of salt precursos and aluminum promoter on teh catalytic properties. *Catalysis Today*, 85(8):49–57, September 2003.
- [5] Yeong YI Kim, Don Kim, and Choong Sub Lee. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature controlled coprecipitacion method. *Physica B*, 337:42–51, 2003.
- [6] Grigorova M., H.J. Blythi, V. Blaskov, and V. Rusanov. Magnetic properties and mössbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183(163), 1998.

- [7] Tal Meron, Yuri Rosenberg, Yossi Lereah, and Gil Markovich. Synthesis and assembly of high-quality cobalt ferrite nanocrystals prepared by a modified sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 292(1):11–16, 2005.
- [8] V. P. M. S. Kurikka and G. Aharon. Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured CoFe_2O_4 particles. *Chemical Mater*, 10(11):3445–3450, 1998.
- [9] V. Pillai and D.O. Shah. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 163:243–248, 1996.
- [10] P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, R.B. Solva, L.P. and Azevedo, A.M.L. Silva, and E.C.D. Lima. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225:37–40, 2001.
- [11] K. Maaz, Arif Mumtaz, S. K. Hasanain, and Abdullah Ceylan. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 308:289–295, 2007.
- [12] Matthias Zeisberger, Silio Dutz, Robert Müller, Rudolf Hergt, Nina Matousevitch, and Helmut Bönnemann. Metallic cobalt nanoparticles for heating applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311:224–227, 2007.
- [13] C.N. Chinnasamy, B. Senoue, M. and Jeyadevan, Oscar Perales-Perez, K. Shinoda, and K. Tohji. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263:81–83, 2003.

- [14] Vinod Kumar, Anu Rana, M.S. Yadav, and R.P. Pant. Size-induced effect on nano-crystalline CoFe_2O_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(11):1729–1734, 2008.
- [15] G. Gnanaprakash, John Philip, T. Jayakumar, and Baldev Raj. Effect of digestion time and alkali addition rate on physics properties of magnetite nanoparticles. *Physical Chemical B*, 111:7978–7986, 2007.
- [16] Charles Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 2006.
- [17] A. Nussbaum. Comportamento eletrônico e magnético dos materiais. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 1973.
- [18] T. Yu, Z.X. Shen, and J. Shi. Cation migration and magnetic ordering in spinel CoFe_2O_4 powder: micro-raman scattering study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:613–618, 2002.
- [19] R. A. McCurrie. *Ferromagnetic Materials, Structure and Properties*. 1994.
- [20] Qing Song and John Zhang. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal American Chemical Society*, 126:6164–6168, 2004.
- [21] Richar T. Olsson, German Salazar-Alvarez, Mikael S. Hedenqvist, Ulf W. Gedde, Fredrik Lindberg, and Steve J. Savage. Controlled synthesis of near-stoichiometric cobalt ferrite nanoparticles. *Chemical Mater*, 17:5109–5118, 2005.
- [22] A. H. Morrish and K. Haneda. Magnetic structure of small NiFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*, 52(3):2496–2498, Mar 1981.

- [23] Sivanildo da Silva Borges and Mauro Korn. Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono. *Quimica Nova*, 25(4):558–562, 2002.
- [24] Antonio A.S. Alfaya and Lauro T. Kubota. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Quimica Nova*, 25(5):835–841, 2002.
- [25] Nagesh S. Kommareddi, Murthy Tata, Vijay T. John, Gary L. McPherson, and Micahel F. Herman. Synthesis of superparamagnetic polymer-ferrite composites using surfactant microstructure. *Chemical Mater*, 8:801–809, 1996.
- [26] N. Moumen, P. Villet, and M.P. Pileni. Controlled preparation cobalt ferrite magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 149:67–71, 1995.
- [27] A. T. Ngo, P. Bonville, and M. P. Pileni. Nanoparticles of CoFe_2O_4 : synthesis and superparamagnetic properties. *The European Physical Journal B*, 9:583–592, 1999.
- [28] Khalafala S. and Reimers G. Us patent 3764540.
- [29] René Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, Mag-17(2):1247–1248, Mar 1981.
- [30] F. Tourinho, R. Franch, R. Massart, and R. Perzynski. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. *Progr. Colloid Polym. Sci*, 79:128–134, 1989.
- [31] Nelson Dúran, Luiz Henrique Capparelli, and Paulo Cezar de Moraes. *Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo, 2006.

- [32] Ruth Luqueze Camila. *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia*. Tese de Doutorado, IPEN, 2006.
- [33] S. R. Janasi, M. Emura, F. J. G. Landgraf, and D. Rodrigues. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238:168–172, 2002.
- [34] Shi-Yong Zhao, Don Keun Lee, Chang Woo Kim, Hyun Gil Cha, Young Hwan Kim, and Young Soo Kang. Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 . 27(2):237–242, 2006.
- [35] R. Stuart Tobias. Raman spectra in inorganic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 44(1):2–8, Jan 1967.
- [36] G. A. Sawatzky, F. van der Woude, and A. H. Morrish. Cation distributions in octahedral and tetrahedral sites of the ferrimagnetic spinel CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*, 39(2):1204–1206, Feb 1968.
- [37] Z. Zhang, F. Zhou, and E.J. Lavernia. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 24A:1349–1355, June 2003.
- [38] Verble J. L. Temperature-dependent light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. *Physical Review B*, 9(12):5236–5248, Jun 1974.
- [39] W. B. White and B. A. DeAngelis. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochim. Acta A*, 23:985, 1967.

- [40] O.N. Shebanova and P. Lazor. Raman spectroscopy study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. *Solid State Chem*, 174, 2003.
- [41] P.R. Graves, C. Johnston, and J.J. Campaniello. Raman scattering in spinel structure ferrites. *Mat. Res. Bull.*, 23(11):1651–1660, 1988.
- [42] L.V. Gasparov, D.B. Tanner, D.B. Romero, H. Berger, Margaritondo, and L. Forró. Infrared and raman studies of the verwey transitions in magnetite. *Physical Review B*, 62:7939, 2000.
- [43] R. Gupta, A.K. Sood, P. Metcalf, and J.M. Honig. Raman study of stoichiometric and zn-doped Fe_2O_4 . *Physical Review B*, 65:104430, 2002.
- [44] M. Odziemkowski, J. Flis, and D.E. Irish. Raman spectral and electrochemical studies of surface film formation on iron and its alloys with carbon in $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ solution with reference to stress corrosion cracking. *Electrochimica Acta*, 39(14):2225–2236, 1994.
- [45] J. Kreisel, G. Lucazeau, and H. Vincent. Raman spectra and vibrational analysis of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 137:127–137, 1998.
- [46] Tiago França de Melo. Investigação por espectroscopia raman da estrutura cristalina de nanopartículas magnéticas. Dissertação de Mestrado, UnB, 2004.
- [47] R. N. Faria and L.F.C.P. Lima. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. São Paulo, 2005.
- [48] G.A. Sawatzky, F. Van der Woude, and A.H. Morrish. Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels. *Physical Review*, 187(2):747–757, nov 1969.

- [49] F. van der Woude and G. A. Sawatzky. Hyperfine magnetic fields at Fe^{57} nuclei in ferrimagnetic spinels. *Physical Review B*, 4(9):3159–3165, Nov 1971.
- [50] M. J. M. Pires. Espectroscopia mössbauer: Tópicos de física da matéria condensada I.
- [51] S. Krupica and P. Novak. *Oxide spinel ferromagnetic materials*. 1982.
- [52] Rajeev Gupta, A. K. Sood, P. Metcalf, and J. M. Honig. Raman study of stoichiometric and Zn-doped Fe_2O_4 . *Physical Review B*, 2002.