



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALEX SOARES DE BRITO



EFEITOS DA MOAGEM NO ESPINÉLIO CoFe_2O_4 :
ASPECTOS ESTRUTURAIS E MAGNÉTICOS

MARINGÁ

2018

ALEX SOARES DE BRITO

**EFEITOS DA MOAGEM NO ESPINÉLIO CoFe_2O_4 :
ASPECTOS ESTRUTURAIS E MAGNÉTICOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Coorientador: Prof. Dr. Reginaldo Barco

MARINGÁ

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Brito, Alex Soares de
B862e Efeitos da moagem no espinélio CoFe_2O_4 : aspectos estruturais e magnéticos / Alex Soares de Brito. -- Maringá, 2018.
89 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.
Coorientador: Prof. Dr. Reginaldo Barco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

1. Cristalito. 2. Espectroscopia Mössbauer. 3. Parâmetro de inversão. 4. Temperatura de Debye. I. Paesano Júnior, Andrea, orient. II. Barco, Reginaldo, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 530.41

Mariza Nogami
Bibliotecária CRB 9/1569

ALEX SOARES DE BRITO

**EFEITOS DA MOAGEM NO ESPINÉLIO CoFe_2O_4 :
ASPECTOS ESTRUTURAIS E MAGNÉTICOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Aprovado em: Maringá, 27 de março de 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Andrea Paesano Jr. (Orientador)
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Reginaldo Barco (Coorientador)
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Maurício Antonio Custódio de Melo
Universidade Estadual de Maringá

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado força e sabedoria para superar os momentos difíceis que enfrentei até chegar aqui.

Ao meu orientador, professor Dr. Andrea Paesano Jr., pela oportunidade concedida de fazer parte do Grupo de Materiais Especiais (MATESP) e pelo aprendizado que me proporcionou durante o decorrer do mestrado.

Ao meu coorientador, professor Dr. Reginaldo Barco, pelas valiosas discussões, sábios conselhos e pela imensa paciência com que transmitiu seu amplo e rico conhecimento.

À toda minha família, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida, especialmente, meus pais, Fatima e Milton, e irmãos, Camila e Adriano.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Especiais pela amizade e auxílio nas mais diversas situações.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para concretização deste trabalho.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Amostra em pó de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foi processada em um moinho planetário tendo como objetivo investigar os efeitos da redução do tamanho de cristalito em suas propriedades estruturais e magnéticas. A ferrita de cobalto foi obtida através do tratamento térmico à $800\text{ }^\circ\text{C}$, durante 12 horas, de uma amostra resultante da moagem, por 24 horas, de hematita (Fe_2O_3) com óxido de cobalto (II,III – Co_3O_4). Após a confirmação da formação de uma amostra contendo apenas a fase espinélio do CoFe_2O_4 , esta foi submetida a moagem com tempos variando entre 0 e 360 minutos. As amostras, com tempos de moagem distintos, foram caracterizadas utilizando as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Mössbauer. Os resultados da difração de raios-X indicam que o processo de moagem reduziu o tamanho de cristalito de 220 para 15 nm após 360 minutos de moagem, apesar dessa rotina, não foram identificados picos de difração distintos daqueles atribuídos à estrutura cúbica da fase CoFe_2O_4 . O grau de inversão das amostras com tempo de moagem de 0, 45 e 90 minutos foram estimados por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer, sendo encontrado, respectivamente, os seguintes valores: 0,94, 0,91 e 0,90. Esses valores indicam que a diminuição do tamanho de cristalito foi acompanhada pela migração de Fe^{3+} do sítio A para o sítio B. Foi obtido, ainda, uma estimativa da temperatura de Debye para o sítio A ($\Theta_A = 250\text{ K}$) e para o sítio B ($\Theta_B = 750\text{ K}$) da amostra como-tratada. Para as amostras com tempos de moagem de 45 e 90 minutos, foi constatado uma redução no valor de Θ_A (187 e 184 K, respectivamente), que pode estar associada a diminuição da população de Fe^{3+} neste sítio.

Palavras-chave: Cristalito. Espectroscopia Mössbauer. Parâmetro de inversão. Temperatura de Debye.

ABSTRACT

Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) was produced in a planetary ball milling to investigate the effects of the reduction of crystallite size on its structural and magnetic properties. Cobalt ferrite was obtained by annealing at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 hours after milling, for 24 hours, of the hematite (Fe_2O_3) with cobalt oxide (II,III – Co_3O_4). After confirming the formation of a sample containing only the spinel phase of CoFe_2O_4 , it was milled with times ranging from 0 to 360 minutes. The samples with distinct milling times were characterized both structurally and magnetically using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Mössbauer spectroscopy. The X-ray diffraction indicates that the milling process reduce the crystallite size from 220 nm to 15 nm after 360 minutes. All samples maintained the cubic structure of cobalt ferrite, even after 360 minutes of milling. The degree of inversion of the samples with milling time of 0, 45 and 90 minutes were estimated by Mössbauer spectroscopy measurements, the following values being found respectively: 0.94, 0.91 e 0.90. These values indicate that the decrease in crystallite size was accompanied by migration of Fe^{3+} from site A to B. An estimate was also obtained for the Debye temperature at the A ($\Theta_A = 250\text{ K}$) and B ($\Theta_B = 750\text{ K}$) sites of the sample without milling. For samples with 45 and 90 minutes milling times, it has been found that the increasing of the milling time causes a reduction on the Θ_A (187 e 184 K, respectively), which may be associated with a decrease in the iron population at this site.

Keywords: Crystallite. Mössbauer spectroscopy. Degree of inversion. Debye temperature.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	9
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Introdução	12
2.2 Ferritas com Estrutura Espinélio	12
2.2.1 Estrutura cristalina	12
2.2.2 Propriedades magnéticas	17
2.3 Aplicações das Ferritas	22
2.4 Literatura Revisitada	23
2.4.1 A ferrita de cobalto	23
2.4.2 Propriedades magnéticas	25
2.4.3 Propriedades hiperfinas	28
2.4.4 Estimativa do grau de inversão de um espinélio	36
CAPÍTULO 3: DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	38
3.1 Introdução	38
3.2 Preparação das Amostras	38
3.2.1 Síntese da ferrita de cobalto	38
3.2.2 Moagem da ferrita de cobalto	40
3.3 Caracterização das Amostras	41
3.3.1 Difração de raios-X	41
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	42
3.3.3 Espectroscopia Mössbauer	43

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Caraterização Estrutural	46
4.1.1 Difração de raios-X	46
4.1.2 Refinamento Rietveld	48
4.1.3 Estimativa do tamanho de cristalito.....	54
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura	58
4.2 Espectroscopia Mössbauer	59
4.2.1 Estimativa do grau de inversão e da temperatura de Debye.....	78
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	84
CAPÍTULO 6: PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1

CAPÍTULO

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se intensificado o número de estudos sobre nanopartículas magnéticas, muitos dos quais realizados em ferritas do tipo espinélio. A busca pela compreensão e domínio da matéria na escala nanométrica é devido, principalmente, ao fato de que materiais nanoestruturados apresentam propriedades distintas daquelas presentes na forma *bulk*, como por exemplo, superparamagnetismo e magnetorresistência gigante. As nanopartículas magnéticas podem ser encontradas em sistemas de armazenamento, leitura e processamento de dados, ímãs permanentes e refrigeração magnética. Contudo, ultimamente as nanopartículas magnéticas vem ganhando notoriedade por seu potencial para aplicações nas áreas de biologia e medicina.

Dentre as ferritas, o composto CoFe_2O_4 (ferrita de cobalto) se destaca por apresentar alta anisotropia magnetocristalina, moderada saturação magnética, alta coercividade e por possuir uma estrutura cristalina que possibilita um ajuste fino dessas propriedades, através da distribuição dos cátions magnéticos entre os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) [1]. Estas características tornam a ferrita de cobalto uma candidata promissora para aplicações nas mais diversas áreas, com destaque para a medicina, onde diversos estudos relatam resultados promissores para aplicação de nanopartículas desse composto na vetorização de fármacos e no uso como agente de contraste para a técnica de ressonância magnética [2].

Na forma *bulk*, a ferrita de cobalto é conhecida por apresentar estrutura de espinélio inversa. No entanto, na forma de nanopartículas, ela geralmente apresenta estrutura de espinélio

parcialmente inversa, com o grau de inversão dependente do método de síntese. Além disso, as propriedades magnéticas da ferrita de cobalto apresentam uma drástica mudança com a redução do tamanho de cristalito. Esse comportamento é um dos principais fatores que estimulam o estudo das propriedades magnéticas em sistemas nanoestruturados.

O processamento de compostos em moinhos de esferas é um método largamente empregado para alcançar o estado nanoestruturado, por ser uma técnica de execução simples e de baixo custo relativo [3]. Nesta técnica, a amostra, a qual se objetiva reduzir o tamanho de cristalito, é adicionada ao vaso de moagem juntamente com uma quantidade determinada de esferas; o movimento enérgico do vaso de moagem faz com que as esferas se choquem entre si e contra a parede do vaso. Neste processo, a cada impacto, uma pequena quantidade de amostra é prensada e, deste modo, resulta na diminuição do tamanho de cristalito em pouco tempo de moagem, dependendo do equipamento e da configuração utilizada [4].

O objetivo do presente trabalho é investigar os efeitos da diminuição do tamanho de cristalito do composto CoFe_2O_4 , como resultado da moagem, em suas propriedades estruturais e magnéticas. As amostras, processadas no moinho de esferas com diferentes tempos de moagem, foram caracterizadas utilizando as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Mössbauer.

Este trabalho está organizado em 6 capítulos. No próximo capítulo (Capítulo 2) é apresentado uma revisão das propriedades estruturais e magnéticas das ferritas do tipo espinélio, bem como um resumo de alguns estudos reportados na literatura sobre a síntese e as propriedades magnéticas e hiperfinas da ferrita de cobalto.

A descrição do método de preparação da ferrita de cobalto e o subsequente processamento em moinho de esferas é descrito no Capítulo 3. Ainda neste capítulo, é apresentado uma descrição sumarizada das técnicas de caracterização empregadas na

investigação das amostras. Os resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização estrutural e magnética, assim como as respectivas análises, são apresentados no Capítulo 4.

O Capítulo 5 refere-se às conclusões acerca do presente estudo. Ao final, o Capítulo 6 apresenta sugestões de trabalhos futuros.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

O termo ferrita é utilizado para descrever uma classe de materiais cerâmicos, em sua grande maioria ferrimagnéticos, que são óxidos duplos de ferro e outros metais, como terras raras ou alcalinos terrosos. Este tipo de material pode ser classificado, com relação a sua estrutura cristalina e composição química, em quatro grupos, são eles: espinélio (estrutura cúbica), granada (cúbica), hexaferrita (hexagonal) e ortoferrita (ortorrômbica) [5]. As semelhanças entre os tipos de ferritas estão limitadas à presença de óxido de ferro, tornando cada tipo com condições particulares de funcionalidade. As granadas, por exemplo, são amplamente utilizadas como receptores de ondas eletromagnéticas; as ortoferritas foram, e ainda são largamente aplicadas, como materiais magnéticos maleáveis, em tarjas de cartões e em fitas de gravação. Porém, motivados pelos objetivos do presente estudo, apenas aquilo que julgamos mais relevante sobre as ferritas do tipo espinélio serão apresentados.

2.2 FERRITAS COM ESTRUTURA ESPINÉLIO

2.2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

De acordo com Smit e Wijn [6], a estrutura cristalina apresentada pelos espinélios foi determinada por Bragg e Nishikawa, de forma independente, em 1915. O nome dessa classe

de materiais é derivado do mineral MgAl_2O_4 , originariamente chamado de espinélio (do latim *spina*) [6, 7]. Atualmente, todos os materiais que apresentam composição química e estrutura cristalina semelhantes ao MgAl_2O_4 , são referidos como espinélio, tornando estes materiais como parte de uma família de óxidos com fórmula química geral AB_2O_4 ; onde A corresponde a um íon divalente, enquanto B refere-se a um íon trivalente. No caso das ferritas, B representa o Fe^{3+} , de modo que esta classe de materiais pode ser representada quimicamente como: MFe_2O_4 (ou $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), com M simbolizando um dos seguintes metais: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ou Mg. Uma combinação desses íons também é possível, nesse caso, tem-se uma solução sólida de duas ferritas, também conhecida como ferrita mista [6]. A maioria das ferritas do tipo espinélio com aplicações comerciais são ferritas mistas [8].

Em uma estrutura espinélio, os íons de oxigênio estão dispostos em um arranjo pseudo-cúbico de face centrada (FCC). Esta estrutura é caracterizada por três parâmetros: parâmetro de rede (a), posição do oxigênio (u) e grau de inversão (γ). O arranjo atômico necessário para a composição da célula unitária de um espinélio (cúbica de face centrada e grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, na notação de Laue) demanda oito repetições da fórmula química AB_2O_4 , de modo que são observados 32 íons de oxigênio, 8 cátions divalentes e 16 trivalentes, totalizando 56 íons na célula unitária [9]. A grande quantidade de íons dificulta a representação gráfica da célula unitária, entretanto, cristalógrafos comumente apresentam a célula dividida em oito pequenos cubos, com suas arestas medindo metade do valor do parâmetro de rede (a), como mostra a Figura 2.1. Nesta figura, os cubos sombreados possuem os mesmos íons, em um arranjo idêntico, o mesmo acontece entre os cubos não-sombrados [8, 10]; em todos os cubos, os quatro íons de oxigênio estão dispostos de tal forma que suas posições coincidem com os vértices de um tetraedro.

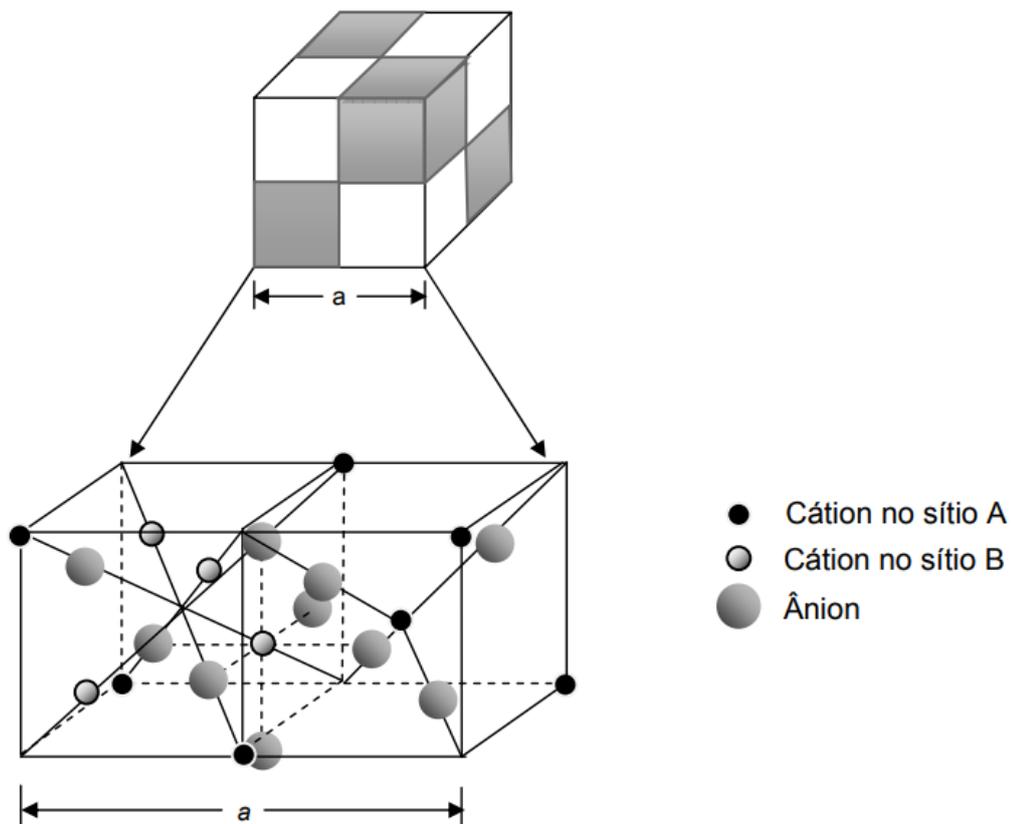


Figura 2.1: Representação da estrutura cristalográfica de um espinélio [10].

Em um espinélio são encontrados pequenos desvios nas posições dos íons de oxigênio de uma rede FCC, devido a deformação causada pelos cátions metálicos. Em uma estrutura real, os sítios tetraédricos são bem menores do que muitos cátions metálicos. Como consequência, quando um cátion metálico ocupa um sítio tetraédrico ele desloca os íons de oxigênio ao longo da direção $\langle 111 \rangle$, resultando em um tetraedro alargado. Essa deformação da estrutura FCC é determinada pelo parâmetro u , que é definido como as coordenadas dos íons de oxigênio na célula unitária. Para uma estrutura espinélio ideal, u é igual a 0,250 (se a origem da célula unitária for tomada em um ponto de simetria $\bar{3}m$), para estruturas reais são observadas flutuações em torno do valor ideal [6, 11, 12].

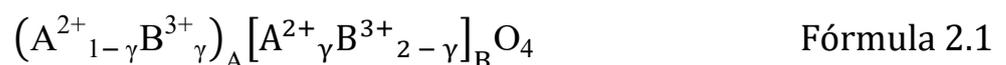
Os 32 íons de oxigênio presentes em uma célula unitária permitem a formação de 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos, no entanto, nem todos são ocupados pelos cátions [8],

como mostra a Tabela 2.1. Os cátions ocupam 24 posições de um total de 96 possíveis, sendo 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos [7].

Tabela 2.1: Distribuição dos cátions metálicos na célula unitária de uma ferrita do tipo espinélio (MFe_2O_4) com estrutura normal ou inversa. Adaptado de [8].

Tipo de sítio	N° de posições disponíveis	N° de posições ocupadas	Ocupação	
			Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico	64	8	8 M^{2+}	8 Fe^{3+}
Octaédrico	32	16	16 Fe^{3+}	8 M^{2+} 8 Fe^{3+}

Um espinélio pode ser classificado como normal, inverso ou parcialmente inverso/normal, dependendo da forma como os cátions estão distribuídos entre os sítios tetraédricos e octaédricos. De uma forma geral, a distribuição dos cátions entre os sítios cristalográficos de um espinélio pode ser representada como indica a Fórmula 2.1:



Os parênteses e os colchetes representam, respectivamente, o sítio tetraédrico e o sítio octaédrico e γ é o parâmetro de inversão (ou grau de inversão), definido como a fração dos sítios tetraédricos ocupados por cátions B^{3+} , podendo assumir valores de 0 até 1. O parâmetro de inversão depende do processo de preparação, bem como do tratamento térmico a que a amostra foi submetida [1].

Quando γ (na Fórmula 2.1) é igual a zero, tem-se o espinélio normal, todos os cátions divalentes (A^{2+}) estão localizados nos sítios tetraédricos, enquanto os íons trivalentes (B^{3+})

estão restritos aos sítios octaédricos, sendo representado estruturalmente como indica a Fórmula 2.2, a seguir [13]:



Exemplares típicos são: $MgAl_2O_4$ (espinélio), $FeAl_2O_4$ (hercinita), $ZnAl_2O_4$ (aluminato de zinco), $FeCr_2O_4$ (cromita), $ZnFe_2O_4$ (ferrita de zinco) e $CdFe_2O_4$ (ferrita de cádmio) [9, 14].

Em oposição, os espinélios com estrutura completamente invertida, ou seja, $\gamma = 1$, possuem todos os íons divalentes ocupando posições octaédricas, enquanto que os íons B^{3+} estão distribuídos igualmente entre os dois tipos de sítios. Este tipo de espinélio pode ser representado pela Fórmula 2.3 [13]:



O $NiFe_2O_4$ (ferrita de níquel), o Fe_3O_4 (magnetita) e o $MgFe_2O_4$ (ferrita de magnésio) são exemplos de compostos com estrutura totalmente inversa em temperatura ambiente [9].

Além das condições extremas, a literatura menciona que o parâmetro de inversão pode assumir qualquer valor compreendido entre 0 e 1 [13, 14]. Quando o valor de γ está compreendido neste intervalo, a estrutura é conhecida como espinélio parcialmente inverso (ou parcialmente normal). Dependendo do método de preparação e do tratamento térmico empregados na síntese, compostos comumente reportados na literatura como espinélios inversos, como o $CoFe_2O_4$ (ferrita de cobalto), o $NiFe_2O_4$ (ferrita de níquel) e o $MgFe_2O_4$ (ferrita de magnésio), podem apresentar grau de inversão menor que 1.

Em uma ferrita, a preferência dos cátions metálicos por determinado sítio cristalográfico é governada, principalmente, pela relação entre o raio iônico e o tamanho do sítio. Pelo fato de íons divalentes serem maiores do que os trivalentes, é razoável acreditar que estes tendem a ocupar os sítios octaédricos, enquanto os íons trivalentes preferem os sítios menores (sítios

tetraédricos). Os íons Zn^{2+} e Cd^{2+} são exceções a essa tendência, ocupando, preferencialmente, posições tetraédricas, devido à configuração eletrônica mais favorável [14].

O conhecimento da distribuição catiônica nas ferritas é de fundamental importância, uma vez que esta distribuição permitirá acessar informações acerca de propriedades físicas do composto, como por exemplo, o comportamento magnético do sistema. Este último é fortemente afetado pela mudança no grau de inversão. A ferrita de zinco é conhecida por apresentar estrutura inversa que, somado ao fato de Zn ser não magnético e a interação BB ser fraca (apresentado a seguir), resulta em um comportamento paramagnético em temperatura ambiente. Contudo, é possível fazer ela transitar de paramagnética para ferrimagnética apenas alterando o grau de inversão, ou seja, fazendo Fe^{3+} migrar do sítio B para o sítio A [15].

Na ferrita de cobalto, a mudança no grau de inversão pode afetar tanto a magnetização de saturação (M_s) quanto a coercividade (H_c). A migração de um íon de Co^{2+} de um sítio A para um sítio B é acompanhada por um íon de Fe^{3+} fazendo o caminho inverso, isso acarretará na redução do momento magnético líquido, e conseqüentemente, na diminuição de M_s . Por outro lado, o processo inverso resultará em um aumento de M_s e da anisotropia magnetocristalina. Na ferrita de cobalto, a principal contribuição para a anisotropia magnetocristalina vem dos íons de Co^{2+} localizados em sítios octaédricos, portanto, a migração de íons de Co^{2+} do sítio A para o B provoca um aumento desta grandeza, e, conseqüentemente, da coercividade.

2.2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

De modo semelhante ao estado ferromagnético, materiais ferrimagnéticos, além de magnetização espontânea, apresentam ciclo de histerese, com saturação e coercividade

significativamente diferentes de zero até o limite da temperatura crítica (temperatura de Curie), a partir do qual, o material apresenta características típicas do estado paramagnético [8].

As ferritas são os materiais magnéticos mais importantes onde se observa o ferrimagnetismo. Este fenômeno foi observado primeiramente nas ferritas, originando daí o termo *ferrimagnetismo*. Segundo Goldman [14], o comportamento magnético apresentado pelas ferritas foi explicado por Néel, em 1948, no artigo intitulado *Magnetic Properties of Ferrites: Ferrimagnetism and Antiferromagnetism*.

A magnetização efetiva observada nas ferritas é resultado de uma interação entre os *spins* dos elétrons de dois cátions vizinhos. Essa interação tende a orientar os momentos magnéticos desses cátions de forma antiparalela, como no caso antiferro, entretanto, devido a descompensação magnética em cada subrede, surge uma magnetização, muitas vezes, intensa, porém, menos intensa que no caso ferromagnético [11, 16].

A energia de troca entre dois cátions vizinhos localizados no mesmo sítio ou em sítios diferentes, pode ser descrita pelo hamiltoniano de Heisenberg, mostrado na Equação 2.1:

$$E_{\text{troca}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Equação 2.1;}$$

onde J_{ij} é a constante de troca entre os *spins* (S) dos átomos localizados nos sítios i e j . Se $J > 0$, a interação resultará em ordenamento ferromagnético, caso J seja negativo, o alinhamento antiferromagnético será favorecido.

Os cátions metálicos nas ferritas estão suficientemente afastados para promover uma interação de troca direta, de modo que as funções de onda dos orbitais d não se superpõem. Por outro lado, a interação de troca indireta, promovida por intermédio dos íons de oxigênio, é favorecida. Neste tipo de interação, as funções de onda dos elétrons d , dos cátions, se

superpõem aos elétrons p , dos ânions (Figura 2.2). Como o oxigênio é um elemento não magnético, esta interação é conhecida como interação de supertroca [11, 17].

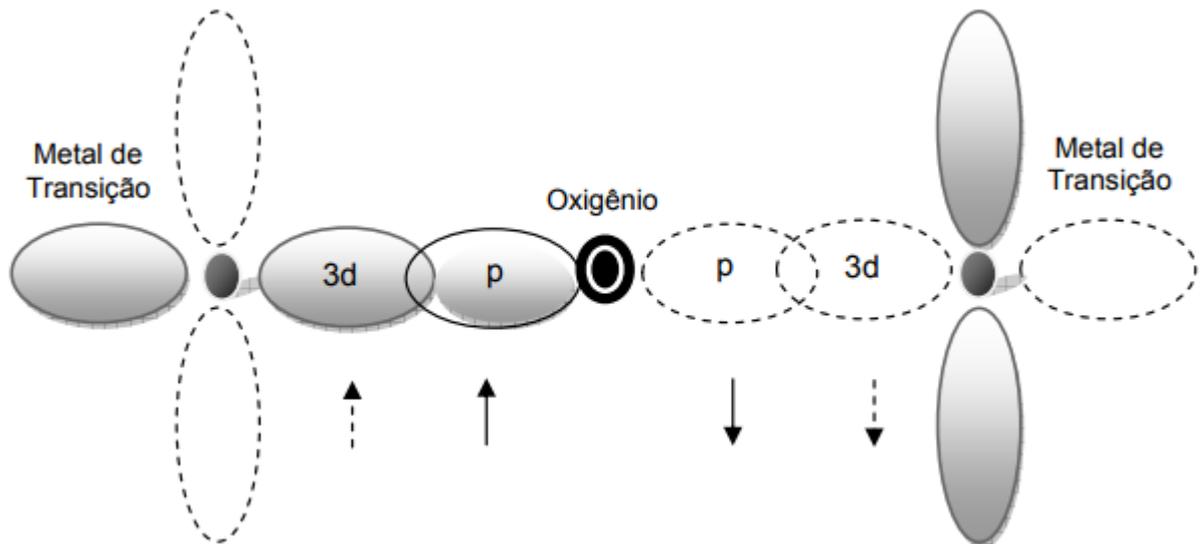


Figura 2.2: Diagrama esquemático dos orbitais p e d envolvidos na interação de supertroca em um espínlio [10].

A interação de supertroca permite três possibilidades: AB ($A - O - B$), BB ($B - O - B$) e AA ($A - O - A$), quando A e B são os sítios ocupados pelos cátions magnéticos. Para um espínlio, a interação AB tem comprimento de ligação pequeno e um alto ângulo de ligação, 154° e 125° , aproximadamente, enquanto BB apresenta um comprimento de ligação muito grande para um ângulo de cerca de 125° e muito pequeno para um ângulo de 90° e AA um ângulo de ligação muito pequeno, cerca de 80° (Figura 2.3) [14].

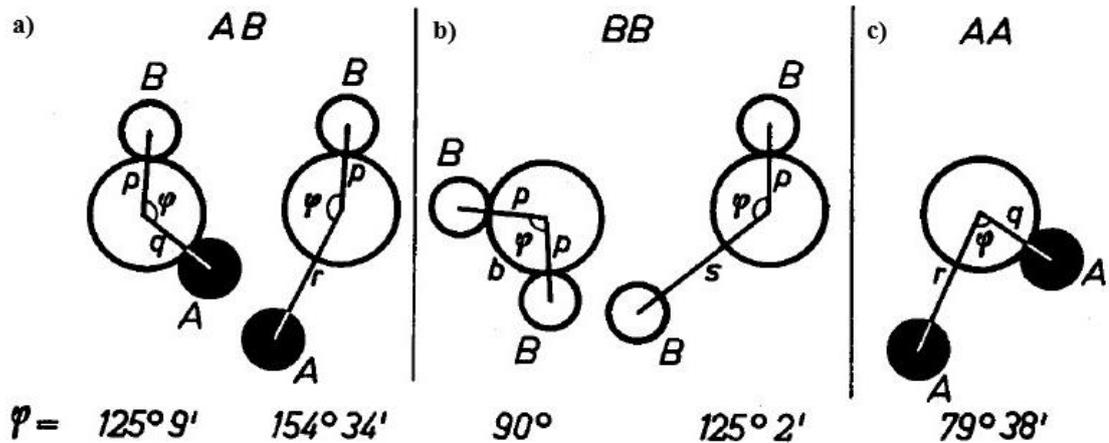


Figura 2.3: Algumas configurações de distâncias interatômicas e ângulos de ligação que contribuem para as interações de supertroca a) AB b) BB e c) AA em um espinélio [6]. Os círculos maiores representam os íons de oxigênio.

Devido a forma dos orbitais p , a interação de supertroca será mais forte quanto mais próximo de 180° for o ângulo de ligação entre o cátion e o ânion; e mais fraca quanto mais próximo de 90° [17]; e ainda, quanto mais distantes estiverem, cátion e ânion, menor a superposição das funções de onda, tornando a interação mais fraca [7, 14].

Tais fatores corroboram na afirmação de que as interações do tipo AB são predominantes, pois são mais fortes. Por outro lado, o arranjo magnético é antiparalelo neste tipo de interação, mas por haver descompensações magnéticas nas subredes, o acoplamento magnético efetivo é ferrimagnético [14]. A Figura 2.4 mostra a representação de uma estrutura cristalina e magnética para um espinélio típico. Os poliedros em azul representam os sítios tetraédricos (A), enquanto que aqueles em rosa, os sítios octaédricos (B).

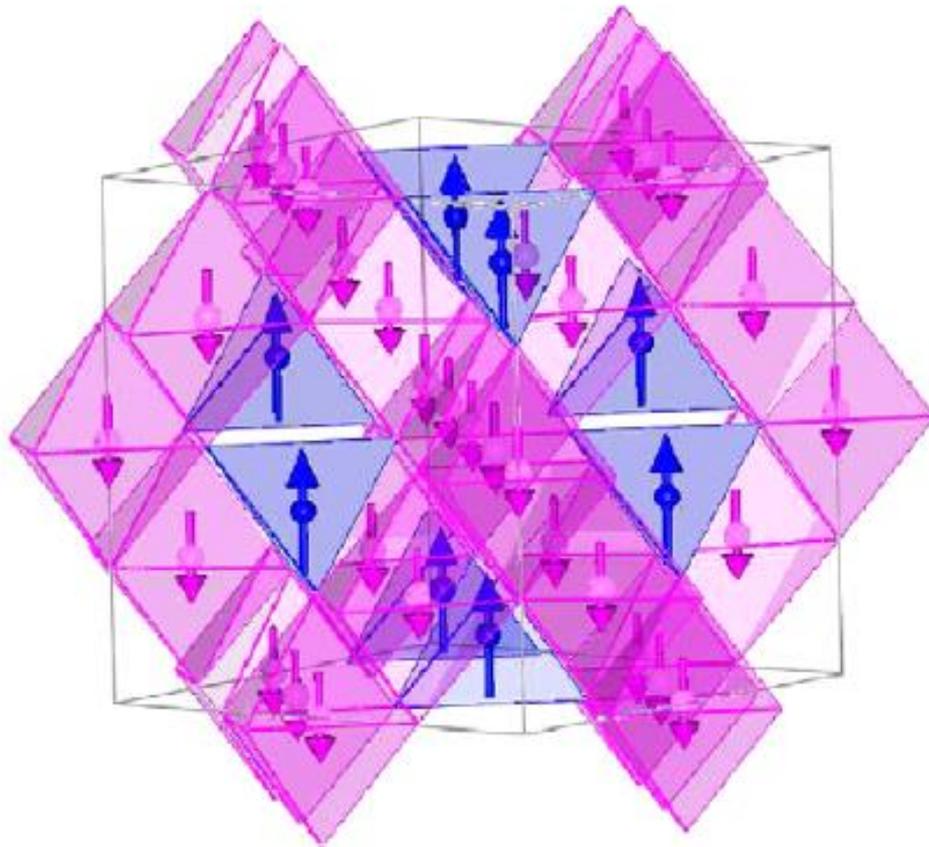


Figura 2.4: Diagrama da estrutura cristalina e magnética de um espinélio [18].

A magnetita, de estrutura inversa, tem os sítios A ocupados por íons férricos ($5 \mu_B$) e os sítios B igualmente divididos entre íons férricos e ferrosos ($4 \mu_B$). Como os momentos magnéticos dos íons localizados em A e B estão acoplados de forma antiparalela e existe a mesma quantidade de Fe^{3+} nos dois sítios, o momento resultante se reduz ao momento do Fe^{2+} ($4\mu_B$). Portanto, o comportamento magnético efetivo da magnetita depende exclusivamente do momento dos íons ferrosos localizados nas posições octaédricas [6]. A Tabela 2.2 apresenta o momento magnético por fórmula unitária de algumas ferritas, calculado com base na distribuição dos cátions entre os sítios A e B.

Tabela 2.2: Momento magnético por fórmula unitária de algumas ferritas [8].

Composto	Estrutura	Sítio A		Sítio B		Momento efetivo
Fe_3O_4	Inversa	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}		$4 \mu_B$
		$\uparrow 5 \mu_B$	$\downarrow 4 \mu_B$	$\downarrow 5 \mu_B$		
ZnFe_2O_4	Normal	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}		0
		0	$\uparrow 5 \mu_B$	$\downarrow 5 \mu_B$		
MgFe_2O_4	Parcialmente inversa	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	$1 \mu_B$
		0	$\uparrow 4.5 \mu_B$	0	$\downarrow 5.5 \mu_B$	

2.3 APLICAÇÕES DAS FERRITAS

De acordo com Amiri e Shokrollahi [2], o primeiro estudo sistemático a tratar da síntese de ferritas do tipo espinélio foi realizado por Hilpert em 1909. No entanto, as ferritas produzidas por ele apresentavam propriedades magnéticas fracas, impossibilitando aplicações práticas. Segundo Goldman [14], a partir de 1941, Snoek e colaboradores produziram, no laboratório de pesquisa da Philips, na Holanda, ferritas com alta permeabilidade, alta resistividade e baixa perda energética [6]. Na década seguinte, as ferritas podiam ser encontradas em transformadores em rádio e televisor, aceleradores de partículas e computadores [7, 8].

Apesar de possuírem magnetização menos intensa, quando comparada aos materiais ferromagnéticos, as ferritas sobressaem-se aqueles por apresentarem uso em altas frequências, possuírem grande resistência ao calor e a corrosão, além de apresentarem processo de produção relativamente simples [2].

A Tabela 2.3 apresenta algumas aplicações das ferritas do tipo espinélio em diversas áreas. A ferrita de cobalto nanoestruturada, tem atraído grande atenção da comunidade

científica nos últimos anos, devido, principalmente, ao seu potencial para aplicações em medicina [2].

Tabela 2.3: Exemplos de aplicações que utilizam ferritas.

Área	Aplicações
Dispositivos eletrônicos	Indutor, oscilador controlado por tensão, sensor de campo magnético, capacitor, dispositivo de proteção contra interferência eletromagnética, autofalante, microfone [14, 19].
Alta frequência	Aparelho telefônico, rádio, televisor, sistemas de radar, núcleos de antena [14].
Medicina	Agente de contraste para imagem de ressonância magnética (MRI), separação magnética, vetorização de fármacos, tratamento por hipertermia induzida [2, 14, 20].
Gravação magnética	Núcleos de memória, disco rígido, cabeça de gravação magnética [14].

2.4 LITERATURA REVISITADA

2.4.1 A FERRITA DE COBALTO

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um espinélio classificado como material magnético duro, que apresenta comportamento ferrimagnético abaixo de 520 °C [1]. Seu parâmetro de rede é de aproximadamente 8,38 Å [21].

Meng e colaboradores [22] garantem que o forte interesse na ferrita de cobalto é decorrente do alto campo coercitivo ($\sim 5,4$ kOe), forte magnetização de saturação

(~ 80 emu/g), alta anisotropia magnetocristalina, excelente estabilidade química e alta dureza mecânica. Essas propriedades tornam o composto de grande utilidade em ímãs permanentes, mídias de gravação magnética de alta densidade, ou fluídos magnéticos. Entretanto, como mencionado anteriormente, para que tais propriedades possam ser exploradas, é necessário que o composto possua configurações cristalográficas, e conseqüentemente magnéticas, específicas. Para tanto, a rota de produção do composto pode alterar significativamente estas propriedades, mesmo mantendo-se a conformação estrutural inalterada [6]. Outro fator decisivo nas propriedades magnéticas das ferritas é atribuído ao grau de inversão do composto. A Tabela 2.4 ilustra a influência do processo de preparação no tamanho médio de cristalito e no grau de inversão do composto CoFe_2O_4 .

Vários métodos de síntese têm sido reportados na literatura para a produção da ferrita de cobalto, a maioria deles são baseados em reações químicas. As principais técnicas utilizadas são: hidrotérmico [23, 24], sol-gel [1, 24], coprecipitação [4, 21, 25] e moagem [26, 27]. Cada um desses métodos fornece um conjunto único de propriedades magnéticas e parâmetros estruturais, como mostram as Tabelas 2.4, 2.5 e 2.6.

Tabela 2.4: Comparação entre o grau de inversão (γ) e o tamanho de cristalito do composto CoFe_2O_4 , preparado por diferentes métodos.

Método de síntese	Tamanho de cristalito	Grau de inversão (γ)	Ref.
Sol-gel	10 – 40 nm	0,45 – 0,79	[1]
Hidrotérmico	15 – 32 nm	0,24 – 0,84	[23]
Moagem	11 nm	0,82	[26]
Coprecipitação	1 μm	0,75	[28]
R.E.S.	34,9 nm	0,80	[29]

O composto, mesmo quando sintetizado por uma técnica específica, rotineiramente apresenta diferentes graus de inversão, associados, por exemplo, à velocidade de reação [23] ou à temperatura do tratamento térmico [1].

O grau de inversão de um espinélio também pode ser influenciado pela taxa de resfriamento pós-tratamento térmico. Sawatzky e colaboradores [25] afirmaram que amostras de ferrita de cobalto resfriadas lentamente (*slowly cooled*), ou rapidamente (*quenched*) apresentaram grau de inversão de 0,96 e 0,79, respectivamente.

A maioria dos métodos de síntese utilizando-se rota química, demandam tratamento térmico subsequente para a formação de amostras monofásicas. Para a moagem, entretanto, relatos de estudos experimentais divergem entre si quanto a necessidade de tratamento térmico posterior.

Resultados experimentais apresentados por Ding e colaboradores [27] indicam que o processo de moagem dos precursores não é suficiente para a formação da estrutura monofásica da ferrita de cobalto, sendo necessário submeter a amostra como-moída a um tratamento térmico superior a 750 °C. No entanto, mais recentemente, Sani e colaboradores [26] apresentaram resultados que contradizem o estudo de Ding, afirmando que a ferrita de cobalto monofásica pode ser obtida a partir do processo de moagem, dispensando tratamento térmico posterior.

2.4.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas, como magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c), são fortemente dependentes do método de síntese empregado na preparação da ferrita de cobalto, como indica a Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c) da ferrita de cobalto, em temperatura ambiente, preparada por diferentes métodos.

Método de síntese	Tamanho de cristalito	M_s (emu/g)	H_c (kOe)	Ref.
Coprecipitação	12 nm	61	0,394	[4]
Coprecipitação (700 °C)	46,5 nm	67,1	1,750	[21]
Hidrotérmico	64 nm	69,5	1,9	[24]
Moagem	11 nm	51	1	[26]
Coprecipitação	52,8 nm	56,22	0,797	[29]
Citrato precursor	30 nm	75,6	0,137	[30]
	14 nm	64,5	0,109	
	9 nm	15,7	0,042	

A comparação apresentada na Tabela 2.5 permite interpretar os resultados de modo que as técnicas de medidas magnéticas apresentam características específicas, decorrentes dos processos de preparação, podendo atribuir as características magnéticas à rotina de preparação dos sistemas. Assim, como a rotina de preparação é fundamental nas propriedades magnéticas, a aplicação do sistema é decisivo na escolha da rotina. Ao produzir-se ímãs, por exemplo, espera-se que apresentem alta coercividade, tornando os métodos de coprecipitação e hidrotérmico mais atraentes. Por outro lado, há relatos na literatura que a subsequente moagem da amostra de ferrita de cobalto como-sintetizada pode ocasionar um aumento expressivo no valor da sua coercividade.

Ponce e colaboradores [24] obtiveram um aumento de mais de 50 % na coercividade em uma amostra de ferrita de cobalto preparada pelo método hidrotérmico e moída por 1,5

horas, quando comparado com a amostra como-sintetizada. Liu e Ding [31] também reportaram aumento na coercividade da CoFe_2O_4 depois de submetida ao processo de moagem. Segundo eles, o campo coercitivo atingiu o valor de 5,1 kOe após 1,5 horas de moagem. Em ambos os trabalhos, os pesquisadores atribuíram o alto valor de H_c ao aumento das tensões na rede cristalina imposto pelo processo de moagem.

As propriedades magnéticas são fortemente afetadas, ainda, pelo tratamento térmico na conformação do sistema. Duas amostras sintetizadas pelo mesmo método, mas submetidas a diferentes configurações de tratamentos térmicos apresentam propriedades magnéticas distintas. As variáveis envolvidas no tratamento térmico: temperatura, tempo e taxa de resfriamento, afetam as propriedades físicas e químicas da ferrita [1, 25].

No estudo da CoFe_2O_4 obtida via sol-gel, Chandra e colaboradores [1] verificaram, por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer, que o aumento da temperatura de tratamento térmico de 300 para 900 °C provoca uma migração de íons Fe^{3+} do sítio A para o sítio B, como ilustra a Figura 2.5. Na amostra tratada a 900 °C, 77 % dos íons Fe^{3+} estão localizados em sítios octaédricos. Essa redistribuição dos íons magnéticos na rede do composto CoFe_2O_4 afeta a sua magnetização de saturação. O aumento da temperatura de tratamento térmico de 300 para 900 °C proporciona um aumento na magnetização de saturação de 52,53 para 84,97 emu/g, enquanto que o campo coercitivo apresenta comportamento inverso; quando submetida à 300 °C a amostra apresentou campo coercitivo de 1,3 kOe, no tratamento a 900 °C, o valor do campo coercivo é reduzido a 0,72 kOe. Os pesquisadores atribuem este comportamento ao aumento do tamanho de cristalito do sistema.

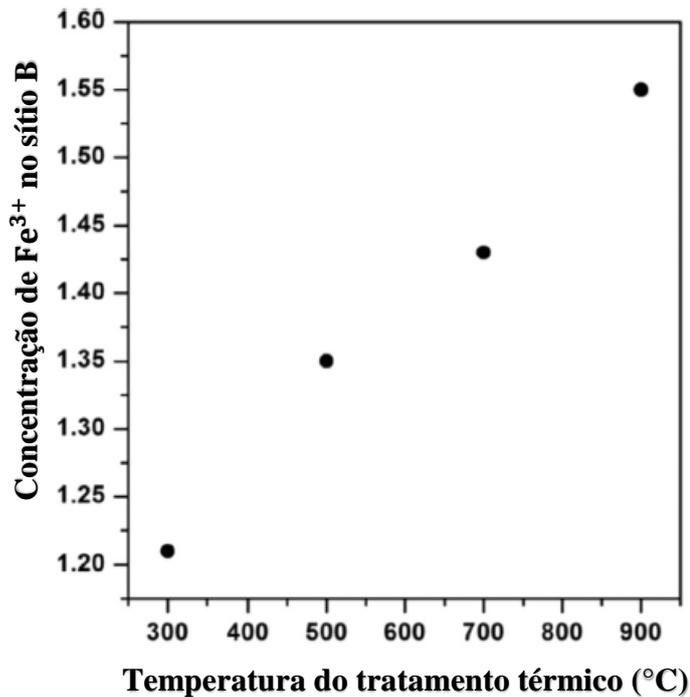


Figura 2.5: Concentração de íons Fe^{3+} no sítio B em função da temperatura de tratamento térmico. Adaptado de [1].

2.4.3 PROPRIEDADES HIPERFINAS

A técnica de espectroscopia Mössbauer permite o estudo das interações hiperfinas entre o núcleo de Fe e sua vizinhança. Esta técnica é capaz de fornecer informações acerca da vizinhança e do estado de valência do Fe, além de possibilitar uma estimativa da distribuição dos cátions entre os sítios A e B em um espinélio [23].

Para o composto CoFe_2O_4 , com tamanho de cristalito em escalas superiores à ordem de dezenas de nanômetros, a espectroscopia Mössbauer comumente apresenta dois subspectros discretos em temperatura ambiente, contendo um conjunto típico de parâmetros que os caracteriza, conhecidos como parâmetros hiperfinos, são eles: deslocamento isomérico (δ), campo magnético hiperfino (B_{hf}), desdobramento quadrupolar (2ε) e largura de linha (Γ), que

podem ser associados a cada sítio cristalográfico (A e B) ocupado pelos íons de Fe. A Figura 2.6 apresenta um espectro Mössbauer característico da ferrita de cobalto, publicado em 2004 por Choi e colaboradores [32]. Os autores condicionaram a seguinte interpretação para o ajuste do espectro: A linha que define os vales mais curtos, de menor área relativa, corresponde ao sítio A, enquanto que aquela que ocupa a condição intermediária entre a menor e a distribuição de pontos corresponde ao sítio B. Por fim, a linha que acompanha os pontos define o ajuste teórico efetivo a partir dos pontos experimentais.

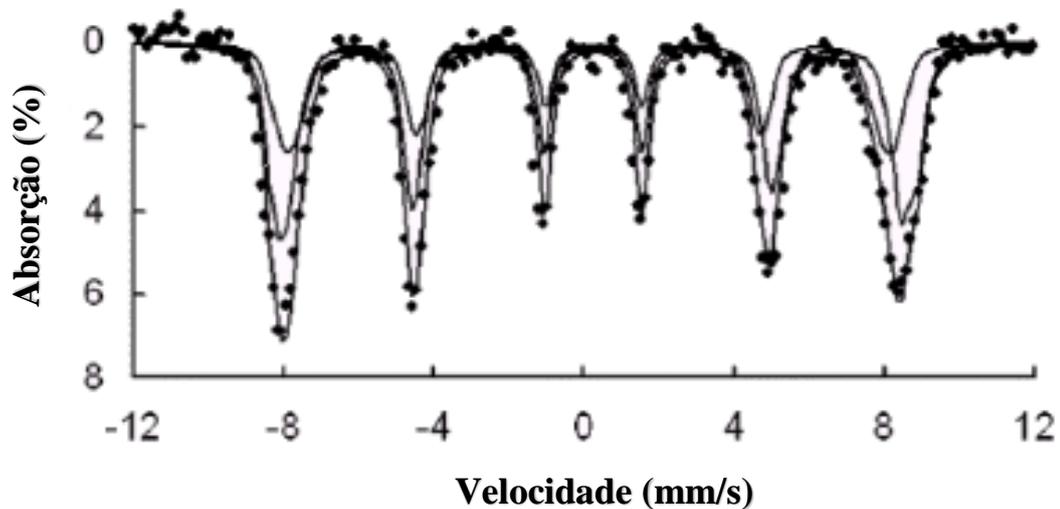


Figura 2.6: Espectro Mössbauer típico da ferrita de cobalto coletado na temperatura do hélio líquido. Adaptado de [31].

Estudo apresentado por Chandra e colaboradores [1] evidenciam a dependência das propriedades hiperfinas com a rotina de preparação da ferrita de cobalto, como pode ser visto na Figura 2.7. Os espectros Mössbauer apresentados pertencem à ferrita de cobalto sintetizada a partir do método sol-gel, com subseqüentes tratamentos térmicos distintos de 300, 500, 700 e 900 °C. Todos os espectros foram ajustados considerando dois sextetos discretos, porém, a amostra submetida ao tratamento térmico de 300 °C, exigiu a presença de um terceiro subespectro, um dubleto, associado à contribuição superparamagnética, típica de sistemas

magnéticos nanoestruturados. O subspectro azul (menor área relativa) corresponde aos sítios tetraédricos do Fe^{3+} (sítio A), enquanto o subspectro verde representa a presença de íons de Fe^{3+} nos sítios octaédricos (sítio B).

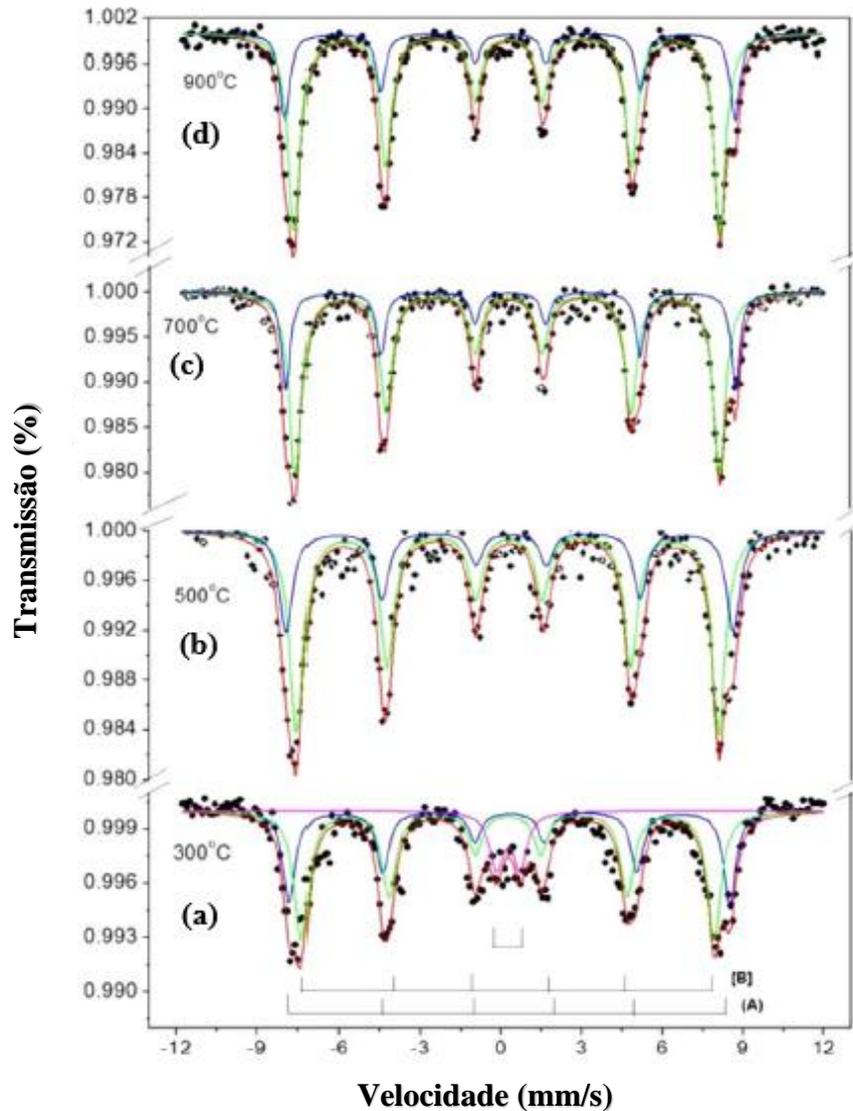


Figura 2.7: Espectros Mössbauer, em temperatura ambiente, da ferrita de cobalto obtida a partir do método sol-gel e submetida a tratamentos térmicos de a) 300, b) 500, b) 700 e d) 900 °C. Adaptado de [1].

Vários autores indicam mudanças nas propriedades hiperfinas associadas ao processo de síntese da CoFe_2O_4 . A Tabela 2.6 apresenta os parâmetros hiperfinos reportados na literatura por alguns pesquisadores.

Tabela 2.6: Parâmetros hiperfinos do composto CoFe_2O_4 produzidos por diferentes técnicas, obtidos por distintos autores.

Método de síntese	Tamanho de cristalito	Temperatura de medida	Sítio	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	B_{hf} (mm/s)	Ref.
Coprecipitação (700 °C)	46,5 nm	80 K	A	0,512	0,037	54,3	[21]
			B	0,396	0,013	51,3	
Reação de estado sólido (1000 °C)		295 K	A	0,16	- 0,02	49,8	[33]
			B	0,27	- 0,03	52,7	
		13 K	A	0,25	- 0,02	51,6	
			B	0,38	- 0,02	55,3	
Citrato precursor	20 – 50 nm	RT	A	0,28	- 0,01	48,8	[30]
			B	0,37	0,01	51,5	
	30 nm		A	0,28	- 0,10	46,4	
			B	0,30	0,00	50,4	
	14 nm		A	0,20	- 0,02	43,8	
			B	0,28	- 0,01	50,2	
Hidrotérmico	15 nm	RT	A	0,24	0,04	44,4	[23]
			B	0,37	0,03	48,3	

Apesar de terem ajustado o espectro Mössbauer da CoFe_2O_4 com um subspectro associado ao sítio A e outro ao sítio B, como a maioria dos pesquisadores fazem, Grigorova e colaboradores [21] afirmaram que a envoltória do ajuste ficaria mais coerente aos pontos observados ao considerar-se 2 subspectros associados ao sítio B, ao invés de apenas 1 (Figura 2.8), como Sawatzky e colaboradores [25, 34] haviam sugerido anos antes, entretanto, tal recurso parecia inconsistente. Recentemente, outros autores [4, 28] admitem mais de um subspectro para o sítio B, justificando tal necessidade devido a existência de $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ com diferentes vizinhanças.

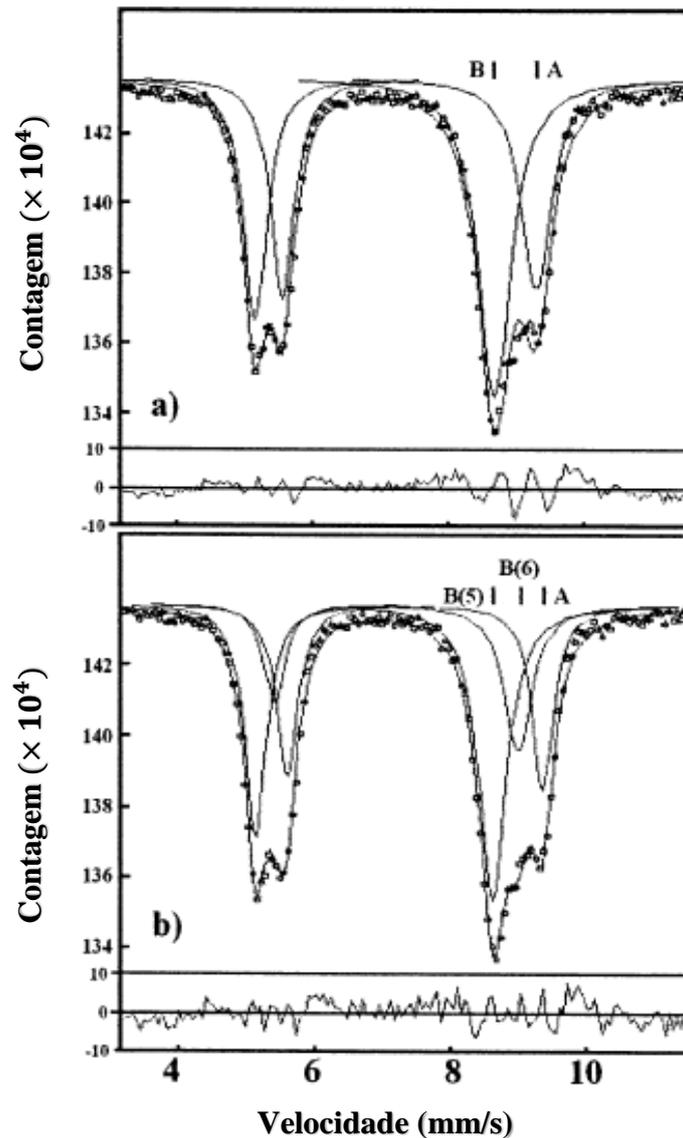


Figura 2.8: Quinta e sexta linha do espectro Mössbauer obtido a 80 K para a ferrita de cobalto, ajustada com a) dois e b) três subspectros. Adaptado de [21].

Em uma amostra produzida pelo método de coprecipitação, com posterior tratamento térmico a 1200 °C, por 48 horas, e resfriamento rápido, Sawatzky e colaboradores [25] consideraram, no ajuste do espectro, um subspectro referente ao Fe^{3+} ocupando sítios A e quatro referentes ao Fe^{3+} ocupando sítios B. Os pesquisadores justificaram o ajuste com base na ocupação das posições tetraédricas, vizinhas do sítio B, por diferentes concentrações de

população entre Fe^{3+} e Co^{2+} , produzindo valores distintos para o campo magnético hiperfino (B_{hf}), de cada subespectro.

Se cada íon Fe^{3+} no sítio octaédrico possuir 6 íons em sítios tetraédricos como primeiros vizinhos, a competição entre íons Fe^{3+} e Co^{2+} tende a provocar redução considerável na interação de supertroca AB, ou seja, do momento magnético local; como o campo magnético hiperfino é diretamente relacionado a esta grandeza, o B_{hf} sofrerá redução proporcional, exigindo tantos subespectros para o sítio B, mais suscetível à variações na vizinhança que o sítio A.

Dos 4 subespectros atribuídos ao sítio B, avaliados por [25], o que possui o maior campo magnético hiperfino foi atribuído a íons férricos circunvizinhados por 6 íons Fe^{3+} (A). Os demais subespectros foram atribuídos a partir da seguinte combinação de íons: subespectro 2 – 5Fe^{3+} (A) e 1Co^{2+} (A); subespectro 3 – 4Fe^{3+} (A) e 2Co^{2+} (A); subespectro 4 – 3Fe^{3+} (A) e 3Co^{2+} (A).

A contribuição dos diferentes subespectros de B podem ser calculados, pois eles são proporcionais a probabilidade de ocupação das 6 posições A, vizinhas de B, por diferentes proporções de Fe^{3+} e Co^{2+} . A probabilidade $p(n)$ que um Fe^{3+} (B) tenha n íons de Fe^{3+} (A) e $(6 - n)$ íons de Co^{2+} (A) como primeiros vizinhos é dada por uma distribuição binomial, apresentada na Equação 2.2:

$$p(n) = \left(\frac{6!}{n!(6-n)!} \right) (1-\gamma)^{6-n} \gamma^n \quad \text{Equação 2.2;}$$

onde, γ define o grau de inversão da ferrita. Para os graus de inversão de 0,93 (*slowly cooled*) e 0,76 (*quenched*) as intensidades relativas (I) calculadas por Sawatzky e colaboradores [34] são mostradas na Tabela 2.7, assim como o valor de B_{hf} para cada subespectro.

Tabela 2.7: Valores das intensidades relativas (I) e campos magnéticos hiperfinos, obtidos em temperatura ambiente, para os 5 subspectros da CoFe_2O_4 submetida ao processo de resfriamento lento ($\gamma = 0,93$) e rápido ($\gamma = 0,76$) [34].

	A	$B_1(6\text{Fe})$	$B_2(5\text{Fe} 1\text{Co})$	$B_3(4\text{Fe} 2\text{Co})$	$B_4(3\text{Fe} 3\text{Co})$
$B_{hf}(\text{kOe})$	49,0	51,5	49,9	47,5	44,5
$I(\gamma = 0,93)$	1	0,65	0,29	0,05	0,00
$I(\gamma = 0,76)$	1	0,19	0,37	0,29	0,12

Possíveis distorções nos parâmetros hiperfinos do efeito Mössbauer foram associadas ao tamanho de cristalito da ferrita de cobalto, preparada pelo método de coprecipitação, com subsequente moagem mecânica, como indicaram Cedeño e colaboradores [4]. Eles consideraram 4 subspectros discretos, sendo 1 associado ao sítio A (tetraédrico) e 3 ao sítio B (octaédrico). O valor do campo magnético hiperfino e das áreas relativas (S) de cada subspectro, obtidos do ajuste dos dados de espectroscopia Mössbauer da amostra sintetizada e das amostras moídas, estão apresentados na Tabela 2.8.

Aos subspectros do sítio B, Cedeño e colaboradores [4], justificaram tal escolha devido ao caráter nanoestruturado da amostra. Segundo os pesquisadores, devido ao fato que materiais nanoestruturados exibem um alto valor para a razão superfície/volume, os efeitos de superfície (inclinação dos spins, ruptura de ligações, etc.) são significativos e devem ser considerados. Dos três subspectros atribuídos ao Fe^{3+} (B), o B_{hf} com valor mais alto é conferido ao ferro ocupando sítios octaédricos localizados dentro das partículas, enquanto os outros dois são imputados ao ferro, também em sítios B, mas localizados na superfície livre e nas regiões entre partículas.

Tabela 2.8: Valores dos parâmetros Mössbauer, retirado da literatura, de amostras de ferrita de cobalto ajustadas com mais de 2 subspectros.

Amostra	Sub espectro	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	Γ (mm/s)	S (%)	Ref.	
CoFe ₂ O ₄ – coprecipitação	A	44,97				42,6	[4]	
	B ₁	48,28				27,7		
	B ₂	40,22				24,1		
	B ₃	16,27				5,0		
CoFe ₂ O ₄ – moída 5 hrs	A	45,14				30,9		
	B ₁	48,90				38,7		
	B ₂	39,18				22,1		
	B ₃	14,55				8,28		
CoFe ₂ O ₄ – moída 10 hrs	A	46,36				36,5		
	B ₁	48,01				18,5		
	B ₂	41,28				37,0		
	B ₃	16,27				8,0		
CoFe ₂ O ₄ – coprecipitação	A	48,52	0,223	0,00	0,32	38,5		[28]
	B ₁	51,08	0,406	0,01	0,35	12,8		
	B ₂	48,57	0,406	0,01	0,36	23,0		
	B ₃	45,87	0,406	- 0,09	0,51	17,2		
	B ₄	42,02	0,406	0,02	0,71	8,5		

Ferreira e colaboradores [28] também apresentam um espectro Mössbauer para a ferrita de cobalto ajustado com mais de 2 subspectros. A justificativa foi atribuída à similaridade dos espectros aos apresentados por Sawatzky e colaboradores [25], que possibilitou a utilização do modelo proposto por estes pesquisadores. O espectro ajustado por Ferreira e colaboradores [28] é apresentado na Figura 2.9 e os parâmetros Mössbauer estão na Tabela 2.8. Para o ajuste do espectro Mössbauer, o autor atribuiu o mesmo deslocamento isomérico a todos os subspectros associados ao sítio B.

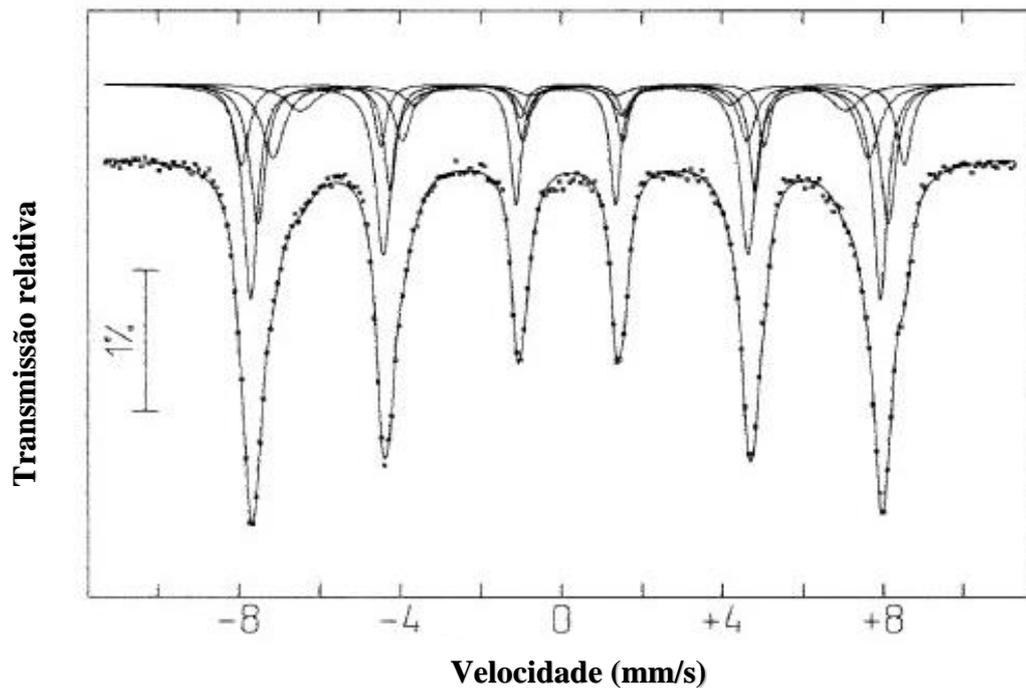


Figura 2.9: Espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente para CoFe_2O_4 sintetizada via coprecipitação com posterior tratamento térmico de 1170 K. Adaptado de [28].

2.4.4 ESTIMATIVA DO GRAU DE INVERSÃO DE UM ESPINÉLIO

O grau de inversão é um parâmetro relevante nas propriedades magnéticas dos espinélios, como detalhado anteriormente. A constante, denominada por γ , pode ser estimada, com grande confiabilidade, com auxílio da espectroscopia Mössbauer. De acordo com Sawatzky, Van Der Woude e Morrish [35], a razão entre as áreas relativas dos subspectros A e B é proporcional à razão das frações de átomos de ^{57}Fe , presentes nos sítios em questão, que não sofrem recuo ao absorverem radiação gama emitida pela fonte. Esta proporção é dada por uma relação da população dos átomos de Fe nos sítios, de modo que se tem a Equação 2.3.

$$\frac{S_A}{S_B} = \left(\frac{\gamma}{2 - \gamma} \right) \frac{f_A}{f_B} \quad \text{Equação 2.3}$$

O fator f , também conhecido como fator Lamb-Mössbauer, representa a fração do número total de transições nucleares que ocorrem sem recuo. A expressão conhecida, e utilizada na determinação do fator f é aquela determinada por meio do modelo de Debye, Equação 2.4, como afirmam [35]:

$$f = \exp \left[\frac{-3E_r}{2k_B\Theta} \left(1 + \frac{4T^2}{\Theta^2} \int_0^{\Theta/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right] \quad \text{Equação 2.4;}$$

onde Θ é a temperatura de Debye, k_B é a constante de Boltzmann, E_r é a energia de recuo do isótopo Mössbauer ($1,95883310(4) \cdot 10^{-3}$ eV para o ^{57}Fe quando absorve radiação gama de 14,4 keV) e T é a temperatura em que o sistema se encontra.

A temperatura de Debye (Θ) é uma medida da força com que os cátions metálicos estão ligados à sua posição nos respectivos sítios, ou seja, ela fornece uma medida da rigidez da rede, quanto maior for Θ mais fortemente o cátion estará ligado a sua posição de equilíbrio no sítio cristalográfico [35].

O capítulo seguinte apresenta os processos de preparação e caracterização das amostras de CoFe_2O_4 estudadas nesta dissertação.

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

Amostras de ferrita de cobalto (espinélio de estrutura cristalina cúbica, com fórmula química CoFe_2O_4) foram sintetizadas no laboratório do Grupo de Materiais Especiais (MATESP) e submetidas a diferentes tempos de moagem, possibilitando a coleção de algumas amostras com tamanho de cristalito distintos. As diversas amostras foram caracterizadas estruturalmente por meio de difração de raios-X e MEV (microscopia eletrônica de varredura); e magneticamente por espectroscopia Mössbauer. Os procedimentos escolhidos, bem como os fatos relevantes sobre os equipamentos utilizados estão apresentados neste capítulo.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO

Os compostos precursores, hematita (Fe_2O_3) e óxido de cobalto (II, III – Co_3O_4), foram aferidos em uma balança analítica após a realização do cálculo estequiométrico necessário para que se pudesse obter a CoFe_2O_4 . Acertadas as quantidades necessárias, os precursores foram homogeneizados, para então serem levados para o processo de moagem, na tentativa de formar-se a fase estrutural desejada, em um moinho planetário. A moagem dos precursores tem papel importante na formação da fase, uma vez que este processo aumenta a

difusividade da amostra, e possibilita que um rearranjo atômico ocorra em uma temperatura consideravelmente baixa.

O moinho disponível no laboratório é do tipo planetário, modelo Pulverisette 6, fabricado pela Fritsch (Figura 3.1). Neste tipo de equipamento o vaso de moagem rotaciona com uma velocidade angular ω (ajustável) em torno do seu próprio eixo, enquanto a base gira em sentido contrário, originando-se daí o nome moinho planetário. Além da velocidade, é possível programar o tempo de moagem e as pausas necessárias para evitar o superaquecimento do vaso de moagem.



Figura 3.1: Moinho da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6 [36].

Depois de aferidas as massas, os pós precursores foram adicionados no vaso de moagem juntamente com esferas de aço inoxidável, em uma razão massa esferas/massa amostra (REA) de 30:1. Os precursores foram processados mecanicamente sob atmosfera livre durante 24 horas, com o vaso de moagem rotacionando a uma velocidade de 300 rpm.

No intuito de evitar aquecimento no processo de moagem, bem como o desgaste do vaso de moagem, corriqueiramente, pausas de 10 minutos são adotadas a cada hora transcorrida da moagem.

Em virtude da moagem, apenas, não ser suficiente para a formação de uma amostra de ferrita de cobalto monofásica, foi necessário submeter a amostra como-moída a um tratamento térmico subsequente.

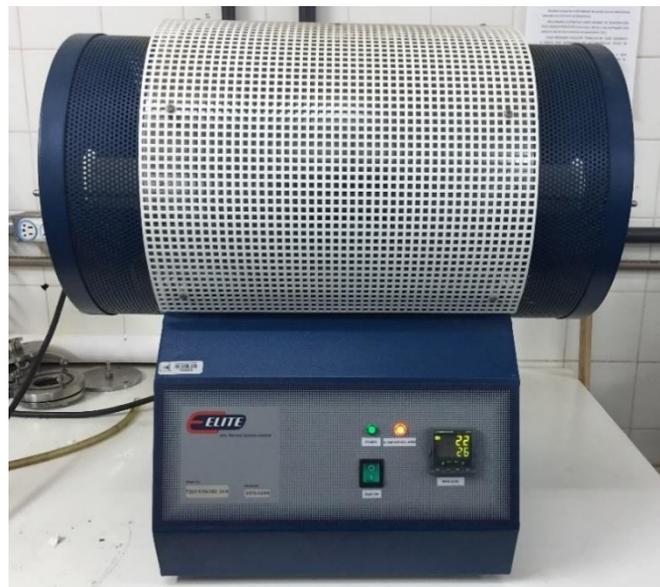


Figura 3.2: Forno tubular da marca Elite.

O tratamento térmico foi realizado em um forno tubular da marca Elite, modelo TSH16/50/180 (Figura 3.2). Antes de ir ao forno, as amostras como-moída foram prensadas em uma prensa uniaxial, onde foi aplicado uma pressão de 194,1 MPa. As pastilhas, na forma de pequenos discos, foram tratadas à 800 °C por 12 horas em atmosfera livre.

3.2.2 MOAGEM DA FERRITA DE COBALTO

Logo após o tratamento térmico, as pastilhas como-tratadas foram maceradas em um almofariz de ágata, para em seguida serem submetidas a caracterização estrutural e magnética.

Após a confirmação da formação de CoFe_2O_4 monofásico, via difração de raios-X, uma parte da amostra foi separada para ser utilizada como padrão de comparação e o restante foi submetido ao processo de moagem, mantendo as configurações utilizadas no processamento dos precursores, porém com tempos distintos: 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 180, 240 e 360 minutos. Pequenas quantidades de amostras foram retiradas do vaso de moagem, nos tempos estabelecidos acima, para o monitoramento da redução do tamanho de cristalito e da evolução das propriedades estruturais e magnéticas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD – 6000 (Figura 3.3), disponível no MATESP. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e com o equipamento operando na geometria de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$). O difratômetro opera, opcionalmente, a partir de um tubo de cobre, cujos comprimentos de ondas são: $\lambda_1 = 1,540560 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,544390 \text{ \AA}$. A detecção da difração é auxiliada por um monocromador para as radiações κ_α do cobre, de modo que somente estas radiações atingem o detector, blindando cintilações e radiações κ_β , por exemplo. As amostras foram expostas de modo que o intervalo de medidas foi estabelecido entre 10 e 70 °, com passo de 0,02 °.

Para uma análise quantitativa da estrutura cristalina das amostras, os difratogramas obtidos foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando o software gratuito Fullprof [37]. O método de Rietveld é a técnica largamente empregada na cristalografia para extrair informações da estrutura a partir, por exemplo, dos dados de difração de pó.

O método de Rietveld consiste no ajuste de uma curva teórica ao difratograma experimental, através do método dos mínimos quadrados, de forma que esta curva se aproxime o melhor possível dos pontos experimentais. Este processo de ajuste resulta no refinamento dos parâmetros estruturais inicialmente utilizados, tais como posições atômicas e parâmetros de rede.



Figura 3.3: Imagem do difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD – 6000, utilizado nas medidas de difração de raios-X.

3.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio da marca FEI, modelo Quanta 250 (Figura 3.4), disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP/UEM).

Como o CoFe_2O_4 não é um material condutor, ele passou por um processo de recobrimento da sua superfície com ouro para torná-lo condutor (metalização). Este processo é necessário para aterrar a amostra e melhorar a condução dos elétrons secundários, responsáveis pela formação da imagem.

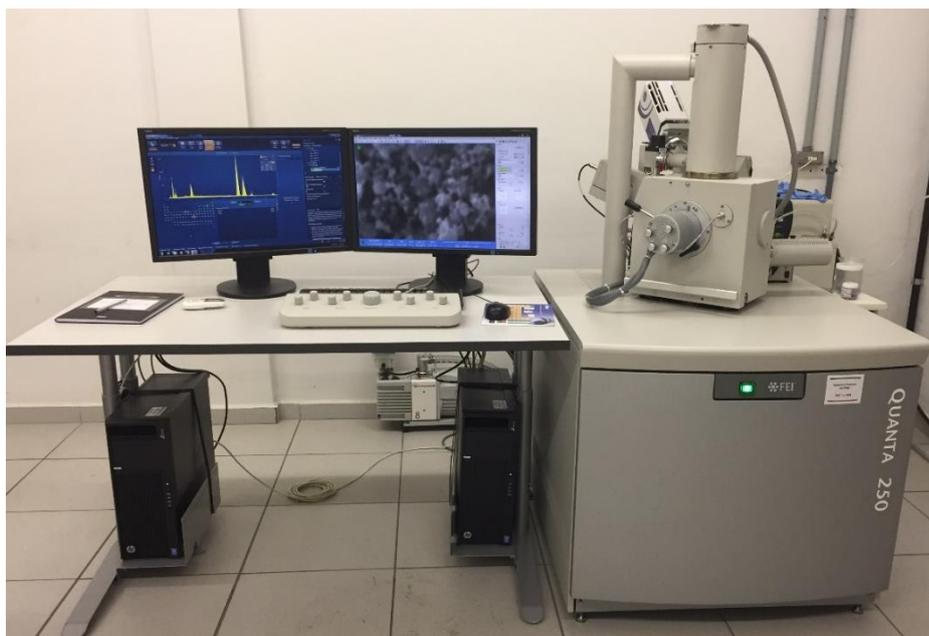


Figura 3.4: Microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado na caracterização morfológica das amostras de CoFe_2O_4 .

3.3.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A técnica de espectroscopia Mössbauer é baseada na emissão de radiação gama por um núcleo excitado (fonte) e sua posterior absorção por um outro núcleo do mesmo isótopo (absorvedor), sendo, portanto, uma técnica de espectroscopia nuclear. A espectroscopia Mössbauer é capaz de fornecer informações sobre as propriedades estruturais, químicas e magnéticas de um composto.

Mesmo na ausência de recuo, a superposição das linhas de emissão e absorção podem não ocorrer devido a diferença de vizinhança química entre os núcleos emissores e

absorvedores. Esse efeito pode ser compensado colocando a fonte em movimento relativo ao absorvedor, o que resulta na emissão de raios gama em uma faixa de energia modulada através do efeito Doppler.

Para caracterização de um composto por meio da espectroscopia Mössbauer é necessário que este possua em sua estrutura um dos vários isótopos Mössbauer. O isótopo mais utilizado nesta técnica é o ^{57}Fe , devido a sua abundância e importância comercial.

As medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Grupo de Materiais Especiais (MATESP/UEM), utilizando a geometria convencional de transmissão.

O equipamento empregado na caracterização das amostras de ferrita de cobalto utiliza uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh. As medidas foram conduzidas desde baixas temperaturas até a temperatura ambiente (298 K). Utilizou-se um criostato de ciclo fechado da marca ARS para execução das medidas em baixa temperatura.

O espectrômetro utilizado neste trabalho está esquematizado na Figura 3.5. Fazem parte deste equipamento os seguintes componentes:

- ① - Transdutor de velocidade.
- ② - Fonte de ^{57}Co .
- ③ - Porta amostra (absorvedor).
- ④ - Detector do tipo proporcional.
- ⑤ - Pré-amplificador.
- ⑥ - Fonte de alta tensão.
- ⑦ - Amplificador.
- ⑧ - Analisador monocanal.
- ⑨ - Controlador do transdutor de velocidade.
- ⑩ - Analisador multicanal.

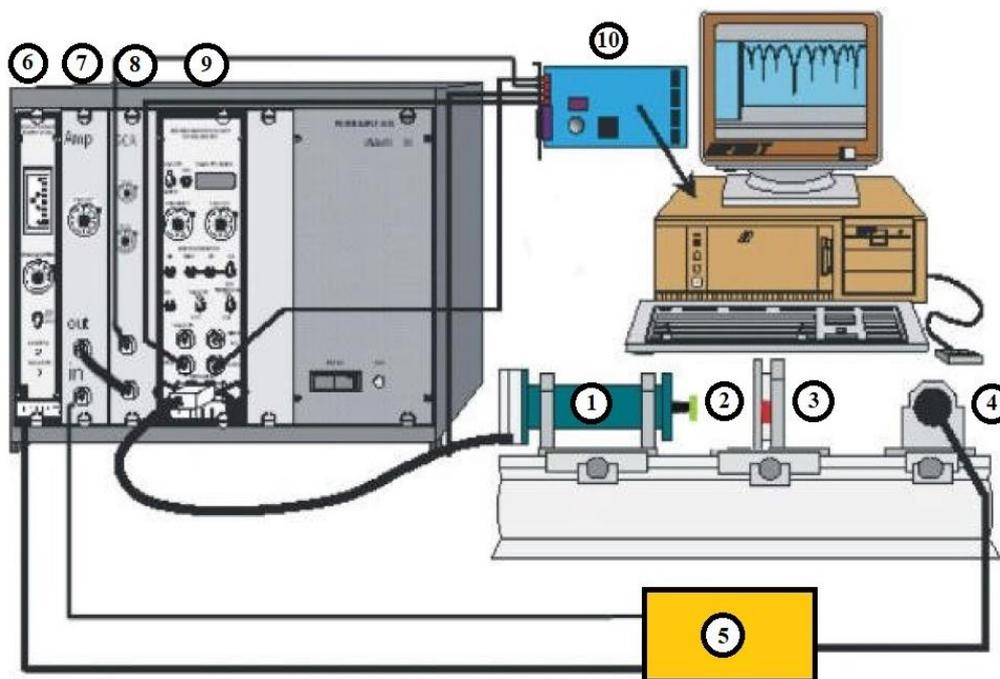


Figura 3.5: Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas medidas de espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente. Adaptado de [38].

A análise dos dados obtidos foi realizada utilizando o programa comercial de ajuste Normos [39]. Este programa possui interface para o ambiente DOS e aplica o critério matemático dos mínimos quadrados para ajuste dos espectros.

A escala de velocidade de todas as amostras foi calibrada utilizando uma amostra de α -Fe medida em temperatura ambiente. O descolamento isomérico desta amostra ($-0,11$ mm/s) foi tomado como referência para o δ de todas as amostras de ferrita de cobalto estudadas nesta dissertação.

Os resultados obtidos por meio da caracterização estrutural e magnética, descritas neste capítulo, estão expostos no capítulo seguinte, juntamente com as respectivas análises.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Esta seção destina-se a apresentar os resultados e as análises acerca da difração de raios-X, bem como de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Após a sintetização da ferrita de cobalto (conforme indicado no capítulo anterior), a amostra foi submetida à análise estrutural por meio de um difratômetro de raios-X, cujo difratograma pode ser visto na Figura 4.1. Nesta figura consta ainda a indexação dos picos de difração a partir da ficha cristalográfica número 98553, disponível no site ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [40] para o composto CoFe_2O_4 , publicada por Ferreira e colaboradores [28], e utilizada como referência para o refinamento Rietveld. Nota-se ausência de fases secundárias, aferindo o processo de síntese do composto base utilizado no presente estudo.

Uma vez confirmado a formação do composto, amostras foram submetidas ao processo de moagem em tempos especificados anteriormente. Os difratogramas das amostras moídas, incluindo-se aquele apresentado na Figura 4.1, são expostos na Figura 4.2 com o intuito de comparar os efeitos do tempo de moagem pós-síntese.

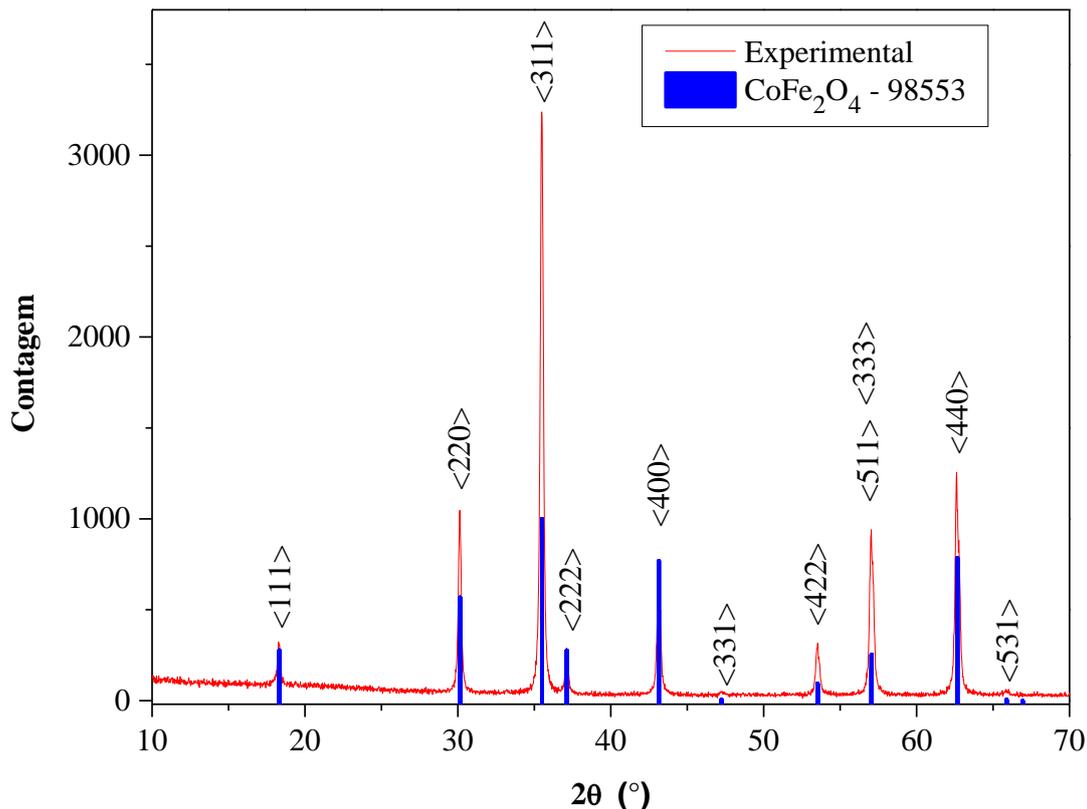


Figura 4.1: Difratoograma de raios-X da amostra de CoFe_2O_4 como-tratada. Em vermelho, tem-se os picos de reflexão; em azul, a indexação dos picos de acordo com a ficha nº 98553 – ICSD.

A partir da Figura 4.2, nota-se a redução da intensidade dos picos de difração com o aumento no tempo de moagem, bem como o alargamento, efeitos visualmente mais pronunciado no pico $\langle 311 \rangle$. Tais efeitos podem ser atribuídos tanto ao aumento de defeitos estruturais quanto à diminuição do tamanho de cristalito, comum a processos de moagem de médias e altas energias.

Observa-se, ainda, que apesar da redução na intensidade, bem como o alargamento dos picos, não são identificados picos de difração distintos daqueles atribuídos à estrutura cúbica do composto base, mesmo após 6 horas de moagem.

Todos os difratogramas foram submetidos a análise empregando o método de Rietveld através do programa Fullprof [37]. O uso do programa permite conhecer os parâmetros

estruturais, além de permitir a obtenção de uma estimativa confiável do tamanho médio de cristalito das amostras estudadas. Detalhes dos refinamentos são apresentados a seguir.

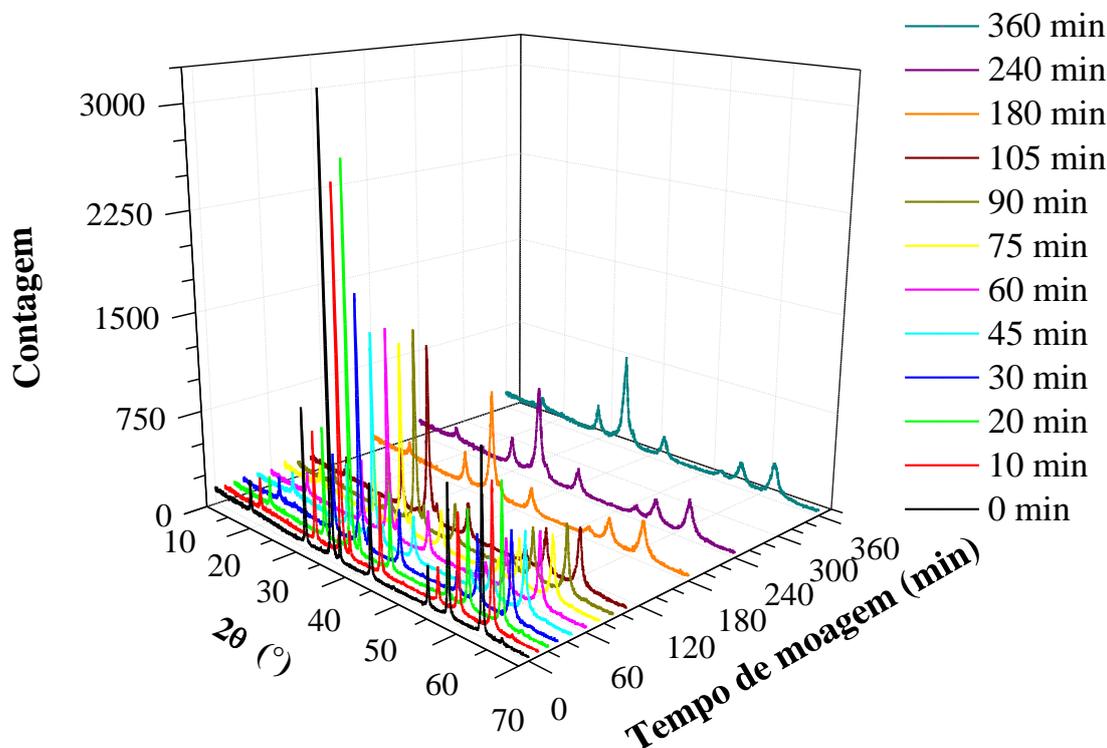


Figura 4.2: Difratograma conjunto das amostras de CoFe_2O_4 como-tratada (em preto), considerada como 0 minuto; e moídas com tempos entre 10 e 360 minutos.

4.1.2 REFINAMENTO RIETVELD

Entre os refinamentos realizados, empregando-se o programa Fullprof, a Figura 4.3 apresenta o resultado obtido para a amostra como-tratada, que daqui em diante será chamada de 0 minuto de moagem. Parâmetros como: parâmetros de rede, posição do oxigênio na rede cristalina e densidade, podem ser obtidos por meio do refinamento Rietveld. Nesta figura são observados picos estreitos, característico de sistemas com boa cristalinidade, com o padrão de intensidades compatível com aqueles apresentados na literatura, que nos permite compreender

a ausência de orientação preferencial de planos, típico de sistemas laminados, ou submetidos à pressão de compactação. A avaliação preliminar, pelo software que coleciona as reflexões dos planos, indica cristalinidade superior a 90 %.

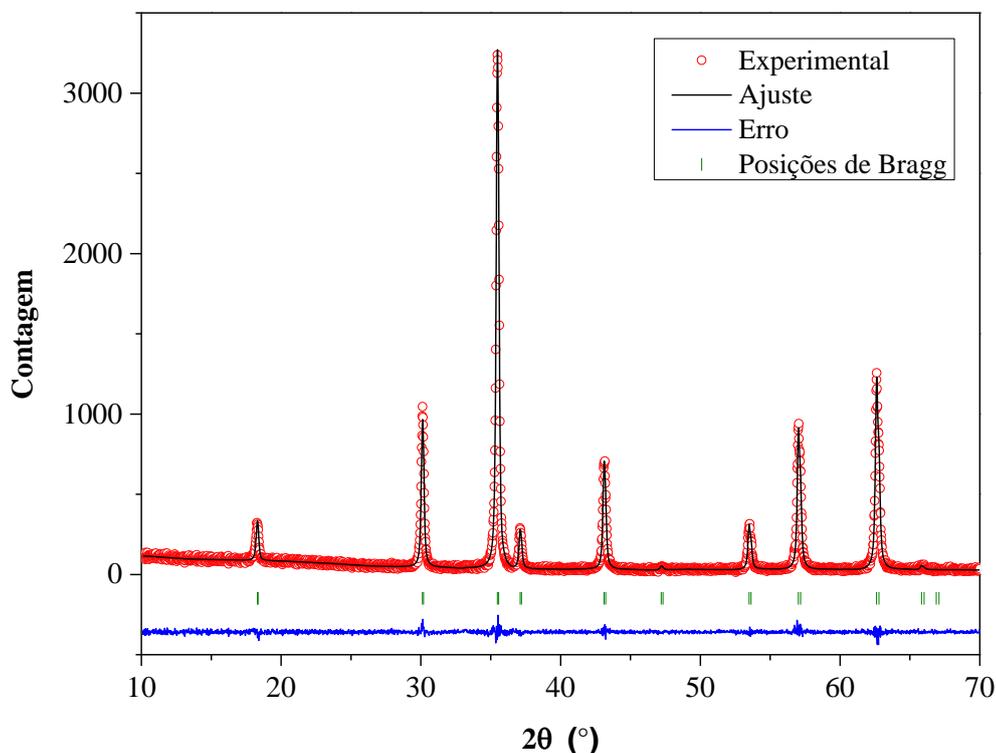


Figura 4.3: Refinamento Rietveld para o difratograma da CoFe_2O_4 como-tratada.

O refinamento apresentado na Figura 4.3, assim como os refinamentos subsequentes, contém os pontos experimentais, em vermelho; o ajuste obtido com base na função pseudo-Voigt, em preto; a indexação dos picos nas respectivas posições de reflexão indicando fase única, em verde; além da diferença entre a curva de ajuste e os pontos experimentais, em azul. Para que fosse possível o refinamento da Figura 4.3, o ponto de partida para os parâmetros estruturais utilizados foram obtidos a partir das informações contidas nas bases cristalográficas disponíveis, catalogada no banco de dados on-line, ICSD, sob o número de identificação 98553 para a fase cúbica do composto CoFe_2O_4 , publicada por Ferreira e colaboradores [28], e mostrados na Tabela 4.1, a seguir. Por outro lado, as amostras moídas tiveram seus parâmetros

iniciais baseados naqueles obtidos após o refinamento concluído da amostra moída com tempo inferior. Os parâmetros iniciais utilizados no refinamento da amostra moída 10 minutos, por exemplo, foram aqueles decorrentes do refinamento da amostra 0 minuto; para a amostra moída por 20 minutos, os parâmetros iniciais foram considerados aqueles obtidos para a amostra moída por 10 minutos, e assim sucessivamente.

A ficha utilizada como base para o refinamento da amostra 0 minuto considera o CoFe_2O_4 tendo estrutura parcialmente inversa ($\gamma = 0,75$). Nos refinamentos realizados neste trabalho, o fator de ocupação dos sítios não foi refinado, devido ao fato de que o fator de espalhamento do Fe e do Co são praticamente idênticos quando utilizado radiação gerada por tubo de cobre, impossibilitando, assim, uma distinção entre eles.

Tabela 4.1: Parâmetros iniciais para o refinamento Rietveld, contidos na ficha cristalográfica número 98553, disponível no site ICSD. Co1 (Fe1) e Co2 (Fe2) referem-se a íons de Co^{2+} (Fe^{3+}) ocupando posições tetraédricas e octaédricas, respectivamente.

Átomo	Posições atômicas			Posições de Wyckoff	Ocupação dos sítios	Parâmetro de rede a (Å)	Densidade ρ (g/cm ³)
	x	y	z				
Co1	0,125	0,125	0,125	8a	0,255	8,381	5,30
Fe1	0,125	0,125	0,125	8a	0,745		
Co2	0,500	0,500	0,500	16d	0,3725		
Fe2	0,500	0,500	0,500	16d	0,6275		
O	0,256	0,256	0,256	32e	—		

Os fatores de qualidade do ajuste, o parâmetro de rede (a), a posição do oxigênio (u) e a densidade (ρ) para todas as amostras estudadas estão apresentados, de forma organizada, na Tabela 4.2. Comparando-se o parâmetro de rede, $a = 8,386$ Å, as posições do oxigênio, $x = y = z = 0,253$; e a densidade, $\rho = 5,29$ g/cm³, da amostra 0 minuto, com os valores da Tabela 4.1, é possível afirmar que o processo de síntese por moagem em moinho planetário,

com subsequente tratamento térmico de 800 °C por 12 horas, mostrou-se eficaz na produção do composto CoFe_2O_4 , com estrutura cúbica, monofásica.

As figuras 4.4 e 4.5, a seguir, apresentam o resultado do refinamento Rietveld obtido para as amostras com tempos de moagem de 30 e 60 minutos (Figura 4.4), 180 e 360 minutos (Figura 4.5).

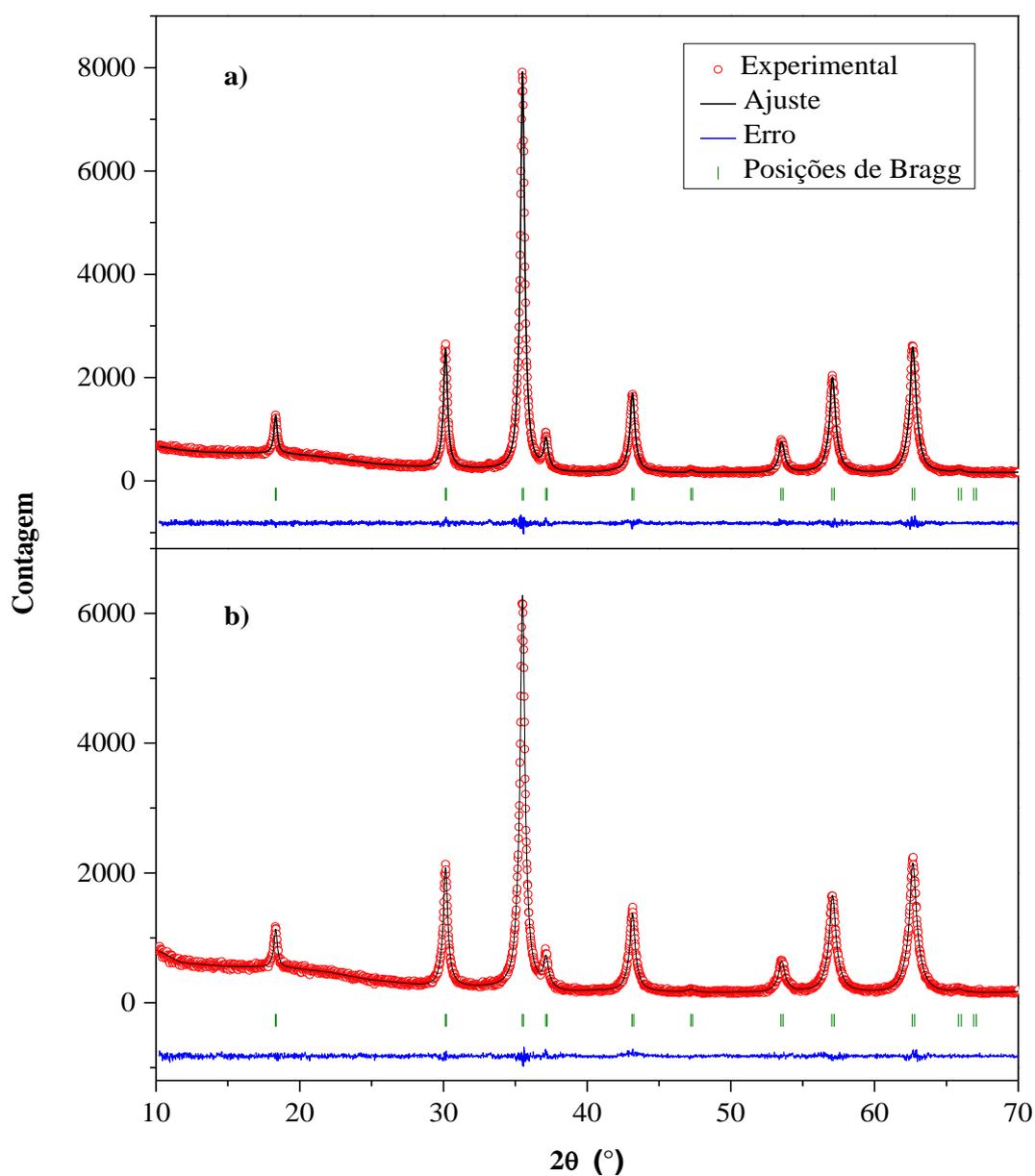


Figura 4.4: Resultado do refinamento Rietveld para o difratograma da CoFe_2O_4 moída a) 30 e b) 60 minutos.

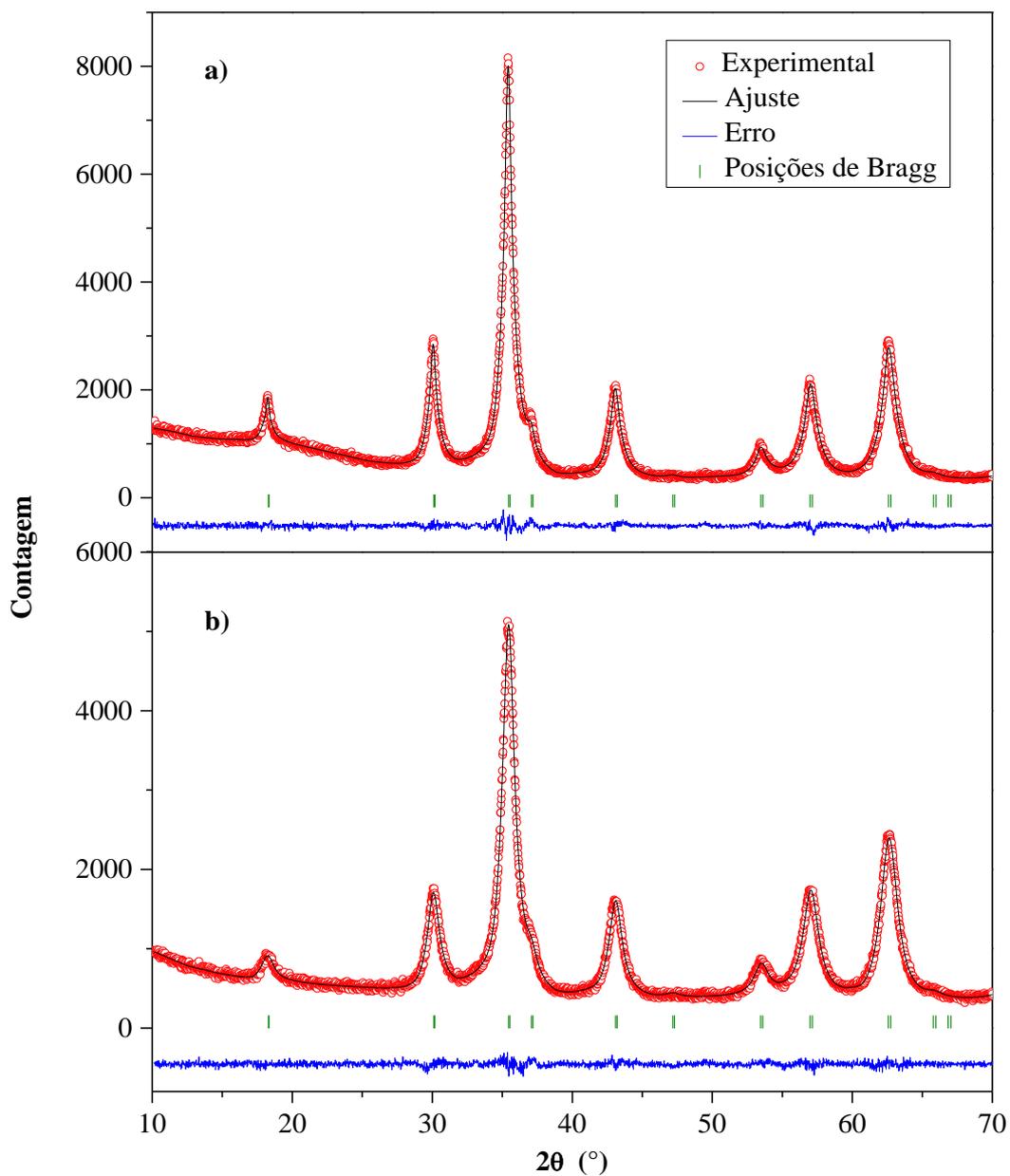


Figura 4.5: Resultado do refinamento Rietveld para o difratograma da CoFe_2O_4 moída a) 180 e b) 360 minutos.

Assim como fora observado, já a partir da Figura 4.2, a estrutura cúbica, monofásica, foi mantida em todas as amostras, fato indicado pelo conjunto de pontos associados aos planos de reflexão de Bragg.

Tabela 4.2: Fatores de qualidade do ajuste, parâmetro de rede e posição do oxigênio para amostras de CoFe_2O_4 moídas entre 0 e 360 minutos.

Tempo de moagem (min)	Parâmetro de rede (Å)	Posição do oxigênio (u)	ρ (g/cm ³)	R_p (%)	R_B (%)	R_F (%)	S (%)	χ^2
0	8,386(1)	0,2534(2)	5,285	11,6	1,9	1,86	1,02	1,17
10	8,3830(7)	0,2532(1)	5,291	9,37	1,11	0,94	1,07	1,21
20	8,3814(5)	0,2535(2)	5,294	9,22	0,93	0,86	1,05	1,16
30	8,3845(6)	0,2533(1)	5,288	7,85	0,56	0,43	1,06	1,22
45	8,3841(8)	0,2538(1)	5,289	9,45	1,52	1,47	1,15	1,45
60	8,3845(7)	0,2534(1)	5,288	8,56	0,91	0,78	1,11	1,23
75	8,3874(8)	0,2534(1)	5,282	8,71	0,73	0,67	1,10	1,30
90	8,3852(7)	0,2539(1)	5,287	8,00	0,76	0,69	1,07	1,27
105	8,3870(1)	0,2539(1)	5,283	8,75	0,64	0,59	1,09	1,28
180	8,380(1)	0,2538(1)	5,297	7,45	0,5	0,43	1,31	1,65
240	8,382(1)	0,2531(2)	5,293	6,56	0,35	0,24	1,12	1,24
360	8,393(2)	0,2535(1)	5,273	6,67	0,42	0,32	1,17	1,20

A literatura [41] afirma que os fatores de ajuste devem apresentar valores mais baixos possíveis, além do aspecto visual do refinamento, com base na linha da diferença entre o observado e o calculado, realizado pelo método de Rietveld. São relevantes os fatores: fator de perfil (R_p), fator de Bragg (R_B), fator cristalográfico (R_F), fator de qualidade de ajuste ($S = R_{wp}/R_{exp}$) e fator chi quadrado (χ^2), de modo que, os dois últimos permaneçam abaixo de 2,00. Neste sentido, pode-se afirmar que os refinamentos foram realizados de forma

satisfatória para todos os difratogramas. Os parâmetros como parâmetro de rede, posição do oxigênio e densidade calculada, apresentam pequenas variações nas amostras conforme o tempo de moagem, pode-se dizer que tratam-se simplesmente de flutuações do valor médio de $\bar{a} = 8,385(3) \text{ \AA}$, $\bar{u} = 0,2535(3)$ e $\bar{\rho} = 5,288(6) \text{ g/cm}^3$.

Conforme relatado no Capítulo 2, o parâmetro u está diretamente relacionado ao tamanho dos cátions que ocupam os sítios tetraédricos. Uma vez que tanto o Fe^{3+} quanto o Co^{2+} apresentam raio iônico semelhantes, é esperado que o parâmetro u sofra apenas flutuações, mesmo que o processo de moagem conduza a uma redistribuição desses cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos.

A partir do refinamento Rietveld é possível conhecer também a largura de linha dos picos, necessário na estimativa do tamanho médio de cristalito da amostra estudada. Com base nestas informações, a seção a seguir apresenta o estudo sobre a estimativa do tamanho médio dos cristalitos formados a partir do processo de moagem, uma vez que esta variável possui reflexos importantes nos espectros Mössbauer.

4.1.3 ESTIMATIVA DO TAMANHO DE CRISTALITO

A estimativa acerca do tamanho de cristalito foi realizada a partir da largura de linha à meia altura dos picos de difração, obtida a partir do refinamento Rietveld, depois de corrigido o efeito instrumental. Foi utilizado uma amostra padrão de silício para determinar a contribuição instrumental para o alargamento dos picos de difração.

A partir da largura de linha dos picos de difração e , utilizando-se o método de Williamson-Hall [42], foi possível avaliar o tamanho médio dos cristalitos das amostras

estudadas. Este método consiste em se considerar o alargamento dos picos de difração associado a dois fatores: tamanho de cristalito e tensão residual, como mostra a Equação 4.1.

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + \eta \text{ Sen } \theta \quad \text{Equação 4.1}$$

onde: D é o diâmetro médio dos cristalitos, θ é o ângulo da posição central do pico difratado, β é a largura de linha à meia altura depois de aplicado a correção instrumental, λ é o comprimento de onda da radiação emitida pela fonte utilizada, η é a tensão na rede cristalina e k é uma constante, relacionada à forma dos cristalitos, podendo assumir valores entre 0,89 e 1,39, no entanto, como a precisão do tamanho de cristalito obtido por esse método é, na melhor das hipóteses, de cerca de $\pm 10\%$, é justificável, em geral, assumir a constante k igual 1 [42]. Confeccionando o gráfico de $y = \beta \cos \theta$ em função de $x = \text{sen } \theta$ deve-se observar a relação linear dos pontos e, ajustando-se uma reta, obtém-se os coeficientes linear ($k\lambda/D$) e angular (η) da referida reta, que permitem avaliar, respectivamente, o tamanho médio dos cristalitos e a tensão na rede cristalina.

Para a estimativa do tamanho de cristalito foram considerados os 5 picos de difração localizados entre 35 e 55°. O resultado deste estudo está apresentado na Figura 4.6. Em primeira instância, nota-se que o aumento do tempo de moagem faz com que a reta possua inclinação mais acentuada, evidenciando um efeito de tensão, comum a todo processo de moagem em alta energia. Os valores obtidos para a tensão estão apresentados no gráfico da Figura 4.7. Por outro lado, em nosso estudo, é relevante o coeficiente linear da reta, do qual se extrai o tamanho médio de cristalito da amostra estudada. Os valores obtidos foram reunidos em um gráfico, mostrado na Figura 4.8.

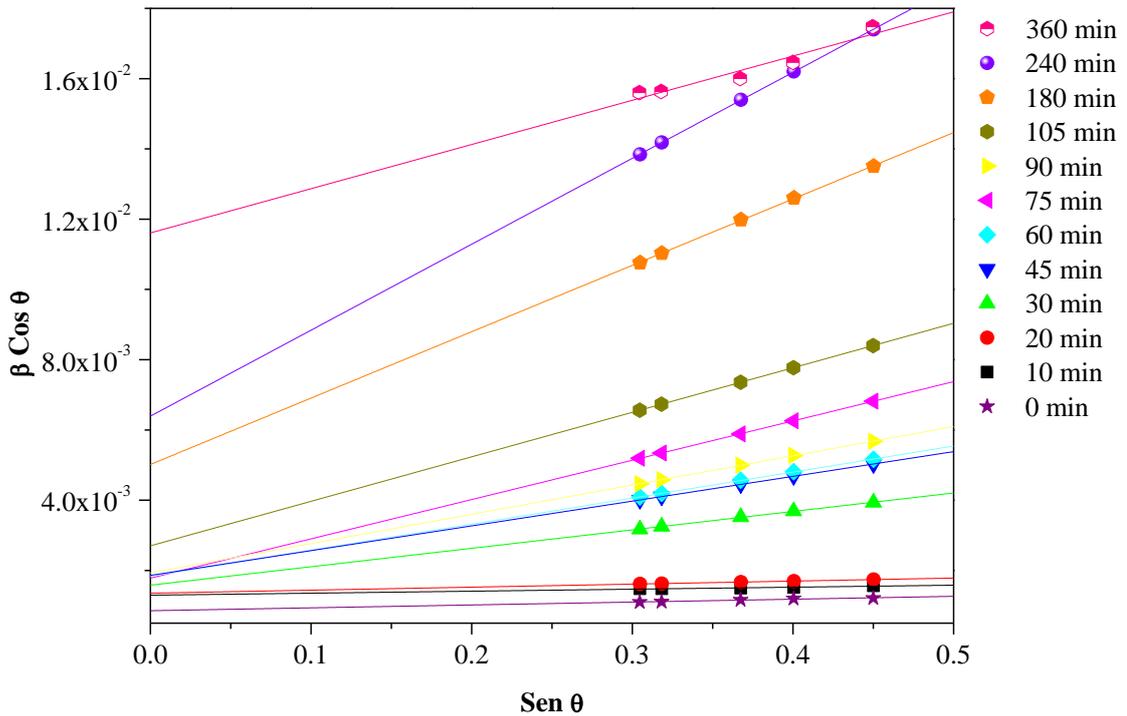


Figura 4.6: Gráfico baseado no modelo de Williamson-Hall para as amostras estudadas nesta dissertação, nos diferentes tempos de moagem.

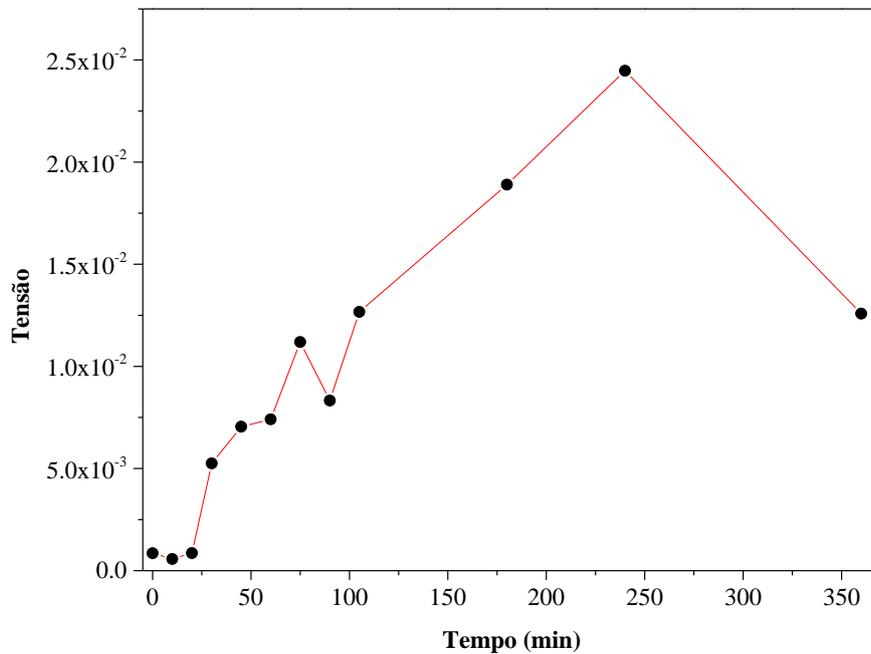


Figura 4.7: Tensão na rede cristalina da ferrita de cobalto em função do tempo de moagem, obtida a partir do coeficiente angular das retas contidas no gráfico da Figura 4.8. A linha é uma guia para os olhos.

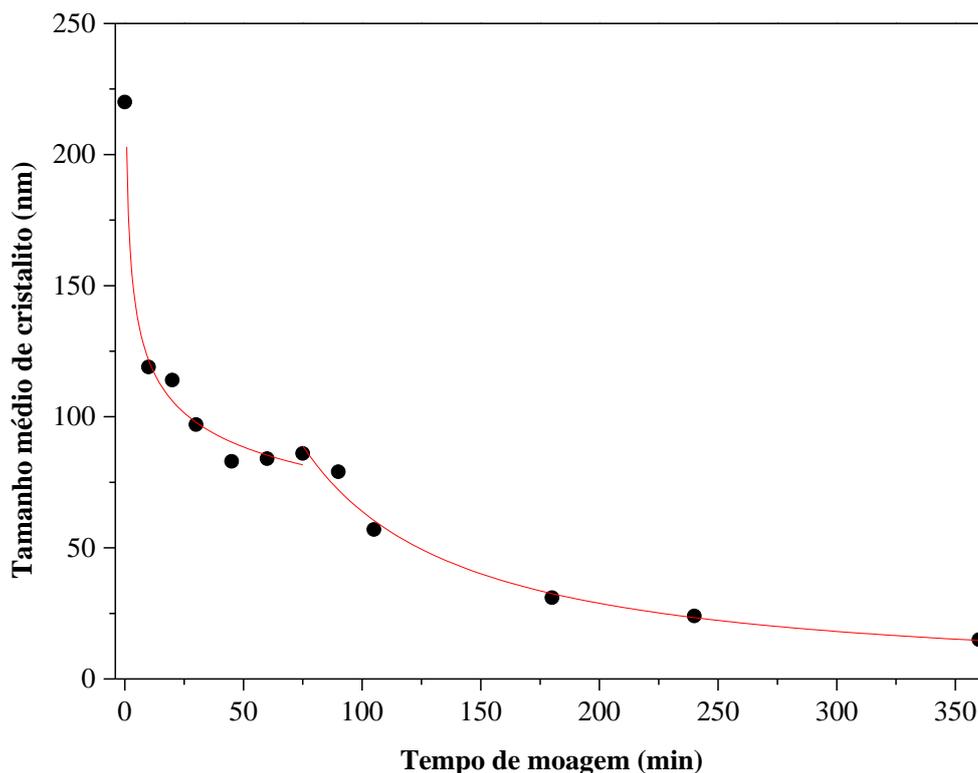


Figura 4.8: Comparação do tamanho de cristalito em função do tempo de moagem. A linha é uma guia para os olhos.

Ocorre a redução do tamanho de cristalito com o aumento do tempo de moagem, como esperado, entretanto, não se pode afirmar uma tendência de relação, uma vez que, entre 45 e 90 minutos, há uma mudança de regime na tendência dos pontos. Efeito semelhante a este foi publicado por Moyet e colaboradores [43]. Os autores estudaram os efeitos de moagem no composto CoFe_2O_4 comercial, com tamanho médio de cristalito inicial em 74 nm. Eles justificaram o efeito como decorrente do processo de moagem que, inicialmente, produz uma rápida redução no tamanho de cristalito desde 74 até 14 nm em 30 minutos, quando ocorre uma mudança no regime por meio de uma estabilização no tamanho médio, entre 30 e 60 minutos. A partir de 60 minutos, nova redução de tamanho é observada, atingindo o mínimo de 9,3 nm em 180 minutos, quando permaneceu constante até o tempo de 600 minutos de moagem. Nosso composto apesar de possuir tamanho médio de cristalito, inicialmente em cerca de 220 nm, apresenta comportamento similar. Os primeiros 45 minutos provocam uma forte

redução no tamanho médio, atingindo 80 nm; o tamanho médio atinge um patamar, entre 45 e 90 minutos, quando sofre nova redução, até atingir o tamanho mínimo de cerca de 15 nm em 360 minutos. Admitindo-se dois regimes e, ao realizar ajustes sobre os pontos, utilizando-se uma função do tipo $y = ax^b$, a primeira parte, entre 0 e 75 minutos, o coeficiente b avaliado é $-0,22$; já no regime entre 75 e 360 minutos, o expoente é de $-1,15$. Neste ajuste, há uma transição crítica em torno de 80 minutos de moagem, que, até o momento, não conseguimos associar a algum fenômeno físico.

4.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

No intuito de investigar a morfologia das amostras sob diferentes tempos de moagem do composto CoFe_2O_4 , imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas. A Figura 4.9 apresenta a microscopia de quatro amostras distintas, sendo associadas aos tempos de moagem de 0, 30, 60 e 180 minutos. Observa-se com clareza que, na amostra de 0 minuto (Figura 4.9a) existe uma predominância de placas da ordem de $2 \mu\text{m}$, mas também é possível observar partículas com geometria aproximadamente esférica, de tamanhos da ordem de 100 nm, ou menos.

Nas amostras submetidas ao processo de moagem pós-síntese, as placas parecem fortemente reduzidas em quantidade (Figura 4.9b), ao limite de não serem observadas, como é o caso dos painéis c e d, nos tempos respectivos de 60 e 180 minutos, por outro lado, são observados quantidades maiores de porções contendo aglomerados de partículas, como no caso da Figura 4.9d. Assim sendo, foi observada de modo evidente, a acentuada redução na distribuição do tamanho das partículas.

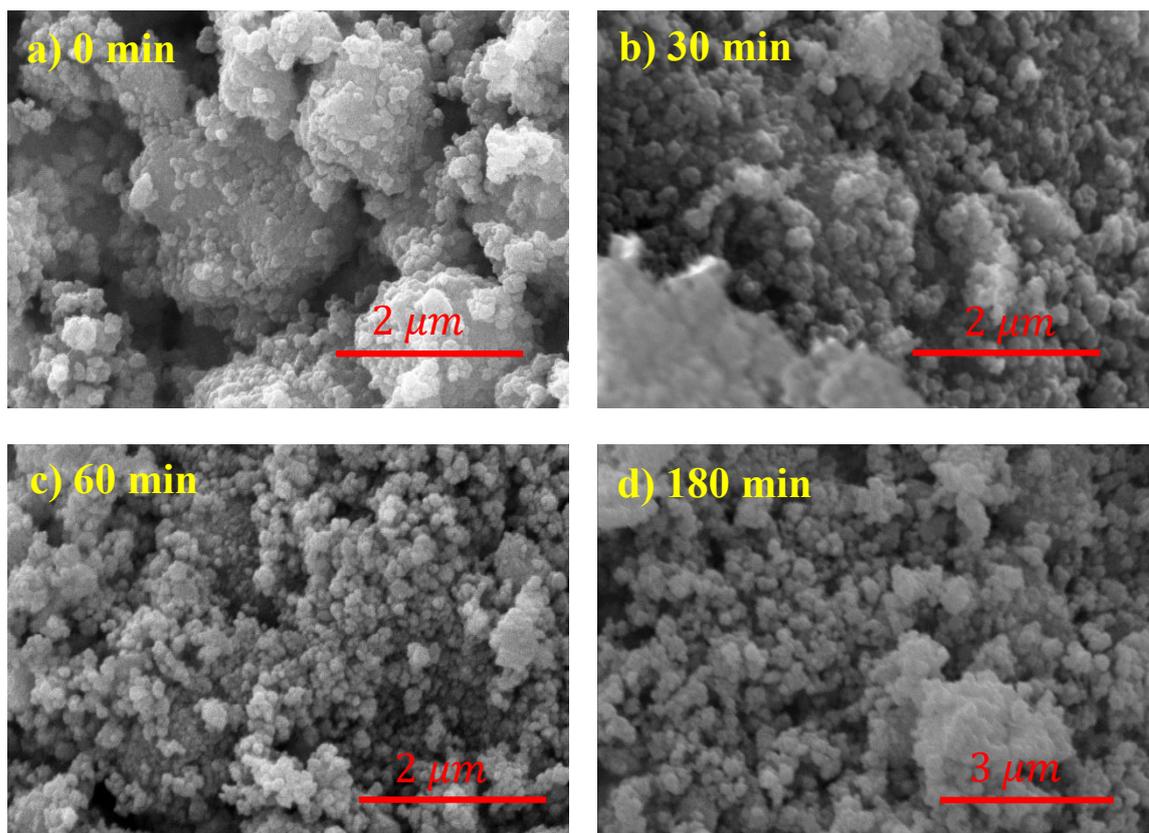


Figura 4.9: Microscopia eletrônica de varredura das amostras moídas a) 0, b) 30, c) 60 e d) 180 minutos.

4.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer permite avaliar pequenas variações de energia em nível nuclear nos elementos sonda (também chamados de átomos ressonantes), permitindo assim, conhecer variações na orientação magnética associadas aos átomos, conhecido como campo magnético hiperfino (B_{hf} (T)); pequenas distorções nos sítios cristalográficos produzem um gradiente de quadrupolo elétrico, identificado a partir do momento de quadrupolo elétrico, ou desdobramento quadrupolar, (2ϵ); além do estado de valência do átomo ressonante,

promovendo o deslocamento isomérico (δ). Estes dois últimos são apresentados em unidades de mm/s como consequência do movimento relativo entre a fonte emissora e a amostra absorvedora da energia radiante [44].

Quando a fonte emissora é o isótopo ^{57}Co , a energia de emissão é de, aproximadamente, 14,4 keV, aquela necessária ao núcleo de ferro para que seja excitado a partir de seu estado fundamental. Ao reemitir a energia absorvida, um contador proporcional, ou outro equipamento equivalente, reconhece essa energia produzindo uma linha contendo vales de absorção. Se o núcleo está sujeito a um campo magnético, como ocorre na ferrita de cobalto, a interação magnética entre este campo e o momento nuclear magnético (efeito Zeeman nuclear) levanta completamente a degenerescência de um estado nuclear com número de spin $I > 0$ em $2I + 1$ subestados. Na ferrita de cobalto, esta interação é visualizada na forma de um conjunto de seis vales, cada qual relativo à probabilidade de decaimento a partir dos desdobramentos magnéticos associados ao efeito Zeeman nuclear. Na ausência de um campo magnético na posição nuclear, há a tendência de se observar um singleto, caso não haja distorções cristalográficas no sítio do ferro; por outro lado, um dubleto será apresentado caso um núcleo de ferro, com $I > 1/2$, esteja imerso em uma região de gradiente de campo elétrico, fato observado na ZnFe_2O_4 , ou se os cristalitos contidos na amostra apresentarem dimensões menores do que um determinado valor crítico (estado superparamagnético), no caso da ferrita de cobalto esse valor é de cerca de 10 nm [21]. O deslocamento do espectro para a direita, ou para a esquerda, a partir do centro, indica o estado de oxidação do núcleo decorrente da diferença de energias entre o núcleo emissor (no estado fundamental) e o núcleo absorvedor (no estado excitado). Assim, um espectro Mössbauer é capaz de identificar correlações magnéticas, distorções estruturais num sítio, ou oxidação do átomo alvo [44].

Com tal potencialidade, uma fonte Rh^{57}Co , com emissão em 14,4 keV, foi utilizada afim de se verificar os efeitos da diminuição do tamanho dos cristalitos no composto CoFe_2O_4 .

Para esta energia, o núcleo absorvedor é o ^{57}Fe . O deslocamento isomérico do α – ferro ($-0,11$ mm/s) foi tomado como referência para todas as amostras estudadas nesta dissertação.

No ajuste dos espectros Mössbauer das amostras com tempo inferior a 180 minutos, tanto em ambiente quanto em baixa temperatura, foi considerado dois subespectros, cada qual referente a íons férricos (Fe^{3+}) ocupando sítios cristalográficos diferentes. Os espectros obtidos, em temperatura ambiente, para as amostras com tempo de moagem igual ou superior a 180 minutos apresentaram um ajuste coerente somente quando considerado apenas uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos. Para a amostra com tempo de moagem de 180 minutos, essa distribuição de campo magnético hiperfino foi reduzida com a diminuição da temperatura, tornando possível o ajuste de dois sextetos nos espectros obtidos abaixo de 96 K.

Conforme o exposto no Capítulo 2, o sítio B deve apresentar uma população de Fe^{3+} maior ou igual àquela presente no sítio A ($\text{Fe}^{3+}(\text{B}) \geq \text{Fe}^{3+}(\text{A})$). Desta forma, em todos os espectros ajustados com 2 subespectros, o componente com maior área relativa foi atribuído ao Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos.

Apresentamos a seguir, alguns espectros Mössbauer com características de um sistema magnético, típico das ferritas do tipo espinélio. Os detalhes dos parâmetros hiperfinos, tanto para a amostra como-tratada, como para as demais, em cada condição estudada nesta dissertação, são apresentados na Tabela 4.3.

Na Figura 4.10, tem-se o espectro da amostra como-tratada, com 0 minuto de moagem, em temperatura ambiente. No ajuste foi considerado dois subespectros discretos, relativos aos sítios ocupados pelo ferro. Os parâmetros hiperfinos informam ausência de distorções nos sítios do ferro, uma vez que o desdobramento quadrupolar é de aproximadamente 0,00 mm/s. Os campos magnéticos hiperfinos são de 51,9 e 49,2 T, para os sítios A e B, respectivamente; enquanto que o deslocamento isomérico (δ) convergiu para 0,38 e 0,28 mm/s, respectivamente. Tais valores para δ são compatíveis ao estado de oxidação do Fe^{3+} . Neste

ponto é importante destacar que o composto estudado possui íons Fe^{3+} presentes, de forma distribuída, nos sítios A e B; cumprindo, assim, a necessidade de dois subspectros discretos para compor o ajuste.

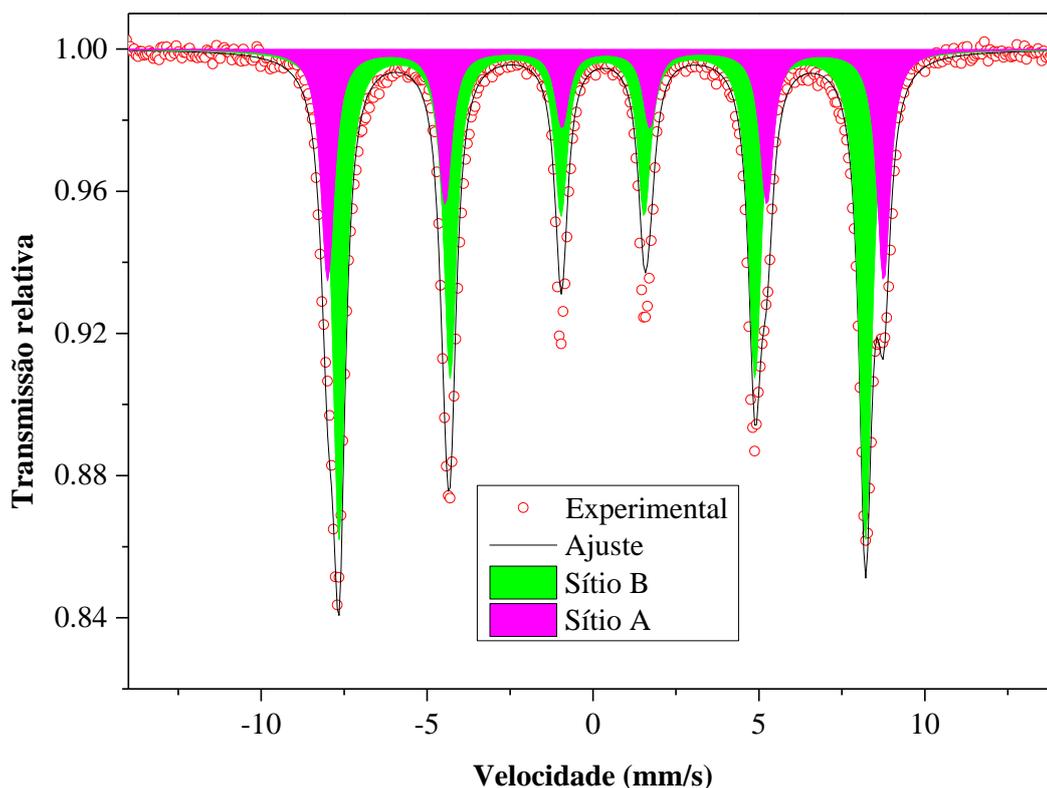


Figura 4.10: Espectro Mössbauer do composto CoFe_2O_4 como-tratado, 0 minuto de moagem, obtido em temperatura ambiente (298 K). Detalhes no texto.

Os subspectros discretos, na Figura 4.10 e nas seguintes, estão identificados como verde, no sítio A, e rosa, no sítio B. Os pontos em vermelho são relativos aos dados experimentais e, por fim, a linha preta, o envelope, indicando a forma final do ajuste, considerando os 2 subspectros somados. As porções relativas das áreas (S) dos subspectros indicam 67 % para o sítio B e 33 % para o sítio A.

Reduzindo-se a temperatura da amostra para 22 K (Figura 4.11) notam-se os subspectros mais definidos, de modo que os parâmetros hiperfinos fornecem os seguintes

valores: $B_{hf} = 54,9$ e $51,5$ T; $\delta = 0,50$ e $0,39$ mm/s; $2\varepsilon = 0,01$ e $-0,03$ mm/s; $S = 44$ e 56 % para os subspectros discretos associados aos sítios A e B, respectivamente.

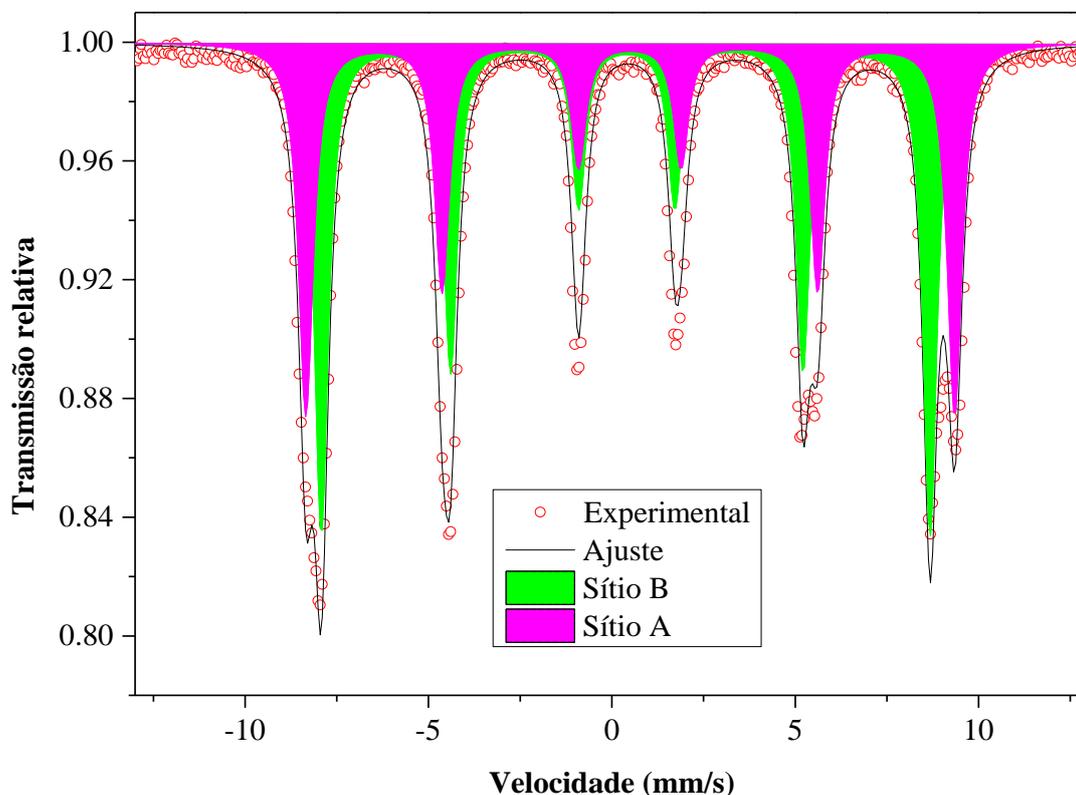


Figura 4.11: Espectro Mössbauer, medido em 22 K, para o CoFe_2O_4 como-tratado.

Tendo em vista que foram estudadas outras temperaturas (96 e 200 K), foi possível confeccionar os gráficos das Figuras 4.12 e 4.13. Na Figura 4.12 são apresentados os campos magnéticos hiperfinos obtidos de cada subspectro, identificados com quadrados em preto, como pertencente ao sítio A, e círculos vermelhos, associados ao sítio B. As mesmas configurações foram indicadas na Figura 4.13, entretanto a grandeza observada na ordenada refere-se à área relativa do sítio associado ao subspectro.

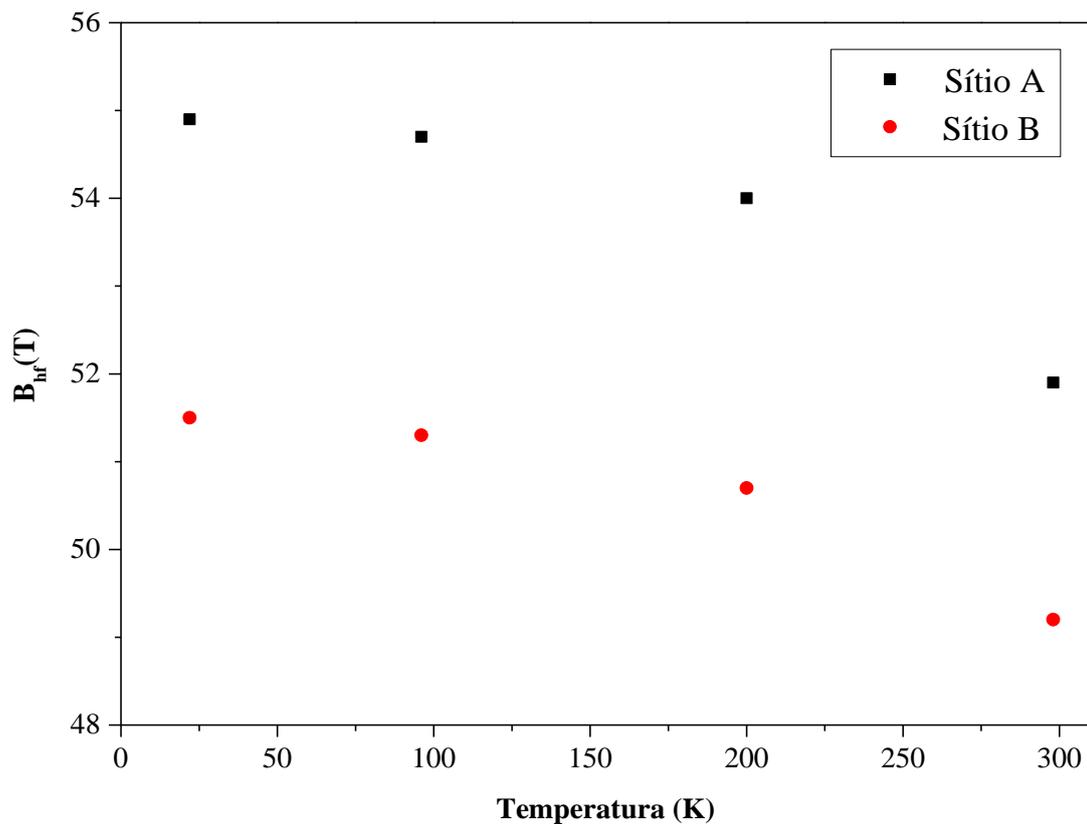


Figura 4.12: Campo magnético hiperfino da amostra 0 minuto em função da temperatura; os quadrados em preto representam o sítio A, enquanto círculos em vermelho, o sítio B.

Como esperado, o campo magnético hiperfino tende a aumentar de intensidade com o resfriamento, pois o congelamento do sistema reduz as flutuações dos momentos magnéticos do átomo. Por outro lado, as áreas relativas apresentam comportamento distinto em cada condição: o subspectro do sítio B diminui quando o subspectro do sítio A aumenta, com a redução na temperatura.

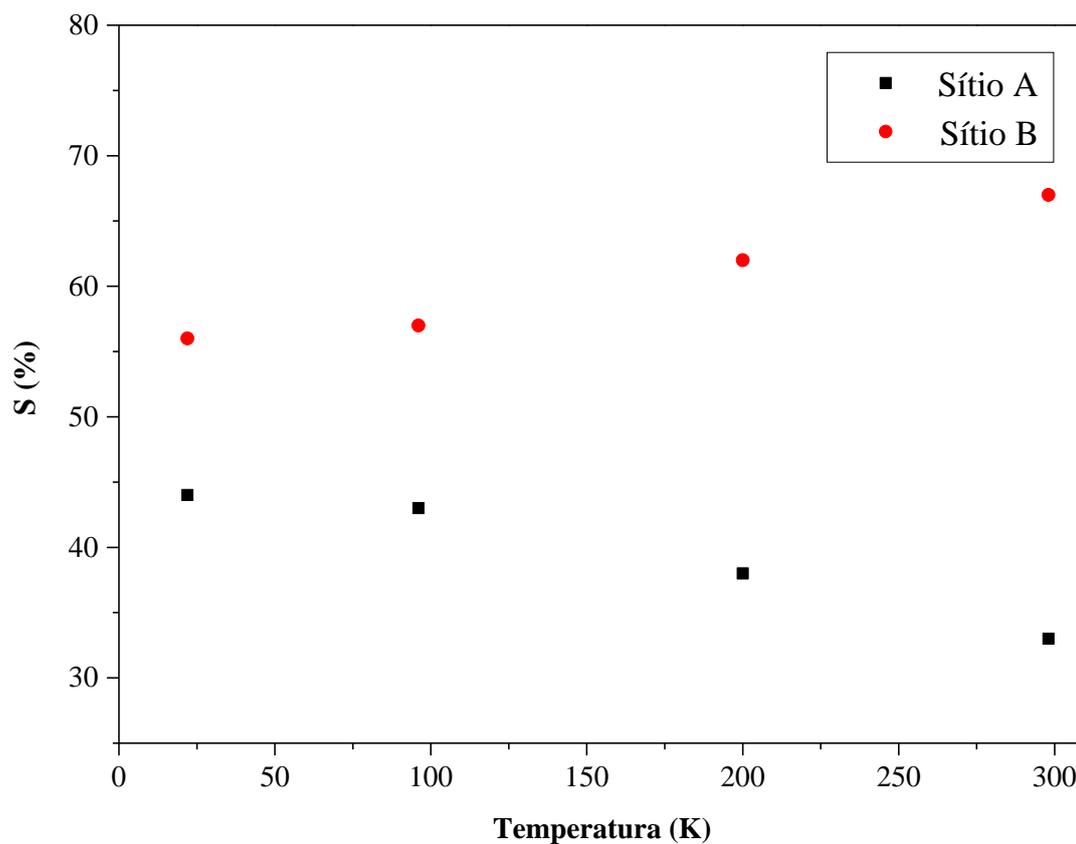


Figura 4.13: Área relativa (S) dos subespectros A e B em função da temperatura, para a amostra não submetida ao processo de moagem.

Assim como para a amostra não submetida ao processo de moagem, foram obtidos espectros nas temperaturas de 22, 96, 200 e 298 K para as amostras moídas por 45, 90 e 180 minutos (para a amostra de 90 minutos, além dessas temperaturas, foram coletados dados na temperatura de 150 K). Para as demais amostras, as medidas foram realizadas apenas em temperatura ambiente (298 K). As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam os espectros obtidos nas temperaturas de 298 e 22 K para as amostras moídas por 45 e 90 minutos, respectivamente.

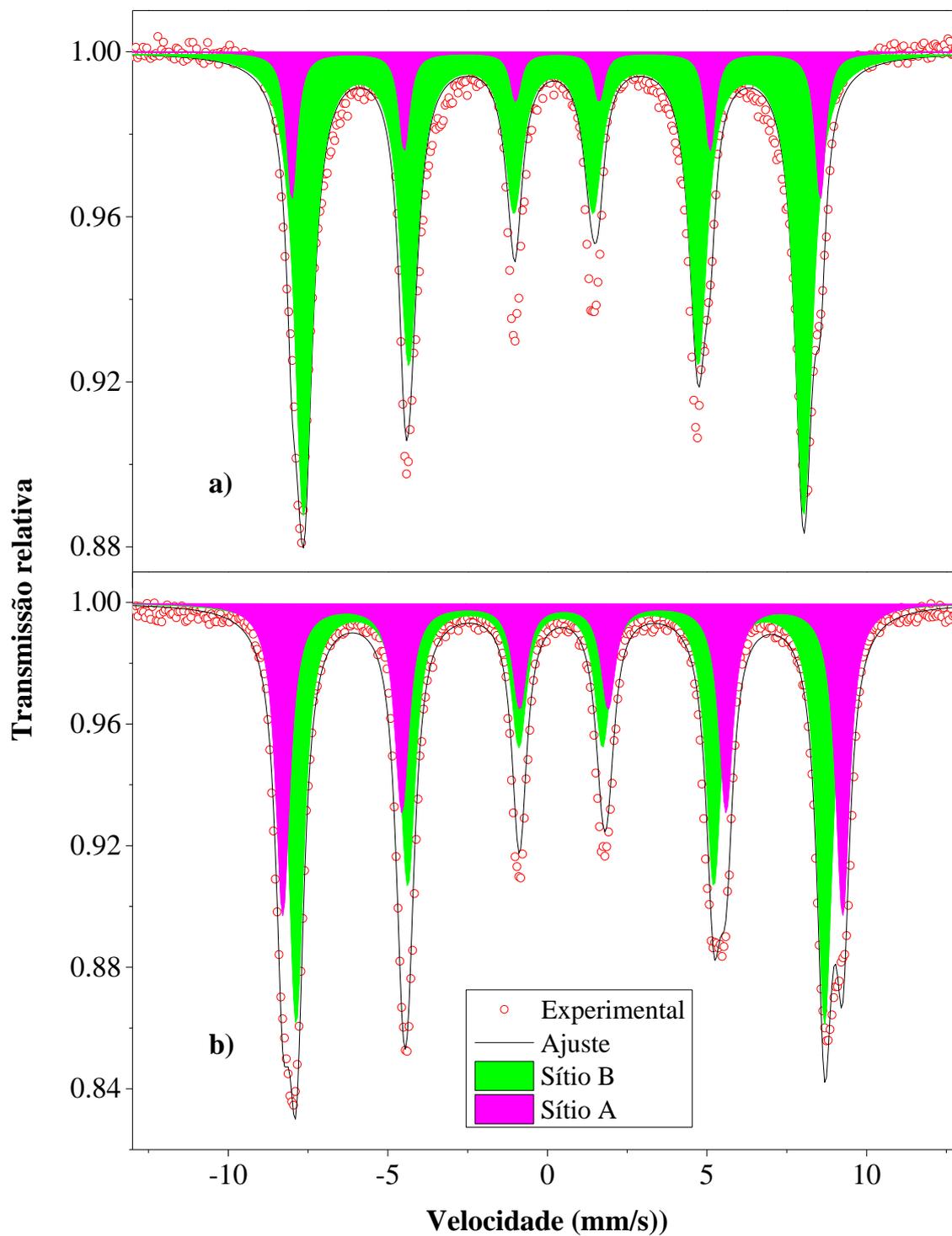


Figura 4.14: Espectros Mössbauer da CoFe_2O_4 , moída por 45 minutos, obtidos em a) 298 K e b) 22 K.

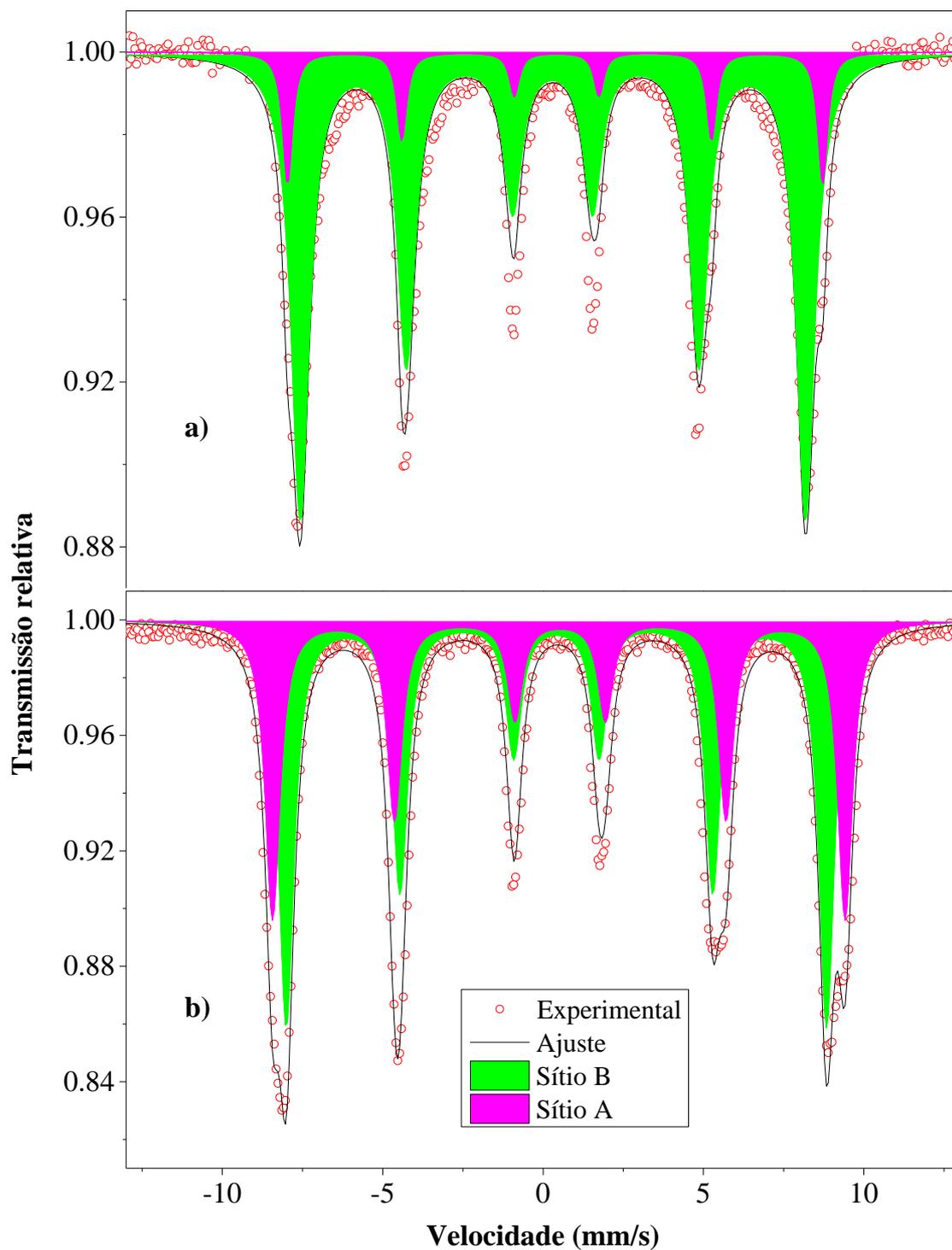


Figura 4.15: Espectros Mössbauer da CoFe_2O_4 , moída por 90 minutos, obtidos em a) 298 K e b) 22 K.

A envoltória do ajuste nas Figuras 4.14a e 4.15a não se encaixa perfeitamente aos pontos experimentais, isso pode ser associado a uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos,

resultado da redução das dimensões dos cristalitos com o processo de moagem, visto que em baixa temperatura (Figuras 4.14b e 4.15b) esse efeito é atenuado.

As Figuras 4.16 e 4.17 são relativas ao comportamento do B_{hf} e de S (área relativa) dos subspectros em função da temperatura de medida para as amostras submetidas aos tempos de moagem de 45 e 90 minutos, respectivamente. A evolução destes parâmetros em função da temperatura apresenta comportamento análogo ao exibido pela $CoFe_2O_4$ não moída.

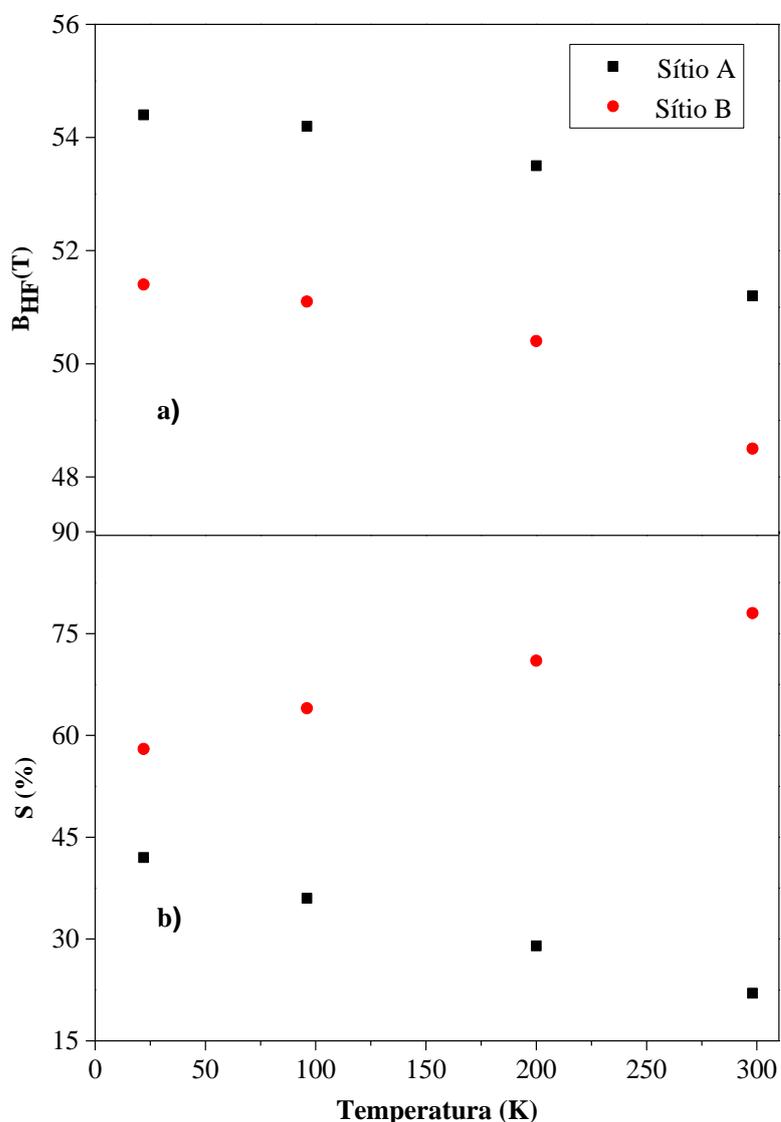


Figura 4.16: a) Campos magnéticos hiperfinos e b) áreas relativas em função da temperatura para a amostra moída por 45 minutos.

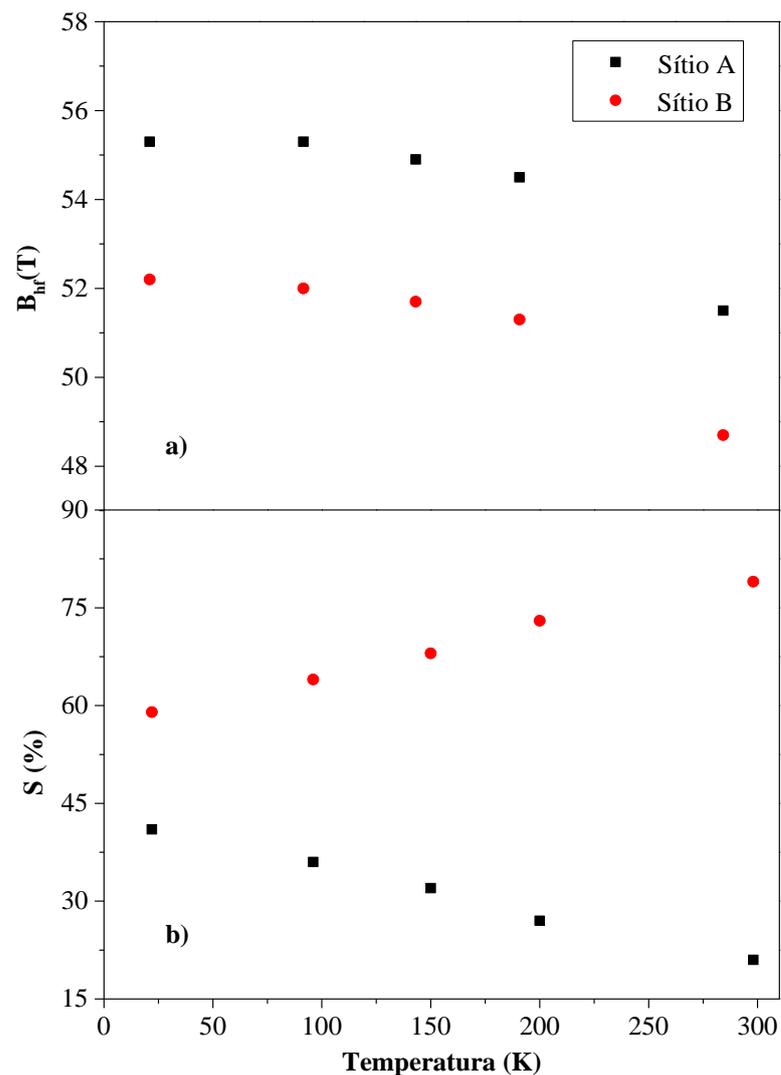


Figura 4.17: a) Campos magnéticos hiperfinos e b) áreas relativas em função da temperatura para a amostra moída por 90 minutos.

Os 4 espectros Mössbauer coletados no intervalo de temperatura de 22 a 298 K para a amostra com tempo de moagem de 180 minutos estão apresentados nas Figuras 4.18 (298 e 200 K) e 4.19 (96 e 22 K). Os espectros obtidos em 298 e 200 K, foram ajustados com apenas uma distribuição magnética (Figura 4.18), por outro lado, as medidas realizadas em 96 e 22 K necessitaram de dois subespectros discretos para satisfazerem as condições de ajuste adequado, como mostra a Figura 4.19. Sempre quando se utilizou uma distribuição magnética no ajuste foi usado um histograma para representar a probabilidade ($P(B_{hf})$) dos valores do B_{hf} .

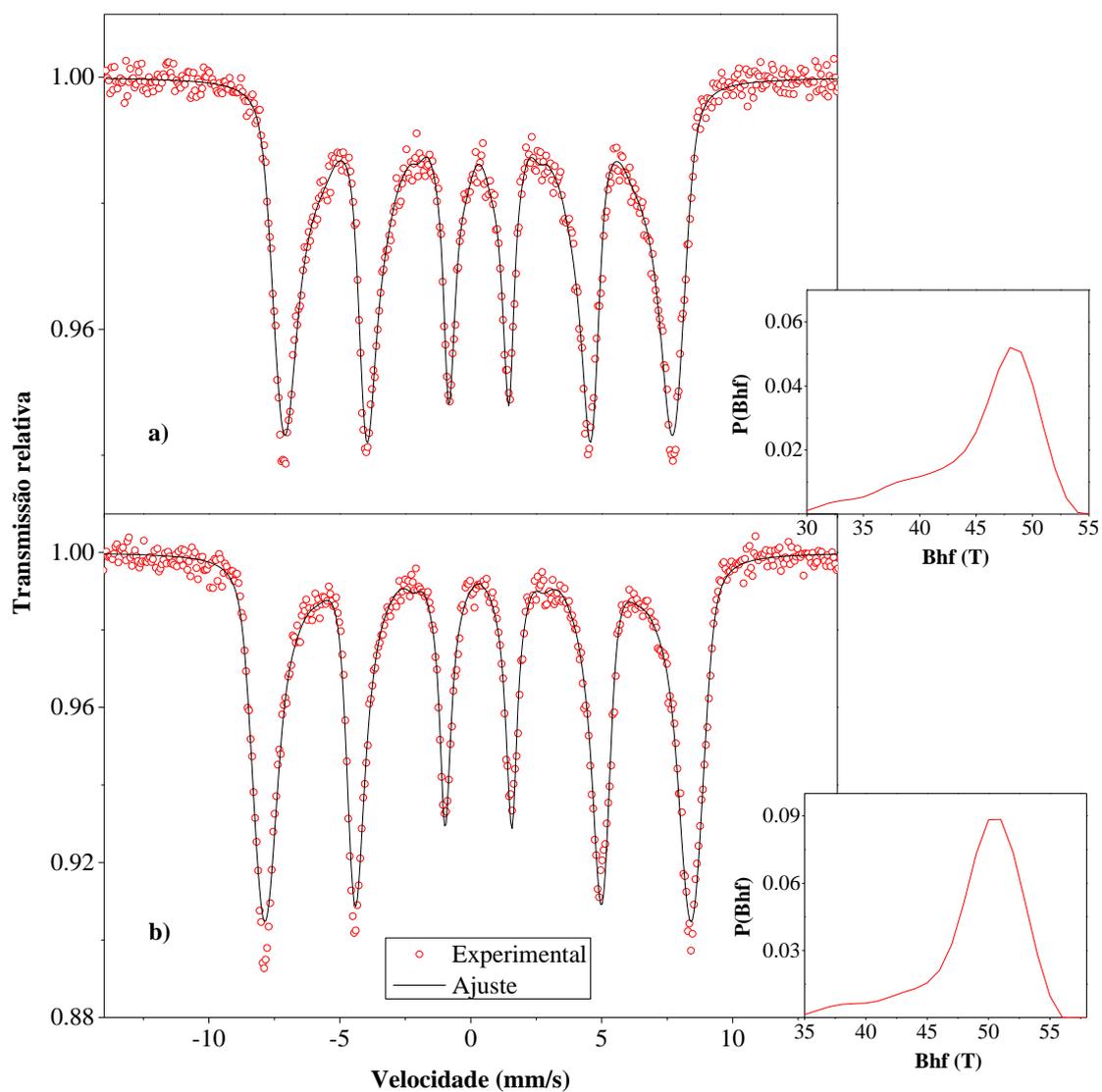


Figura 4.18: Espectros Mössbauer da CoFe_2O_4 , moída por 180 minutos, obtidos nas temperaturas de a) 298 e b) 200 K.

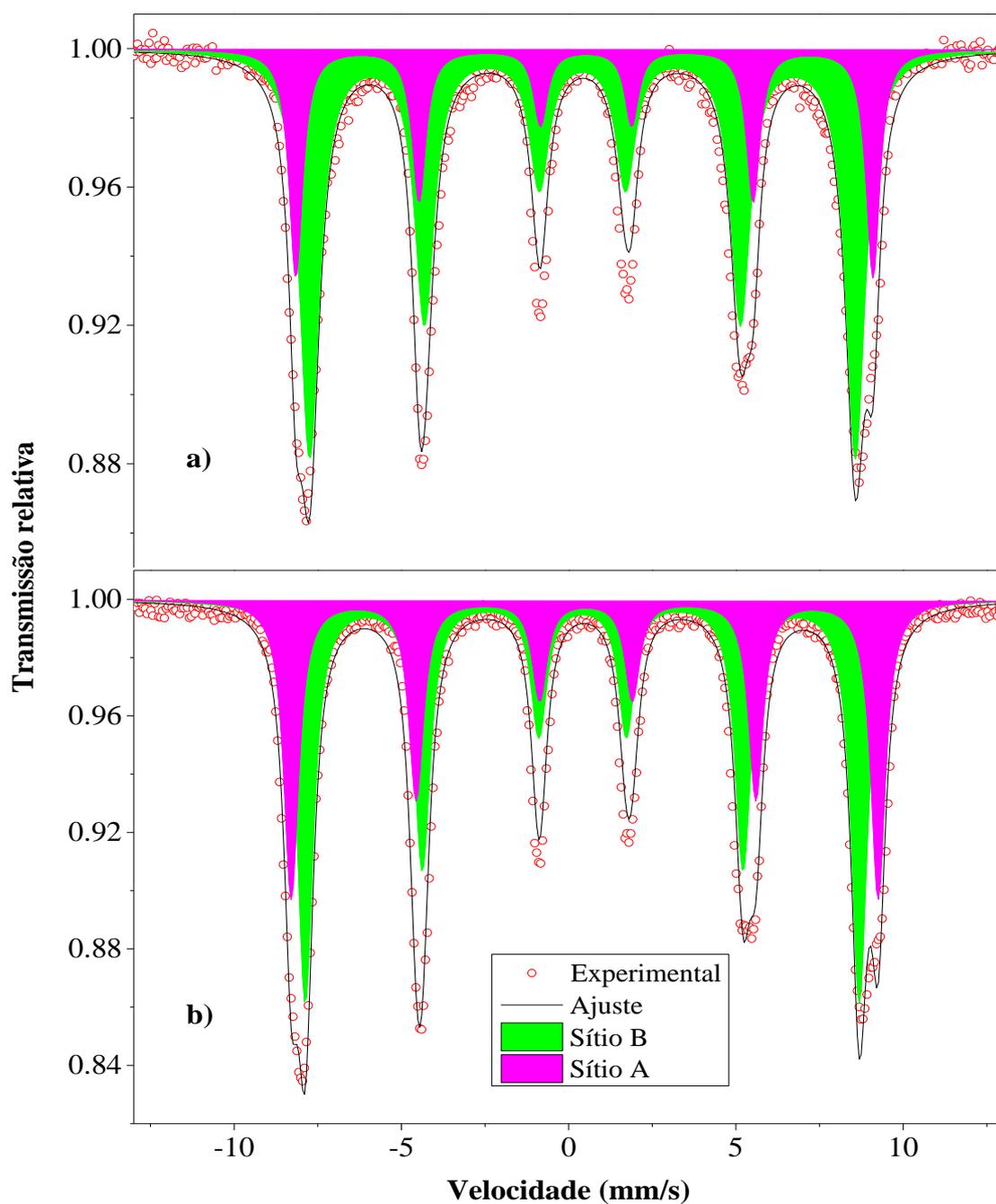


Figura 4.19: Espectros Mössbauer da amostra de CoFe_2O_4 , moída por 180 minutos, coletados nas temperaturas de a) 96 e b) 22 K.

Comparando os parâmetros Mössbauer obtidos em 22 K, para as amostras com tempo de moagem de 0, 45, 90 e 180 minutos e apresentados na Tabela 4.3, nota-se que o processo de moagem pode ter induzido uma redistribuição dos íons Fe^{3+} e Co^{2+} entre os sítios A e B.

Isto é evidenciado pelo aumento da área relativa do sítio B com o decorrer do processo de moagem. A área relativa do sítio B é ampliada do valor inicial de 56 % para 63 % depois de 180 minutos de moagem. Observa-se, também, um aumento expressivo na largura de linha, principalmente do sítio B, com o aumento do tempo de moagem. Este efeito pode ser atribuído a uma distribuição de B_{hf} , estabelecida por mudanças nas vizinhas do $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$. Segundo Sawatzky, Van Der Woude e Morrish [25] o B_{hf} no núcleo de $\text{Fe}^{3+}(\text{B})$ é mais susceptível a mudanças do que em $\text{Fe}^{3+}(\text{A})$, quando as proporções de Fe^{3+} e Co^{2+} são alteradas em suas vizinhanças. Para os demais parâmetros (B_{hf} , δ e 2ε), as amostras apresentaram valores similares.

A distribuição magnética apresentada pelos espectros coletados em 200 e 298 K para amostra moída por 180 minutos, assim como para as demais amostras com tempos de moagem superiores (240 e 360 minutos), podem ser explicados com base no modelo da excitação magnética coletiva descrito por Mørup, Dumesic e Topsøe [45] e apresentada, de forma resumida, a seguir.

Com a diminuição das dimensões do cristalito para a escala nanométrica a energia de anisotropia (KV) torna-se comparável a energia térmica ($k_B T$), mesmo em temperaturas abaixo de 300 K. Neste caso, a magnetização deixa de ser fixa em uma direção e passa a flutuar. Essas flutuações podem ser divididas em dois regimes: excitação magnética coletiva e relaxamento superparamagnético. O primeiro ocorre quando a magnetização apresenta pequenas flutuações em torno do eixo de fácil magnetização ($KV/k_B T$ muito pequeno), enquanto que, o segundo, é caracterizado pela flutuação do vetor magnetização entre os eixos de fácil magnetização ($KV/k_B T < 1$). O valor do B_{hf} varia com as dimensões do cristalito e com a temperatura, de acordo com a Equação 4.2:

$$B_{hf}(V, T) = B_{hf}(V = \infty, T) \times \left(1 - \frac{k_B T}{KV}\right) \quad \text{Equação 4.2;}$$

onde V é o volume do cristalito, K é a constante de anisotropia magnética, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura da medida e $B_{hf}(V = \infty, T)$ é o campo magnético hiperfino de um cristalito com dimensões amplas (*bulk*) em uma determinada temperatura.

Amostras nanoestruturadas produzidas por moagem são conhecidas por apresentarem cristalitos com ampla distribuição de volumes, conseqüentemente, em determinadas temperaturas, a excitação magnética coletiva leva a uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos, como observado nos espectros obtidos em 200 e 298 K para a amostra com tempo de moagem de 180 minutos (Figura 4.18) e também, como poderá ser observado, a seguir, nos espectros obtidos em 298 K para as amostras moídas por 240 e 360 minutos (Figura 4.20).

Quando a temperatura é reduzida, a energia térmica torna-se muito menor que KV , fazendo o termo $k_B T/KV$ tender a zero no limite de baixas temperaturas. Desta maneira, os valores para o B_{hf} torna-se menos distribuídos com a redução da temperatura de medida, sendo possível ajustar subspectros discretos, como observa-se nos espectros obtidos em 22 e 96 K para a amostra moída por 180 minutos (Figura 4.19).

Quando o diâmetro do cristalito atinge um valor crítico (~ 10 nm, estimado pela fórmula de Kittel [21]) a energia térmica se iguala a energia de anisotropia, e o campo magnético hiperfino vai a zero na Equação 4.2. Neste caso, o espectro Mössbauer deve apresentar um dubleto superparamagnético. A ausência de fase superparamagnética na amostra moída por 180 minutos é atribuída ao fato que as dimensões dos cristalitos, estimado em 24 nm (Seção 4.1.3), são maiores do que o diâmetro crítico supermagnético.

Para os tempos de moagem de 10, 20, 30, 60, 75 e 105 minutos, foram obtidos espectros somente em temperatura ambiente (298 K) e, de modo semelhante ao caso não moído, foi considerado 2 subspectros discretos, atribuídos ao Fe^{3+} ocupando os dois sítios cristalográficos da $CoFe_2O_4$.

Analisando os dados contidos na Tabela 4.3, observa-se que a maioria dos parâmetros hiperfinos dos sítios discretos, obtidos em temperatura ambiente, sofreram apenas flutuações com o aumento do tempo de moagem. Para as amostras ajustadas com subespectros discretos, o δ flutuou entre $0,28 - 0,30 \text{ mm/s}$ para o sítio B e $0,38 - 0,39 \text{ mm/s}$ para o sítio A. Isso significa que não houve mudanças significativas no comprimento da ligação $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$. Com relação a evolução do B_{hf} , observa-se uma flutuação entre $49,2 - 48,2 \text{ T}$ para o sítio B e entre $52,1 - 50,9 \text{ T}$ para o sítio A. O 2ϵ dos dois sítios, em todas as amostras, são bem próximos de zero, indicando que ambos os sítios possuem uma alta simetria cúbica, e que esta não é alterada pelo processo de moagem. Variações significativas são observadas apenas nos valores das áreas relativas (sítio B: 67 para 82 %) e na largura de linha do sítio B ($0,46 - 0,78 \text{ mm/s}$), como fora observado nos espectros obtidos em 22 K. Esse último efeito pode ser atribuído a redução do tamanho de cristalito das amostras, induzida pelo processo de moagem.

Por fim, as amostras moídas por 240 e 360 minutos tiveram seus espectros Mössbauer levantados somente em temperatura ambiente. A melhor configuração de ajuste foi obtida considerando somente a distribuição de campos magnéticos hiperfinos (Figura 4.20). Como mencionado anteriormente, a presença da distribuição magnética nestas amostras pode ser justificada utilizando os mesmos argumentos apresentado para o ajuste da amostra com tempo de moagem de 180 minutos (modelo da excitação magnética coletiva).

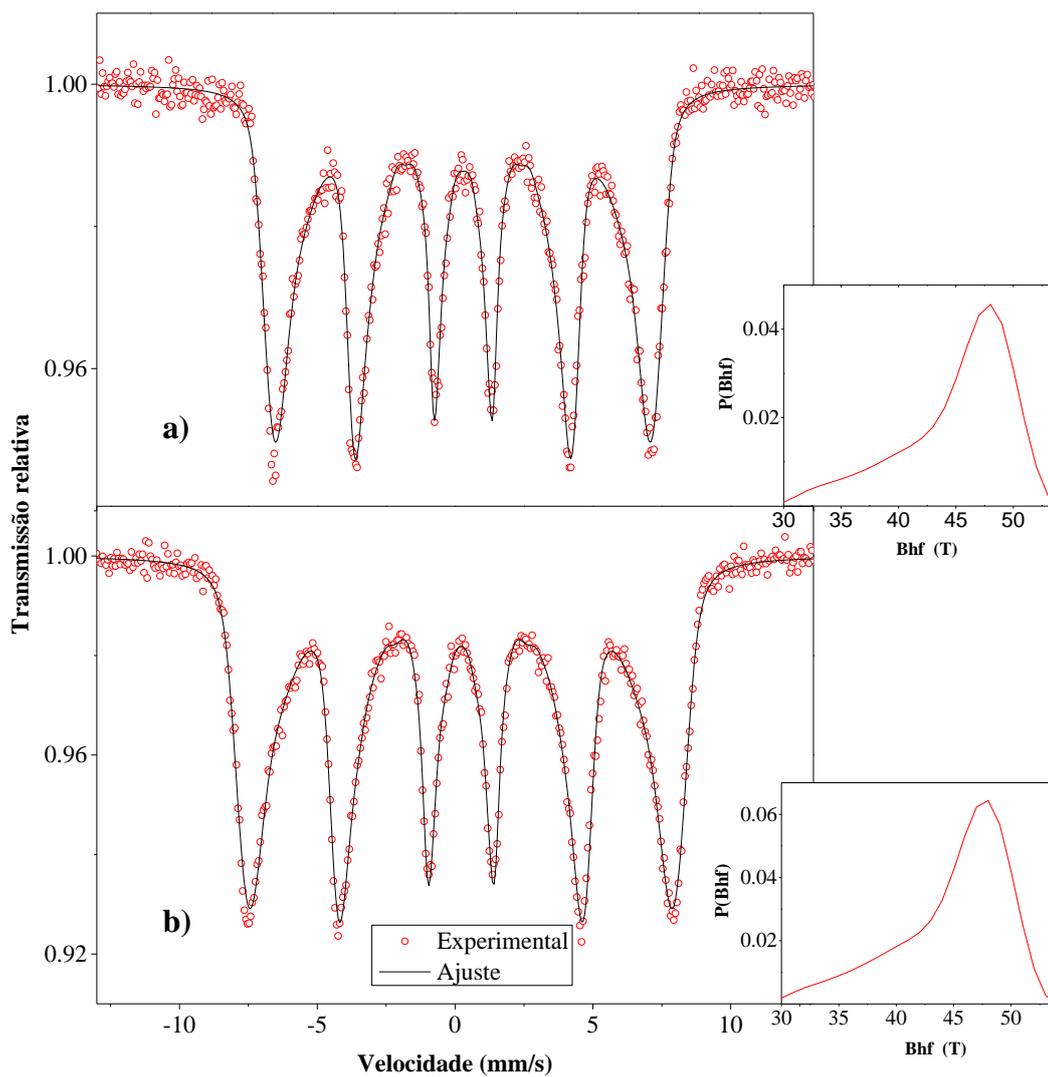


Figura 4.20: Espectros Mössbauer, obtidos em 298 K, da $CoFe_2O_4$ moída durante a) 240 e b) 360 minutos.

Tabela 4.3: Parâmetros Mössbauer obtidos em diversas temperaturas para a ferrita de cobalto moída entre 0 e 360 minutos.

Tempo (min)	Temp. (K)	Subespectro	B_{Hf} (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	S (%)	Γ (mm/s)
0	22	Sítio A	54,9	0,50	0,01	44	0,49
		Sítio B	51,5	0,39	- 0,03	56	0,47
	96	Sítio A	54,7	0,49	0,01	43	0,49
		Sítio B	51,3	0,39	- 0,03	57	0,48
	200	Sítio A	54,0	0,45	0,00	38	0,48
		Sítio B	50,7	0,35	- 0,03	62	0,49
	298	Sítio A	51,9	0,38	0,00	33	0,48
		Sítio B	49,2	0,28	- 0,01	67	0,46
10	298	Sítio A	51,4	0,38	- 0,02	72	0,46
		Sítio B	48,7	0,28	0,00	28	0,49
20	298	Sítio A	51,5	0,39	- 0,03	28	0,47
		Sítio B	48,7	0,29	0,00	72	0,52
30	298	Sítio A	51,5	0,38	- 0,03	27	0,52
		Sítio B	48,9	0,29	0,00	73	0,58
45	22	Sítio A	54,4	0,50	- 0,04	42	0,53
		Sítio B	51,4	0,41	- 0,01	58	0,58
	96	Sítio A	54,2	0,49	- 0,04	36	0,52
		Sítio B	51,1	0,40	0,00	64	0,60
	200	Sítio A	53,5	0,45	- 0,05	29	0,50
		Sítio B	50,4	0,37	0,00	71	0,65
	298	Sítio A	51,2	0,39	- 0,03	22	0,48
		Sítio B	48,5	0,30	0,00	78	0,66

Tempo (min)	Temp. (K)	Subespectro	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	S (%)	Γ (mm/s)
60	298	Sítio A	51,3	0,39	- 0,03	23	0,50
		Sítio B	48,7	0,29	0,01	77	0,66
75	298	Sítio A	50,6	0,38	- 0,04	22	0,48
		Sítio B	48,1	0,30	0,00	78	0,73
90	22	Sítio A	55,3	0,51	- 0,04	41	0,56
		Sítio B	52,2	0,41	0,00	59	0,59
	96	Sítio A	55,3	0,51	- 0,05	36	0,56
		Sítio B	52,0	0,41	0,00	64	0,64
90	150	Sítio A	54,9	0,49	- 0,04	32	0,50
		Sítio B	51,7	0,40	0,00	68	0,61
	200	Sítio A	54,5	0,47	- 0,05	27	0,49
		Sítio B	51,3	0,38	0,00	73	0,65
90	298	Sítio A	51,5	0,39	- 0,03	21	0,48
		Sítio B	48,7	0,30	0,01	79	0,68
105	298	Sítio A	50,7	0,39	- 0,03	18	0,44
		Sítio B	48,1	0,30	0,00	82	0,78
180	22	Sítio A	53,7	0,50	- 0,01	37	0,54
		Sítio B	50,9	0,42	0,00	63	0,65
	96	Sítio A	53,5	0,49	- 0,05	28	0,49
		Sítio B	50,6	0,41	0,00	72	0,71
	200	Dist. B_{hf}	47,2	0,39	- 0,01	100	0,43
	298	Dist. B_{hf}	41,4	0,32	0,00	100	0,43

Continuação da Tabela 4.3.

Tempo (min)	Temp. (K)	Subespectro	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	2ε (mm/s)	S (%)	Γ (mm/s)
240	298	Dist. B_{hf}	41,2	0,33	- 0,01	100	0,44
360	298	Dist. B_{hf}	41,0	0,33	0,00	100	0,46

Continuação da Tabela 4.3.

4.2.1 ESTIMATIVA DO GRAU DE INVERSÃO E DA TEMPERATURA DE DEBYE

Como apresentado no Capítulo 2, a Equação 2.3 fornece uma estimativa confiável do grau de inversão de um espinélio. Pode-se determinar γ fazendo o ajuste do termo do lado direito da Equação 2.3 aos pontos do gráfico de S_A/S_B em função da temperatura. Este ajuste fornece como parâmetros γ e a temperatura de Debye para os sítios A (Θ_A) e B (Θ_B).

$$\frac{S_A}{S_B} = \left(\frac{\gamma}{2 - \gamma} \right) \frac{f_A}{f_B} \quad \text{Equação 2.3}$$

O modelo de Debye fornece a seguinte expressão para o fator f :

$$f = \exp \left[\frac{-3E_r}{2k_B\Theta} \left(1 + \frac{4T^2}{\Theta^2} \int_0^{\Theta/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right) \right] \quad \text{Equação 2.4}$$

Uma primeira estimativa acerca do valor da temperatura de Debye foi encontrada com auxílio de um software matemático, através da simulação das curvas de $\gamma/(2 - \gamma)f_A/f_B$ para diversos valores de Θ_A , Θ_B e γ . O objetivo era determinar os valores destes parâmetros para os quais a curva se ajustasse o melhor possível aos pontos do gráfico de S_A/S_B em função da

temperatura. A Figura 4.21 apresenta o resultado das simulações para amostra como-tratada; os pontos, a linha cheia e a linha tracejada representam, respectivamente, a razão das áreas relativas dos dois subespectros em função da temperatura, as curvas para diferentes valores de Θ_A e Θ_B (e $\gamma = 0,94$) e a curva que melhor se ajusta aos pontos do gráfico, construída a partir dos seguinte parâmetros: $\Theta_A = 250$ K, $\Theta_B = 750$ K e $\gamma = 0,94$. Esse mesmo processo foi realizado para as amostras com tempos de moagem de 45 e 90 minutos. Os valores estimados para Θ_A , Θ_B e γ foram usados para avaliar os valores desses parâmetros obtidos a partir do ajuste de $\gamma/(2 - \gamma)f_A/f_B$ ao gráfico de $S_A/S_B \times T$.

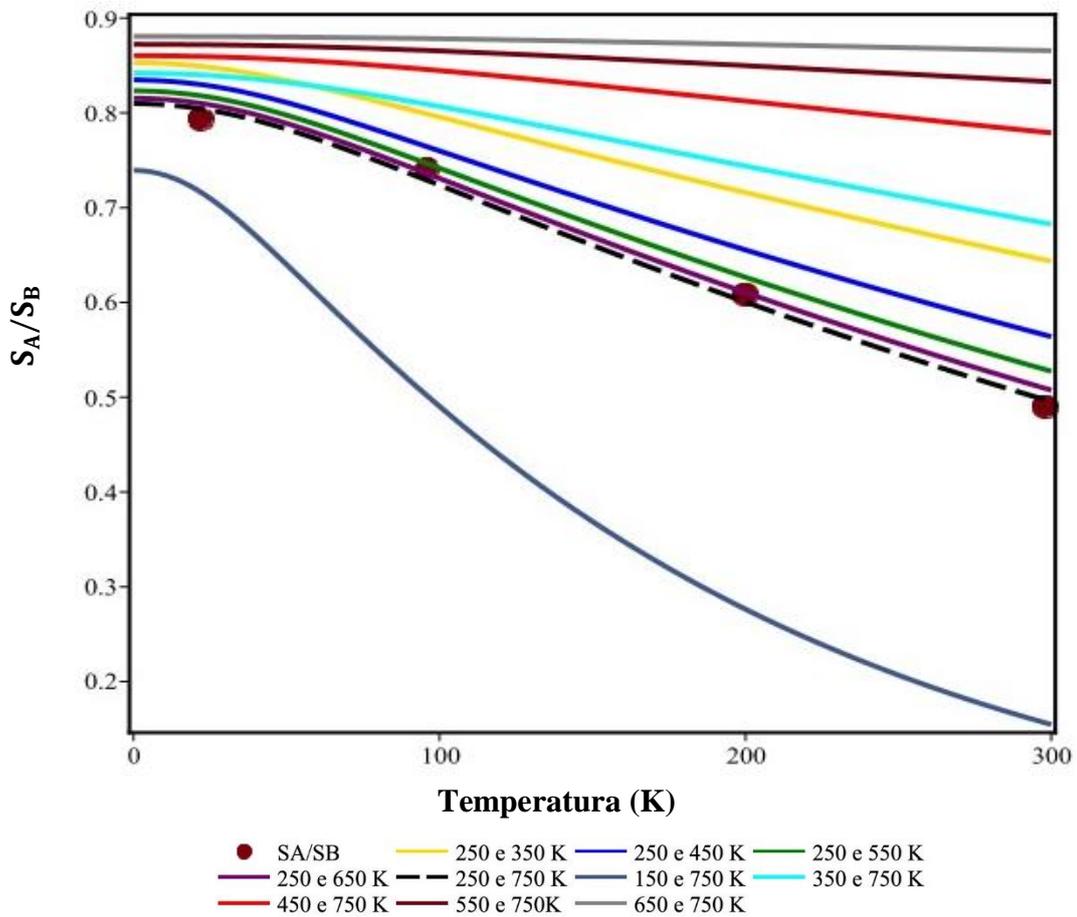


Figura 4.21: Gráfico de S_A/S_B em função da temperatura (pontos em marrom), para a amostra 0 minuto de moagem, sobreposto por curvas $(\gamma/(2 - \gamma)f_A/f_B)$ simuladas em um software matemático.

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam os gráficos de S_A/S_B em função da temperatura com ajuste da Equação 2.3 aos pontos, para as amostras com tempo de moagem de 0, 45 e 90 minutos. Os valores obtidos para as temperaturas de Debye e para o grau de inversão, bem como a distribuição dos cátions entre os sítios A e B, estão apresentados na Tabela 4.3.

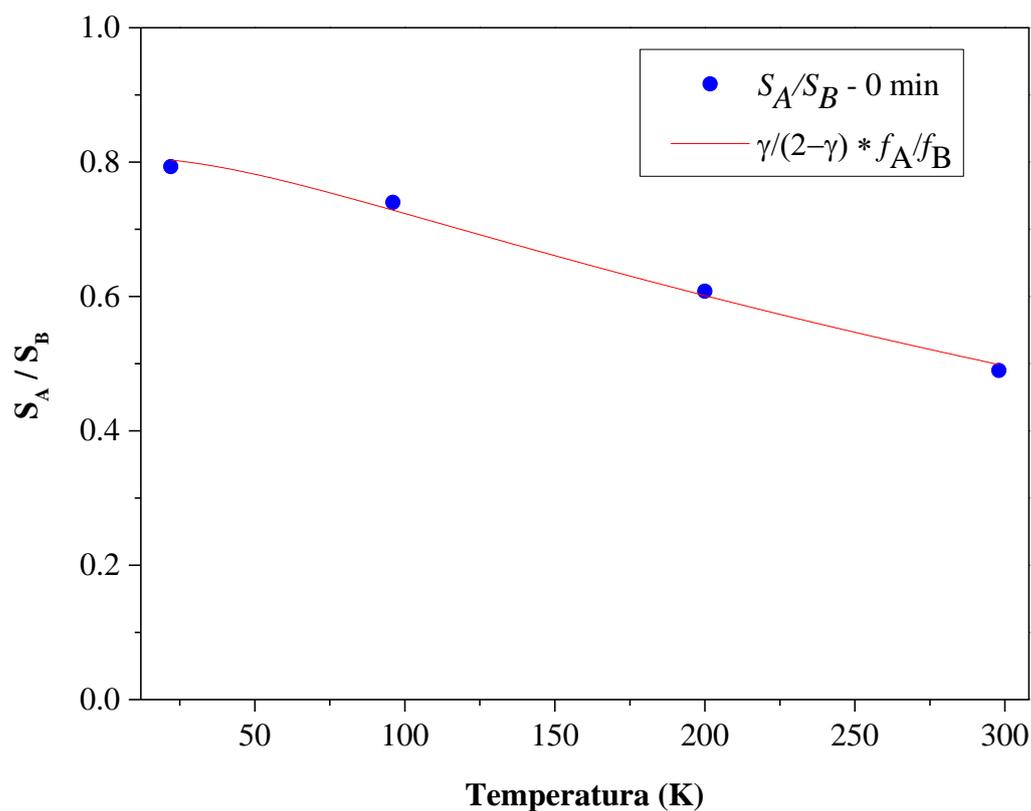


Figura 4.22: Razão das áreas de absorção relativa dos sítios A e B em função da temperatura (pontos em azul), com ajuste da Equação 2.3 (linha vermelha), para a amostra como-tratada (0 minuto).

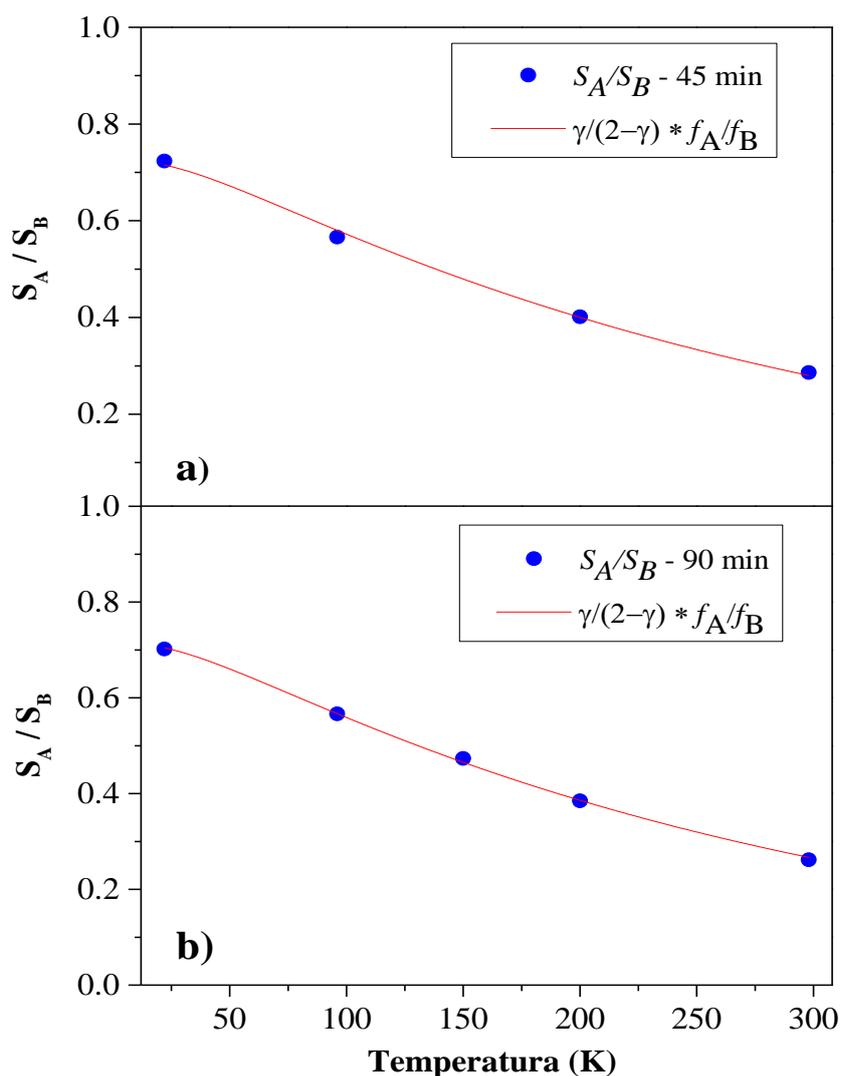


Figura 4.23: Razão das áreas de absorção relativa dos sítios A e B em função da temperatura (pontos em azul), com ajuste da Equação 2.3 (linha vermelha), para as amostras moídas durante a) 45 e b) 90 minutos.

Tabela 4.4: Valores estimados para temperatura de Debye e para o grau de inversão para as amostras moídas durante 0, 45 e 90 minutos.

Tempo de moagem (min)	Grau de inversão (γ)	Sítio tetraédrico (A)		Sítio octaédrico (B)	
		Θ_A (K)	Dist. dos cátions	Θ_B (K)	Dist. dos cátions
0	0,94	251	(Co _{0,06} Fe _{0,94})	750	[Co _{0,94} Fe _{1,06}]
45	0,91	187	(Co _{0,09} Fe _{0,91})	750	[Co _{0,91} Fe _{1,09}]
90	0,90	184	(Co _{0,10} Fe _{0,90})	750	[Co _{0,90} Fe _{1,10}]

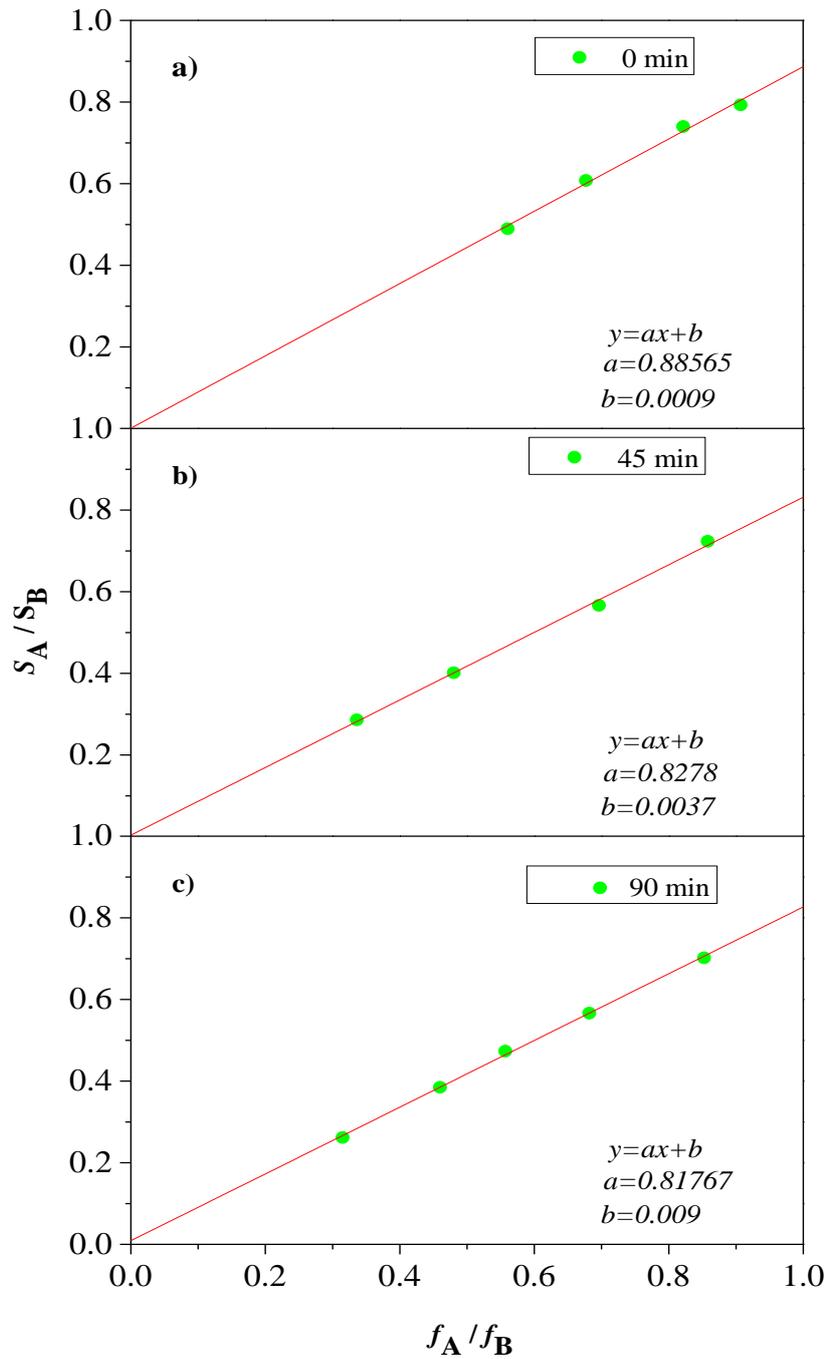


Figura 4.24: Gráfico de S_A/S_B em função de $\gamma/(2 - \gamma)f_A/f_B$ para os tempos de moagem de a) 0, b) 45 e c) 90 minutos.

Aplicando metodologias diferentes para determinação de γ , todas convergem para os mesmos valores. É possível obter gama a partir da inclinação de uma reta ajustada aos pontos do gráfico de S_A/S_B em função de f_A/f_B . Neste caso é necessário especificar as condições iniciais, θ_A e θ_B . A forma da Equação 2.3 restringe os possíveis valores para θ_A e θ_B , uma vez

que $S_A/S_B \times f_A/f_B$ dever apresenta comportamento linear, com coeficientes linear igual a 0 e angular entre 0 e 1. Ao aplicar este método, as amostras com tempos de moagem de 0, 45 e 90 minutos, obtemos que os valores de Θ_A e Θ_B que satisfazem as condições imposta pela equação são exatamente aqueles obtidos no ajuste gráfico. E mais, o valor de γ obtido a partir da inclinação da reta concorda com aqueles obtidos pelo método de ajuste, reportado anteriormente. Os gráficos construídos para as três amostras estão expostos na Figura 4.24.

O sítio B apresenta temperatura de Debye muito maior que a do sítio A, que poderia ser explicado se assumirmos que a ligação química entre Fe^{3+} e O^{2-} é mais forte no sítio B. A diminuição da população de ferro no sítio A com o aumento do tempo de moagem pode ser uma possível explicação para a redução da temperatura de Debye deste sítio. Os resultados indicam que a ferrita de cobalto sem moagem apresenta uma estrutura parcialmente inversa, com grau de inversão de 94 %; o que significa que o Fe^{3+} ocupa 94 % das posições tetraédricas (sítio A) e 53% das octaédricas (sítio B). Este valor está de acordo com aqueles reportados na literatura [29], bem como, concorda com o fato de que os íons Co^{2+} tem preferência pelos sítios octaédricos. O processamento da CoFe_2O_4 por moagem provoca uma migração de Fe^{3+} de A para B, isso faz com que o grau de inversão seja reduzido. Para os tempos de moagem de 45 e 90 minutos o grau de inversão é reduzido para 91 e 90 %, respectivamente. Este efeito está em concordância com relatos de estudos que apontam que a moagem de espinélio induz mudanças no seu grau de inversão [46, 47, 48].

5

CAPÍTULO

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir que:

- O refinamento dos difratogramas mostrou que a estrutura espinélio da CoFe_2O_4 é mantida mesmo após 6 horas de moagem. Não sendo observada a presença de outras fases, além da fase espinélio da CoFe_2O_4 .
- Ocorreu uma redução acentuada no tamanho de cristalito dentro da primeira hora de moagem. O tamanho de cristalito foi reduzido do valor inicial de 220 nm para 15 nm após 6 horas de moagem.
- A espectroscopia Mössbauer indica que a moagem do sistema CoFe_2O_4 induziu uma redistribuição dos íons de Co^{2+} e Fe^{3+} entre os sítios A e B. Observou-se um aumento da área relativa do sítio B com o decorrer do processo de moagem, o que sugere uma migração de Fe^{3+} do sítio A para o sítio B.
- O grau de inversão da amostra como-tratada foi estimado em 94 %. Como o aumento do tempo de moagem este valor é reduzido para 91 e 90 % para os tempos de moagem de 45 e 90 minutos, respectivamente.
- A temperatura de Debye encontrada para o sítio A e B foi de 251 e 750 K, respectivamente, para amostra como-tratada. Para as amostras com tempo de moagem de 45 e 90 minutos, Θ_A apresentou uma redução (187 e 184 K, respectivamente), que pode estar associada a diminuição da população de Fe^{3+} neste sítio.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Investigar os efeitos da diminuição do tamanho de cristalito na coercividade e na magnetização de saturação da ferrita de cobalto;
- Investigar o efeito do tamanho de cristalito no acoplamento magnetoelétrico da ferrita de cobalto;
- Avaliar o comportamento do Co^{2+} nos sítios, introduzindo quantidades não estequiométricas à CoFe_2O_4 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHANDRA, G. *et al.* Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 427, pg. 225-229, 2017.
- [2] AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. **Materials Science and Engineering C**, vol. 33, pg. 1-8, 2013.
- [3] CARVALHO, J. *et al.* Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. **Applied Surface Science**, vol. 275, pg. 84-87, 2013.
- [4] CEDEÑO-MATTEI, Y.; PERALES-PÉREZ, O.; UWAKWEH, O. N. C. Effect of high-energy ball milling time on structural and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 341, pg. 17-24, 2013.
- [5] RICHES, E. E. **Ferrites: a review of materials and applications**. Mills & Boon, 1972.
- [6] SMIT, J.; WIJN, H. J. **Ferrites**. Philips Technical Library, 1959.
- [7] SMIT, J.; WIJN, H. J. Physical Properties of Ferrites. **Advances in Electronics and Electron Physics**, vol. 6, pg. 69-136, 1954.
- [8] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. Wiley, 2009.
- [9] HOU, Y. H. *et al.* Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe_2O_4 : a first-principles study. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 43, 2010.
- [10] CARDOSO, L. **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. Tese (doutorado) – Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- [11] VALENZUELA, R. **Magnetic ceramics**. Cambridge University Press, 1994.
- [12] CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. Oxford University Press, 1997.
- [13] CARTA, D. *et al.* A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 ($M = \text{Mn, Co, Ni}$). **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 113, pg. 8606–8615, 2009.
- [14] GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. Springer, 2006.
- [15] HOFMANN, M. *et al.* The magnetic behaviour of nanostructured zinc ferrite. **Journal of Materials Science**, vol. 39, p. 5057 – 5065, 2004.
- [16] VALENZUELA, R. Novel applications of ferrites. **Physics Research International**, 2012.
- [17] KRISHNAN, K. **Fundamentals and Applications of Magnetic Materials**. Oxford University Press, 2016.

- [18] PEDDIS, D. *et al.* Cationic distribution and spin canting in CoFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 23, 2011.
- [19] KEFENI, K.; MSAGATI, T.; MAMBA, B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering B**, vol. 215, pg. 37-55, 2017.
- [20] PANKHURST, Q. *et al.* Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 36, pg. R167–R181, 2003.
- [21] GRIGOROVA, M. *et al.* Magnetic properties and Mossbauer spectra of nanosized CoFe_2O_4 powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 183, pg. 163-172, 1998.
- [22] MENG, X. *et al.* Mossbauer study of cobalt ferrite nanocrystals substituted with rare-earth Y^{3+} ions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 321, pg. 1155–1158, 2009.
- [23] LIU, M. *et al.* Mossbauer study on the magnetic properties and cation distribution of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by hydrothermal method. **Journal of Materials Science**, vol. 51, pg. 5487–5492, 2016.
- [24] PONCE, A. *et al.* High coercivity induced by mechanical milling in cobalt ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, pg. 182-187, 2013.
- [25] SAWATZKY, G. A.; VAN DER WOUDE, F.; MORRISH, A. H. Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4 . **Journal of Applied Physics**, vol. 39, pg. 1204-1206, 1968.
- [26] SANI, R. *et al.* Synthesis, phase formation study and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanopowder prepared by mechanical milling. **Journal of Materials Science**, vol. 42, pg. 2126–2131, 2007.
- [27] DING, J.; MCCORMICK, P. G.; STREET, R. Magnetic properties of mechanically alloyed CoFe_2O_4 . **Solid State Communications**, vol. 95, pg. 31-33, 1995.
- [28] FERREIRA, T. *et al.* Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method. **Solid State Sciences**, vol. 5, pg. 383-392, 2003.
- [29] ABBAS, Y. M. *et al.* Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline cobalt ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 323, pg. 2748-2756, 2011.
- [30] GAJBHIYE, N. S. *et al.* Mössbauer and magnetic studies of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) nanoparticles. **Hyperfine Interact**, vol. 165, pg. 153–159, 2005.
- [31] LIU, B.; DING, J. Strain-induced high coercivity in CoFe_2O_4 powders. **Applied Physics Letters**, vol. 88, 2006.
- [32] CHOI, E. J. *et al.* Cation distribution and spin-canted structure in cobalt ferrite particles from a cobalt-iron hydroxide carbonate complex. **Journal of the Korean Physical Society**, vol. 44, pg. 1518-1520, 2004.

- [33] KIM, S. J.; LEE, S. W.; KIM, C. S. Mössbauer studies on exchange interactions in CoFe_2O_4 . **Japanese Journal of Applied Physics**, vol. 40, pg. 4897–4902, 2001.
- [34] SAWATZKY, G. A.; VAN DER WOUDE, F.; MORRISH, A. H. Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels. **Physical Review**, vol. 187, pg. 747-757, 1969.
- [35] SAWATZKY, G. A.; VAN DER WOUDE, F.; MORRISH, A. H. Recoilless-Fraction Ratios for Fe-57 in Octahedral and Tetrahedral Sites of a Spinel and a Garnet. **Physical Review**, vol. 183, pg. 383-386, 1969.
- [36] Disponível em: <<http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-6-classic-line/>>. Acesso em: 15 de ago. de 2017.
- [37] Fullprof suite. Disponível em: <<https://www.ill.eu/sites/fullprof/>>. Acesso em: 10 de fev. de 2017.
- [38] LUCIANO, A. **Síntese e caracterização de compostos obtidos por moagem de alta energia do sistema Fe – Mn_2O_3** . Dissertação (mestrado)- Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- [39] BRAND, R. **NORMOS-90: Users Manual**, 2002.
- [40] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Disponível em: <<https://icsd.fiz-karlsruhe.de>>. Acesso em: 10 de fev. de 2017.
- [41] KINAST, E. **Refinamento estrutural com o método rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof**. Dissertação (mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [42] SURYANARAYANA, C.; GRANT NORTON, M. **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**. Springer, 1998.
- [43] MOYET, R. *et al.* Coercivity and superparamagnetic evolution of high energy ball milled (HEBM) bulk CoFe_2O_4 material. **Materials Characterization**. vol. 61, pg. 1317-1325, 2010.
- [44] DICKSON, D.; BERRY, F. Mössbauer spectroscopy, **Cambridge University Press**, 1986.
- [45] MØRUP, S.; DUMESIC, J.; TOPSØE, H. Magnetic Microcrystals. In: COHEN, R. L. **Applications of Mössbauer spectroscopy**. vol. 2, Academic Press, 1980.
- [46] ŠEPELÁK, V.; BAABE, D.; BECKER, K. D. Mechanically Induced Cation Redistribution and Spin Canting in Nickel Ferrite. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, vol. 8, pg. 333-337, 2000.
- [47] MAHMOUD, M. H. *et al.* Mössbauer studies of manganese ferrite fine particles processed by ball-milling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 220, pg. 139-146, 2000.
- [48] MAHMOUD, M. H. *et al.* Mössbauer spectroscopic evaluation of high-energy ball-milled CdFe_2O_4 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 263, pg. 269-274, 2003.