

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais (PPGEM)

**SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DE $MgFe_2O_4$
NANOESTRUTURADO UTILIZANDO ANIDRIDO MALEICO COMO
COMBUSTÍVEL E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
MAGNÉTICA**

Por

Silvana Da Dalt

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, setembro de 2008.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Departamento de Materiais
PPGEM

**SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DE $MgFe_2O_4$
NANOESTRUTURADO UTILIZANDO ANIDRIDO MALEICO COMO
COMBUSTÍVEL E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E
MAGNÉTICA**

Silvana Da Dalt

Dissertação de Mestrado apresentada dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2008

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Co-Orientadora: Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Eliria M. J. Agnolon Pallone – Engenharia e Ciência de Materiais
– USF – São Paulo

Prof. Dr. Mário Norberto Baibich – Instituto de Física – UFRGS

Prof^a. Dr^a. Célia de Fraga Malfatti – Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM - UFRGS

Coordenador do PPGEM
Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Porto Alegre

2008

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann pela oportunidade, excelente orientação e pelo exemplo de pesquisador e administrador.

A Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa pela qualidade da co-orientação, pelos seus ensinamentos e opiniões acerca dos resultados.

Ao M.Sc. Antônio Shigueaki Takimi pelo apoio concedido do início ao fim nesta dissertação e, principalmente pela sua amizade.

Aos colegas: M.Sc. Álvaro N. Correia Lima, M.Sc. Felipe Nobre de Souza, M.Sc. Rafael M. Trommer e Diogo Topolski pelo apoio prático e/ou teórico.

Ao M.Sc. Tiago M. Volkmer do LABIOMAT pelo coleguismo e pelo apoio nas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Aos demais colegas do LACER que tenham colaborado de alguma forma para que este trabalho se tornasse realidade.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME).

Ao Laboratório de Magnetismo (LAM).

Ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e ao Prof. Dr. João Batista M. da Cunha pelos ensinamentos transmitidos sobre a técnica, e principalmente por sua paciência.

Ao Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg - IF - USP, pelas análises de espectroscopia Mössbauer a baixa temperatura.

Aos meus pais: Marino e Lúcia Helena, pela presença constante em minha vida, e por sempre me proverem de todas as necessidades.

SUMÁRIO

NOMENCLATURAS	II
SÍMBOLOS	III
UNIDADES	IV
ABREVIACÕES	V
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	6
4. REVISÃO DA LITERATURA	7
4.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	7
4.1.1 A ESTRUTURA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	8
4.1.2 APLICAÇÕES DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	9
4.1.3 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE CRISTALITO E DE PARTÍCULA	11
4.2 MATERIAIS MAGNÉTICOS	14
4.2.1 CAMPO MAGNÉTICO	16
4.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	17
4.3 FERRITA DE MAGNÉSIO	20
4.3.1 MÉTODOS DE SÍNTESES	26
4.3.1.1 <i>Sol-Gel</i>	27
4.3.1.2 <i>Co-Precipitação</i>	28
4.3.1.3 <i>Reação no Estado Sólido</i>	28
4.3.1.4 <i>Moagem de Alta Energia em Moinho de Bolas</i>	29
4.3.1.5 <i>Síntese Hidrotérmica</i>	30
4.3.1.6 <i>Método Químico com precursor polimérico</i>	31

4.4 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO (SCS)	31
4.4.1 SÍNTESE DE $MgFe_2O_4$ POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	35
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
5.1 MATERIAIS	38
5.2 MÉTODOS	38
5.2.1 SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DE $MgFe_2O_4$	38
5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS OBTIDOS	40
5.2.2.1 <i>Fases e Tamanho de Cristalito por DRX</i>	40
5.2.2.2 <i>Morfologia e Tamanho de Cristalito por Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	42
5.2.2.3 <i>Área Superficial Específica</i>	43
5.2.2.4 <i>Análise Termogravimétrica e Termodiferencial</i>	43
5.2.2.5 <i>Medidas Magnéticas</i>	43
5.2.2.6 <i>Espectroscopia Mössbauer</i>	44
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
6.1 FORMAÇÃO DA FASE $MgFe_2O_4$	45
6.2 TAMANHO DE CRISTALITO, MORFOLOGIA E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	53
6.2.1 TAMANHO DE CRISTALITO	53
6.2.2 MORFOLOGIA	55
6.2.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	61
6.3 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	62
6.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	68
7. CONCLUSÃO	77
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	79
APÊNDICE	80
REFERÊNCIAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 4.1 – VISÃO MULTIDISCIPLINAR NAS DIVERSAS ÁREAS DE APLICAÇÃO DA NANOTECNOLOGIA.	10
FIGURA 4.2 - APROXIMAÇÃO DE UMA FUNÇÃO PEARSON VII A UM PICO DE DIFRAÇÃO.	14
FIGURA 4.3 – CÉLULA UNITÁRIA TÍPICA DE FERRITA COM ESTRUTURA ESPINÉLIO MOSTRANDO A ORDENAÇÃO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS EM UM MATERIAL FERRIMAGNÉTICO.	15
FIGURA 4.4 - (A) FERRITA DE MANGANÊS MOSTRANDO A ESTRUTURA ESPINÉLIO NORMAL - INTERAÇÃO DE INTERCÂMBIO POSITIVA. (B) FERRITA DE NÍQUEL MOSTRANDO A ESTRUTURA ESPINÉLIO INVERSA - INTERAÇÃO DE INTERCÂMBIO NEGATIVA.	16
FIGURA 4.5 - ARRANJO EXPERIMENTAL SIMPLIFICADO DA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.	19
FIGURA 4.6 - NÍVEIS NUCLEARES DESDOBRADOS DEVIDO AO DESLOCAMENTO ISOMÉRICO, DESDOBRAMENTO QUADROPOLAR E A INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA NO ^{57}Fe E O ESPECTRO MÖSSBAUER RESULTANTE.	20
FIGURA 4.7 - ESTRUTURA CRISTALINA DE ESPINÉLIO NORMAL: OS ÍONS METÁLICOS DIVALENTES OCUPAM OS SÍTIOS TETRAÉDRICOS, E OS ÍONS METÁLICOS TRIVALENTES OCUPAM OS SÍTIOS OCTAÉDRICOS.	22
FIGURA 4.8 – RELAÇÃO ENTRE O PARÂMETRO DE INVERSÃO (ξ) E TEMPERATURA .	24
FIGURA 4.9 - ESTRUTURA MOLECULAR DO ANIDRIDO MALEICO.	36
FIGURA 5.1 – FLUXOGRAMA DA PARTE EXPERIMENTAL ADOTADA NESTE TRABALHO PARA A OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ESPINÉLIO DE MAGNESIOFERRITA.	37
FIGURA 5.2 – DIFRATOGRAMA DO ESPINÉLIO MgFe_2O_4 INDICANDO A LOCALIZAÇÃO DOS PICOS UTILIZADOS PARA A MEDIDA DE TAMANHO DE CRISTALITO.	42
FIGURA 6.1 – DIFRATOGRAMAS DOS PÓS DE MgFe_2O_4 COMO-SINTETIZADAS POR SCS A 400°C . NOMENCLATURA DAS FORMULAÇÕES, CONFORME A PROPORÇÃO MOLAR DE COMBUSTÍVEL E NITRATOS: <i>D</i> (-10%); <i>C</i> (-30%); <i>B</i> (-50%) E <i>A</i> (-70%); <i>E</i> (ESTQUIOMÉTRICA); <i>F</i> (+10%); <i>G</i> (+30%); <i>H</i> (+50%); <i>I</i> (+70%)	45
FIGURA 6.2 – DIFRATOGRAMAS AS AMOSTRAS <i>B</i> E <i>C</i> (FORMULAÇÕES DEFICIENTES EM COMBUSTÍVEL: <i>C</i> , -30% E <i>B</i> , -50%) QUANTO À PRESENÇA DA FASE DO ESPINÉLIO DE MAGNESIOFERRITA.	46
FIGURA 6.3 – DIFRATOGRAMAS AS AMOSTRAS DE MgFe_2O_4 COMO-SINTETIZADAS COM QUANTIDADE DE COMBUSTÍVEL FIXA (-30%) E SINTETIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	47
FIGURA 6.4 – (A) TERMOGRAFIA DIGITAL DA AMOSTRA <i>C</i> DURANTE A REAÇÃO POR COMBUSTÃO E (B) SUA REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE CHAMA PELAS LINHAS L 01 E L 02.	49

FIGURA 6.5 - ANÁLISE TERMODIFERENCIAL (ATD) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) DA SOLUÇÃO PRECURSORA (FORMULAÇÃO C) DE MAGNESIOFERRITA ANTES DA SÍNTESE POR COMBUSTÃO.	51
FIGURA 6.6 - ANÁLISE TÉRMICA DE PÓS DO ESPINÉLIO $MgFe_2O_4$, COMO-SINTETIZADOS (A) OBTIDO POR HUANG <i>ET AL.</i> (B) OBTIDA POR AONO <i>ET AL.</i>	52
FIGURA 6.7 - TAMANHO DE CRISTALITO E DEFORMAÇÃO DE REDE, CALCULADOS PARA OS PÓS DE MAGNESIOFERRITA EM FUNÇÃO DAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE SÍNTESE A PARTIR DA FORMULAÇÃO C.	53
FIGURA 6.8 - MICROGRAFIAS DE MEV (1.000 X) DO PRODUTO DA REAÇÃO DE SCS DA FORMULAÇÃO C SINTETIZADA A 400°C.	56
FIGURA 6.9 - MICROGRAFIAS DE MEV (1.000 X) DO PRODUTO DA REAÇÃO DE SCS DA FORMULAÇÃO C SINTETIZADA A 1030°C.	56
FIGURA 6.10 - MICROGRAFIA POR MET DO PRODUTO DA REAÇÃO DE SCS DA FORMULAÇÃO C SINTETIZADA A 310°C (40.000 X).	57
FIGURA 6.11 - MICROGRAFIA POR MET DO PRODUTO DA REAÇÃO DE SCS DA FORMULAÇÃO C SINTETIZADA A 310°C (100.000 X).	57
FIGURA 6.12 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DO DIÂMETRO DOS CRISTALITOS MEDIDOS A PARTIR DAS MICROGRAFIAS DE MET DO PRODUTO DA SCS DA FORMULAÇÃO C, COM TEMPERATURA DE SÍNTESE DE 310°C.	58
FIGURA 6.13 - MICROGRAFIA POR MET DO PRODUTO DA REAÇÃO DE SCS DA FORMULAÇÃO C SINTETIZADA A 1030°C (50.000X).	59
FIGURA 6.14 - MICROGRAFIA POR MET DO PRODUTO DA REAÇÃO DE SCS DA FORMULAÇÃO C SINTETIZADA A 1030°C (100.000 X).	60
FIGURA 6.15 - HISTOGRAMA DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DO DIÂMETRO DOS CRISTALITOS MEDIDOS A PARTIR DAS MICROGRAFIAS DE MET DO PRODUTO DA SCS DA FORMULAÇÃO C, COM TEMPERATURA DE SÍNTESE DE 1030°C.	60
FIGURA 6.16 - VARIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE PARA A AMOSTRA C.	62
FIGURA 6.17A - CURVAS DE HISTERESE DAS AMOSTRAS DE MAGNESIOFERRITA SINTETIZADA A 310°C, 650°C E 1030°C.	63
FIGURA 6.17B - DETALHE AMPLIADO DA FIGURA 6.17A MOSTRANDO OS VALORES DO CAMPO COERCIVO DAS AMOSTRAS DE MAGNESIOFERRITA OBTIDAS COM TEMPERATURAS DE SÍNTESE DE 310°C, 650°C E 1030°C.	64
FIGURA 6.18 - VARIAÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO NORMALIZADA (M_R/M_S) COM A TEMPERATURA DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO DA FORMULAÇÃO C.	66
FIGURA 6.19 - ESPECTROS MÖSSBAUER DE $MgFe_2O_4$ SINTETIZADAS EM TEMPERATURAS DE 310°C, 650°C E 1030°C; E SUAS RESPECTIVAS DISTRIBUIÇÕES DE CAMPOS MAGNÉTICOS HIPERFINOS COM INTERAÇÕES QUADRUPOLARES.	69
FIGURA 6.20 - ESPECTROS MÖSSBAUER A TEMPERATURA DE 4,2K DA AMOSTRA DE $MgFe_2O_4$ SINTETIZADA A 310°C (A) SEM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO E (B) CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DE 6T.	72

FIGURA 6.21 – ESPECTROS MÖSSBAUER A TEMPERATURA DE 4,2K DA AMOSTRA DE MgFe_2O_4 SINTETIZADA A 650°C (A) SEM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO E (B) CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DE 6T. 73

FIGURA 6.22 – ESPECTROS MÖSSBAUER A TEMPERATURA DE 4,2K DA AMOSTRA DE MgFe_2O_4 SINTETIZADA A 1030°C . (A) SEM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO E (B) CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DE 6T. 74

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - OCUPAÇÃO DOS CÁTIOS NOS SÍTIOS <i>A</i> E <i>B</i> DE ALGUMAS FERRITAS	15
TABELA 4.2 – DISTRIBUIÇÃO E OCUPAÇÃO DO NÚMERO DE CÁTIOS NOS SÍTIOS DA ESTRUTURA FERRITA-ESPINÉLIO	21
TABELA 4.3 – RELAÇÃO DE ÓXIDOS PREPARADOS POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO	32
TABELA 5.1 – DADOS RELEVANTES DOS MATERIAIS PRECURSORES RELACIONADOS A ESTE TRABALHO	38
TABELA 5.2 – NOMENCLATURA DAS FORMULAÇÕES INVESTIGADAS CONFORME A PROPORÇÃO MOLAR DE COMBUSTÍVEL E NITRATOS, E TEMPERATURA DE SINTETIZAÇÃO.	39
TABELA 5.3 - PICOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X UTILIZADOS PARA A MEDIDA DE TAMANHO DE CRISTALITO DAS AMOSTRAS OBTIDAS	41
TABELA 6.1 - COLORAÇÃO DOS PÓS DE MAGNESIOFERRITA OBTIDOS POR SÍNTESE POR COMBUSTÃO DAS FORMULAÇÕES <i>C</i> , EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE.....	50
TABELA 6.2 – RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA DE SÍNTESE E TAMANHO DE PARTÍCULAS DAS AMOSTRAS 30% DEFICIENTES EM COMBUSTÍVEL EM RELAÇÃO À COMPOSIÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA.....	54
TABELA 6.3 – COMPORTAMENTO DA ÁREA SUPERFICIAL EM RELAÇÃO À VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE UMA AMOSTRA COM PROPORÇÃO MOLAR DE COMBUSTÍVEL DEFICIENTE EM 30%.	61
TABELA 6.4 – VALORES DE TAMANHO DE CRISTALITO, COERCIVIDADE (H_C) E MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO (M_S) DAS AMOSTRAS DE $MgFe_2O_4$ SUBMETIDAS À ANÁLISE MAGNÉTICA.	67
TABELA 6.5 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA O AJUSTE DOS ESPECTROS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE: CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO (H), DESLOCAMENTO ISOMÉRICO (δ), CAMPO MAGNÉTICO HIPERFINO (B_{HF}), INTENSIDADE ENTRE ÁREAS DOS SÍTIOS (<i>A</i>) E [<i>B</i>] ($I_{[A]}/I_{[B]}$) E DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR (ΔE_Q)	75

NOMENCLATURAS

como-sintetizado

Pó resultante da síntese por combustão em solução sem tratamento posterior

SÍMBOLOS

β	Largura integral do pico de difração de raios X
δ	Deslocamento isomérico
ε	Emissividade
λ	Comprimento de onda da radiação
θ	Ângulo de incidência do feixe de raios X
ξ	Parâmetro de inversão de cátions
ΔE_Q	Desdobramento quadrupolar
B_{HF}	Campo hiperfino magnético
D	Tamanho de cristalito
e	Deformação de rede
$f(x)$	Alargamento do perfil referente a espécime pura
$g(x)$	Alargamento instrumental do perfil
$h(x)$	Alargamento do perfil observado
H	Campo magnético externo
H_C	Campo coercitivo
M_S	Magnetização de saturação
M_R	Magnetização remanente
P_o	Pressão de saturação do gás
P/P_o	Pressão relativa
X	Alargamento real do pico de difração de raios X
V	Volume de gás adsorvido

UNIDADES

emu/g	Unidade de eletromagnetização por grama
kOe	kilo Oersted
T	Tesla

ABREVIACOES

AFM	Material antiferromagnético
ATD	Análise termodiferencial
ATG	Análise termogravimétrica
BET	Análise de medida para área superficial
DRX	Difraco de raios-X
EM	Espectroscopia Mssbauer
FIM	Material ferrimagnético
FM	Material ferromagnético
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
SCS	Síntese por combustão em soluço
SHS	Síntese de autopropagao  elevada temperatura
VSM	Magnetmetro de amostra vibrante

RESUMO

Esta dissertação investigou a técnica de síntese por combustão em solução para obtenção de pó do espinélio de magnesioferrita (MgFe_2O_4) nanoestruturada. Foram utilizados como precursores inorgânicos, os nitratos de ferro nonahidratado e o de magnésio hexahidratado. Anidrido maleico foi empregado como combustível. A reação foi levada a efeito em forno elétrico tipo mufla. Foram variadas a proporção molar do combustível e a temperatura do forno, porém em etapas distintas. Pelas características do pó como-sintetizado, foi selecionada para a avaliação da temperatura de síntese a formulação 30% deficiente em combustível (2 moles de nitrato de ferro para 1 de nitrato de magnésio com 7/3 de anidrido maleico). Essa formulação foi sintetizada a temperaturas de 310°C, 400°C, 650°C, 770°C, 910°C e 1030°C (temperatura do forno durante a reação de combustão). A caracterização dos pós foi realizada pelas técnicas de análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG), análise de área superficial específica (BET), análise cristalográfica por difração de raios X (DRX), microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas com um magnetômetro vibracional (VSM). As amostras caracterizadas de MgFe_2O_4 apresentaram tamanho de cristalito médio de 42,8 nm, área superficial específica entre 4,16 m^2/g e 51,54 m^2/g , magnetização de saturação média de 25,34 emu/g, campo coercitivo e magnetização remanente não superior a 98 Oe e 11 emu/g, respectivamente.

ABSTRACT

This study has investigated a solution combustion synthesis technique to obtain the nanostructured magnesioferrite (MgFe_2O_4) spinel powder. The inorganic precursors used were iron nitrate nanohydrate, magnesium nitrate hexahydrate. Maleic anhydride was used as fuel. The reaction was performed in an electric muffle furnace. The molar proportion of the fuel and the oven temperature were varied in distinct stages though. Considering the characteristics of the as-synthesized powders, the 30% fuel-deficient formulation (2 moles iron nitrate to 1 mole magnesium nitrate, with $7/3$ mole maleic anhydride) was selected for synthesis temperature evaluation. This formulation was synthesized at 310°C , 400°C , 650°C , 770°C , 910°C and 1030°C (temperature in the furnace during the combustion reaction). Powders characterization was carried out by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA), specific superficial area (BET), crystallographic analysis by X-ray diffraction, microstructure by scanning electronic microscope (SEM) and transmission electronic microscope (TEM), Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements with a vibrational sample magnetometer (VSM). The characterized samples of MgFe_2O_4 had an average crystallite size of 42.8 nm, superficial area between 4.16 and 51.54 m^2/g , average saturation magnetization of 25.34 emu/g, coercive field and remanent magnetization not greater than 98 Oe and 11 emu/g, respectively.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação da Ciência em compreender os elementos constitucionais da matéria desde a mais remota antiguidade persiste ao longo dos séculos atuais, e certamente o continuará no futuro. A compreensão e o controle desses elementos, e grande parte do conhecimento atual que se tem sobre a matéria é proveniente de um processo que vem se desenvolvendo ao longo dos séculos. Restritivamente sobre Nanociência, esse conhecimento é relativamente jovem, pois só ganhou consistência a partir de uma palestra proferida por Richard Feynman em 1959, intitulada "*There's plenty of room at the bottom*".

Pode-se dizer que a Nanotecnologia começou a se consolidar como conceito em 1974, quando Norio Taniguchi fez uma distinção entre a Engenharia em escala micrométrica e a Microeletrônica em escala submicrométrica. Porém, a palavra **Nanotecnologia** somente foi escrita pela primeira vez por Eric Drexler em 1986 no seu livro intitulado *Engines of Creation* [1,2,3].

Partículas com dimensões nanométricas, quando comparadas às partículas de dimensões convencionais, apresentam suas propriedades químicas e físicas diferentes das propriedades de volume (*bulk*) devido a três possibilidades: confinamento quântico de elétrons ou buracos portadores, confinamento dos fônons na rede, ou alteração da simetria de coordenação da superfície do material. Portanto, o comportamento das partículas e a relação entre elas é um fator relevante para a explicação de algumas propriedades de sistemas nanoestruturados, como no caso de propriedades magnéticas [4].

A síntese de óxidos cerâmicos magnéticos, como ferritas nanocristalinas com estrutura espinélio, AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Mg, Mn, \text{etc.}$) tem ocupado um importante espaço na Cerâmica Moderna. A ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) nanoestruturada em particular apresenta grande

relevância na aplicabilidade das tecnologias modernas [5]. Pode-se citar o uso deste material em fármacos que guiam, magneticamente, drogas ou agentes contrastantes em imagens de ressonância magnética, incluindo a tecnologia de ferrofluidos em geral [5,6], a refrigeração magnetocalórica [7], o armazenamento de informações através de material magnético de alta densidade [6], sensores de gás [8], sensores de umidade [9,10], pigmentos [11], células combustíveis [12] e catalisadores [13], dentre outras.

As propriedades magnéticas de ferritas nanoestruturadas com estrutura espinélio são determinadas principalmente pela distribuição dos elementos químicos dentro do cristal, tal como a distribuição de cátions na estrutura, os estados de oxidação e as temperaturas de síntese. Estes fatores são responsáveis pelas mudanças das propriedades magnéticas na estrutura do material [14].

Pós de magnesioferrita (MgFe_2O_4) em escala nanométrica podem ser obtidos via síntese por combustão pela combinação de precursores oxidantes (nitratos metálicos) e redutores (combustível) em solução aquosa. O precursor anidrido maleico é capaz de desempenhar a função de agente redutor durante a reação por combustão do espinélio MgFe_2O_4 . Embora o anidrido maleico seja pouco explorado como um agente complexante neste tipo de reação, constatou-se que é possível obter a fase espinélio desejada sem necessidade de tratamento térmico após a síntese, o que lhe confere propriedades superiores quando comparado à utilização de outros combustíveis, tais como ácido cítrico [6], ou outros métodos de síntese [15,16,17,18,19,20], com os quais tratamentos térmicos subsequentes à síntese são necessários para a obtenção da fase de interesse.

A síntese da magnesioferrita nanocristalina pela técnica de combustão em solução foi até o momento pouco investigada, menos ainda utilizando anidrido maleico como combustível.

Um critério para a escolha de uma rota de síntese de óxidos é a potencialidade de obter características de interesse para aplicações tecnológicas. A preparação química de nanopartículas com propriedades desejadas é fortemente influenciada pelas propriedades estruturais (estrutura cristalina ou amorfa, tamanho, forma e morfologia), e propriedades químicas (composição volumétrica - *bulk*, interface e superfície) [21].

O objetivo de optar por um processo de síntese consiste na produção de pós altamente puros, que apresentem pequeno tamanho de partícula, alta área superficial específica, pequena agregação ou aglomeração, bem como sejam produzidos a baixo custo. A maioria dos processos disponíveis não atende a todos esses itens, variando seus níveis de eficiência. O processo de escolha, entretanto, depende do material em questão, da aplicação e a quantidade requerida [22].

Em se tratando de pós com características magnéticas, como é o caso do espinélio $MgFe_2O_4$, estas estão ligadas à distribuição de cátions nos sítios e a configuração eletrônica dos *spins*. Ambas as características dependem da rota de síntese na qual o material foi obtido.

Assim, a relação entre parâmetros de síntese e características morfológicas e microestruturais dos pós de magnesioferrita é de fundamental importância: fases cristalográficas formadas, tamanho de cristalito, e propriedades magnéticas são propriedades de interesse na definição do uso potencial dessas partículas para aplicações tecnológicas. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é investigar a obtenção e caracterização, estrutural e de propriedades magnéticas, de pós de espinélio $MgFe_2O_4$ através da síntese por combustão em solução (SCS), utilizando nitratos como precursores inorgânicos e anidrido maleico como combustível.

2.2 Objetivos Específicos

Para o êxito desta investigação, foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- ◆ Obtenção de pós nanoestruturados de magnesioferrita via SCS, a partir de diferentes composições molares dos reagentes em relação ao combustível;
- ◆ Definição de uma composição molar entre reagentes e combustível em função do tipo e cristalinidade das fases presentes nos pós obtidos;
- ◆ Obtenção de pós de magnesioferrita por SCS a diferentes temperaturas de síntese;
- ◆ Caracterização dos pós obtidos por difração de raios-X (fases cristalinas presentes e tamanho de cristalito via *single-line*); análise morfológica e física por microscopia eletrônica de varredura e transmissão; análise de *Branauer, Emmett e Teller* (BET) para determinação da área superficial; análises térmicas (TDA/TGA) para acompanhar o efeito da temperatura (tratamento térmico); medidas magnéticas utilizando magnetômetro vibracional (VSM) e

espectroscopia Mössbauer para análise do comportamento magnético e da distribuição de cátions na estrutura.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A interpretação dos resultados aqui obtidos deve considerar as seguintes limitações experimentais do trabalho investigativo:

- ◆ Os parâmetros do processo de síntese por combustão para a obtenção do espinélio MgFe_2O_4 a partir de uma fase líquida são particulares ao aparato utilizado neste trabalho. Variações quanto às características dos reagentes e suas quantidades podem levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;
- ◆ Durante a síntese por combustão em solução em forno elétrico tipo mufla não foi realizado o controle da atmosfera da reação nem do fluxo de gases durante a ignição da reação de síntese;
- ◆ A determinação da temperatura de ignição por termopar carece de precisão pelo tempo de resposta do sistema de medição e por este ser um método de medida pontual. Da mesma forma, a determinação da mesma temperatura por termografia digital supôs uma emissividade (ϵ) de 0,75 empregada para o espinélio MgFe_2O_4 , para o ajuste dos equipamentos de medição, o que pode levar à erros de medida para a temperatura de frente de chama;
- ◆ O método de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos com esta técnica não podem ser considerados valores absolutos devido às simplificações inerentes ao método.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Materiais nanoestruturados

A Nanotecnologia é um termo muitas vezes utilizado para referenciar algum processo ou produto que envolva dimensões submicrométricas. Entretanto, a definição mais concisa do termo é: "Alguma fabricação tecnológica, cujo objeto é construído pela precisão da especificação e da localização individual dos átomos ou moléculas, ou por dimensões menores que 100 nm", e podendo atingir 1 nm (1 nm é a medida equivalente a 1 milímetro dividido por 1 milhão de vezes) [2,23,24].

Os materiais nanoestruturados são construídos com técnicas de fabricação que permitem a especificação e localização de átomos ou moléculas individualmente. Há duas formas principais de entrar no "nanomundo": a primeira ocorre através fabricação molecular, que envolve a manipulação de átomos individuais (*bottom-up*) e segunda acontece através da miniaturização que resulta em dispositivos cada vez menores (*top-down*) [1,4].

Dentre os primeiros, e mais divulgados experimentos de nanofabricação evidente com esta definição de controle sobre a localização atômica, remonta a 1990, quando a companhia IBM depositou individualmente sobre um substrato de níquel átomos de xenônio para formar o logo da companhia [2].

Devido às dimensões extremamente reduzidas dos grãos (nos materiais convencionais, o tamanho de grão é da ordem das dezenas de mm, nos materiais nanoestruturados é um milhar de vezes menor), e por estes se encontrarem em maior quantidade na superfície do material do que no seu interior, os materiais nanoestruturados apresentam

inesperadas propriedades químicas e físicas [24,25]. Nesses materiais, estas propriedades podem ser significativamente modificadas.

As nanoestruturas podem apresentar vantagens frente aos materiais convencionais, pois é possível obter materiais leves; mais resistentes; funcionais; redução nos custos investidos no ciclo de vida (pois há menor probabilidade de falha); dispositivos inovadores baseados em novos princípios e arquiteturas; fabricação de moléculas e estruturas cristalinas com propriedades projetadas. Isto é extremamente interessante aos pesquisadores de materiais, pois os tornará potencialmente capazes de desenvolver estruturas nunca antes observadas na natureza, incluindo os biomateriais [22].

4.1.1 A Estrutura de Materiais Nanoestruturados

Na literatura científica são encontrados diversos termos relacionados à Nanociência, dentre os quais pode-se citar nanopartículas, nanocristais, nanofibras, nanotubos e nanocompósitos. Na realidade, todos esses termos estão relacionados com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas.

Os materiais convencionais possuem grãos de volume variável, desde centenas de micrômetros até centímetros, sendo classificados em escalas de comprimento de zero até três dimensões, podendo ser projetados com dimensionalidade zero (agrupamentos de átomos ou filamentos); unidimensionais (multicamadas); bidimensionais (revestimentos ou camadas ultrafinas); ou tridimensionais (fases nanométricas) [22].

As propriedades físicas e químicas dos nanomateriais estão intimamente ligadas, não somente ao tamanho de suas partículas, mas a sua morfologia [24]. Alguns materiais nanoestruturados são excepcionalmente resistentes, duros e dúcteis a altas temperaturas. Além

disso, são muito ativos quimicamente, porque o número de átomos na superfície é muito grande quando comparado com os átomos localizados no interior do material. Para reter as propriedades desejadas dos materiais nanoestruturados, muitas vezes devem ser usados estabilizantes, para impedir a ocorrência de reações indesejáveis [22].

O tamanho de grãos ultrafinos e elevados números de interfaces associados aos pequenos grãos são características preponderantes na estrutura de materiais nanoestruturados. Outra característica estrutural típica destes materiais é que a maior parte de seus átomos está localizada na superfície das partículas, enquanto que nos materiais convencionais se localizam no interior dos grãos [21,22].

4.1.2 Aplicações de Materiais Nanoestruturados

Hoje a Nanotecnologia é inerentemente interdisciplinar, uma vez que abrange diversificadas áreas - entre as quais se destaca a Engenharia de Materiais, e sua aplicabilidade em diversificados tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, semicondutores, metais e compósitos). Possibilita a criação de materiais funcionais, projetados e estruturados com precisão a nível atômico. Devido às dimensões extremamente reduzidas dos grãos e a precisão atômica, é possível (e necessário) um controle sobre as propriedades eletrônicas, magnéticas, óticas e térmicas do material [26].

Novos conceitos estão convergindo de diferentes áreas de investigações, tais como a representação por imagens, a manipulação em escala atômica, a auto-montagem, as relações biológicas e ferramentas a serviço da informática cada vez mais poderosas. A Figura 4.1 ilustra esta relação multidisciplinar que os avanços a cerca da Nanotecnologia vem promovendo.

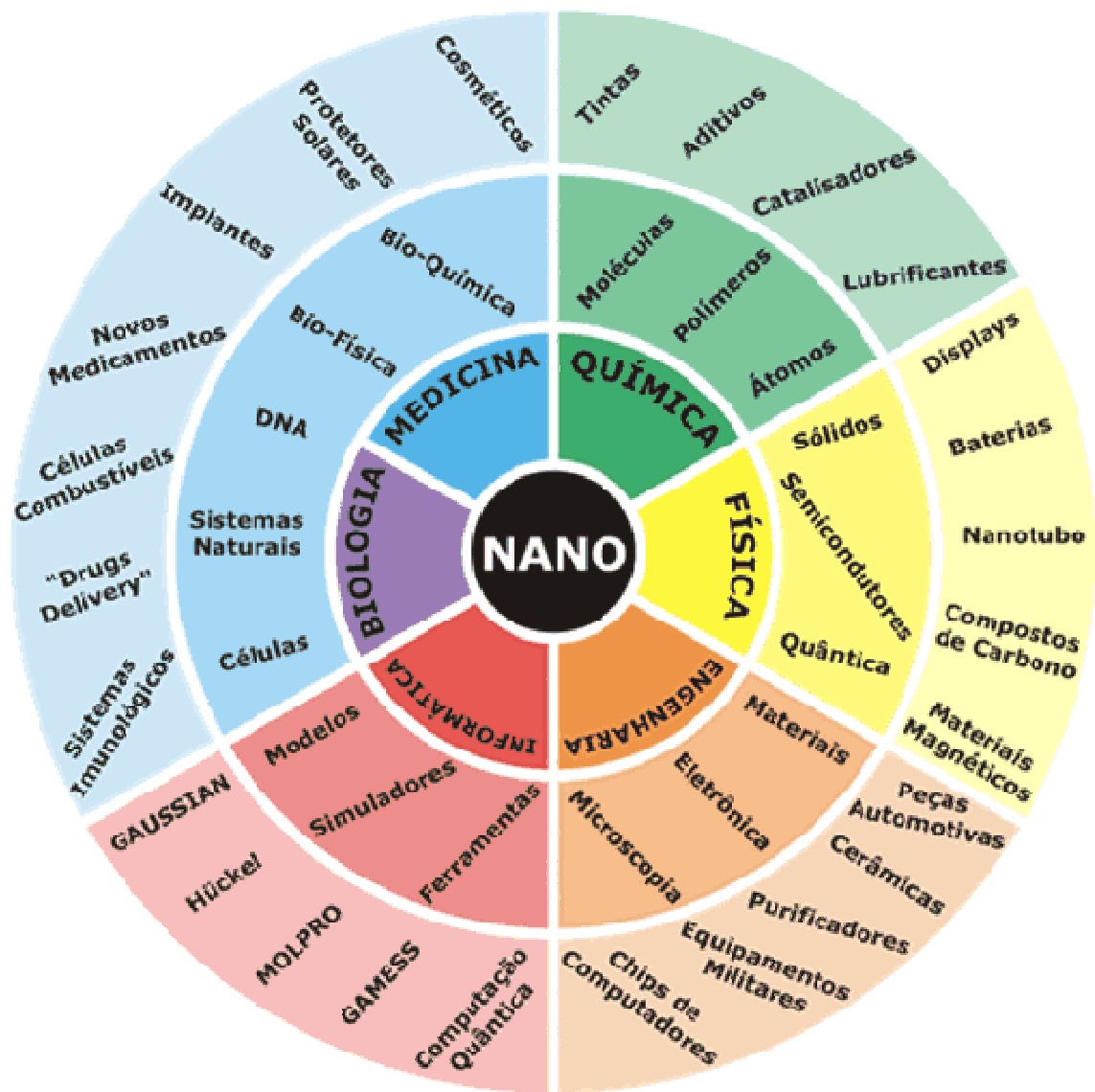


Figura 4.1 – Visão multidisciplinar nas diversas áreas de aplicação da nanotecnologia [27]

As áreas da pesquisa, que envolvem a aplicabilidade da Nanotecnologia podem ser definidas em três vetores principais: a Nanoeletrônica, a Nanobiotecnologia e os Nanomateriais. Suas ramificações se difundem em diversos setores, os quais são os responsáveis diretos pelo impacto sócio-econômico.

- Aplicações médicas: Drogas nanoestruturadas que combatem doenças em órgãos específicos, e alguns tipos de carcinogênese; e o aumento da biocompatibilidade de próteses, por exemplo [28].

- Indústria cosmética: Nanopartículas de dióxido de titânio e óxido de zinco são usados em alguns protetores solares. Eles refletem os raios ultravioletas (UV) e são transparentes à luz visível, sendo mais atrativos aos consumidores [29].
- Tecnologias da informação: meios de armazenamento de dados com densidade muito elevada; atividades como a Spintrônica e a Computação Quântica poderão, a longo prazo, abrir novas vias que ultrapassarão as atuais tecnologias da informática e da telecomunicação [30,31,32].
- Produção e armazenamento de energia: Os NTCs (nanotubos de carbono) foram considerados como um possível material para armazenamento de hidrogênio; e aplicáveis em células solares fotovoltaicas eficientes e de baixo custo [3].
- Segurança: blindagem com materiais e revestimentos rígidos; camuflagem de materiais; têxteis leves e sistemas miniaturizados para uso investigativo [32].

4.1.3 Determinação do Tamanho de Cristalito e de Partícula

A dimensão de uma partícula nanoestruturada pode ser determinada por diferentes técnicas, sendo mais modernamente empregada a análise granulométrica a laser, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A partícula pode ser uma simples unidade, por exemplo, um único cristal ou pode ser formada de subunidades. As pequenas subunidades são definidas como partículas primárias e os agregados dessas partículas são frequentemente chamados de partículas secundárias [33].

A medição do tamanho de partícula via MEV determina somente o tamanho das partículas secundárias associada a sua limitação de

magnificação visual. Para os materiais cristalinos, o tamanho das nanopartículas primárias pode ser estimado através do alargamento do pico de difração de raios X ou determinado pelo MET. Esta última técnica é a mais direta para a determinação e, em relação à anterior, é menos afetada pelos erros experimentais e/ou propriedades das partículas, como, por exemplo, a deformação de rede.

A difração de raios X (DRX) é uma técnica utilizada mundialmente na análise e caracterização de materiais. Inicialmente usada apenas para determinação da estrutura cristalina dos compostos, hoje em dia já é possível, através da análise dos difratogramas, determinar a composição, o número de fases cristalinas presentes, a existência de fase amorfa, determinação dos parâmetros de rede, tensões residuais e tamanho de cristalito. A largura dos picos de difração de raios X observados é uma junção de fatores como a imprecisão do instrumento e fatores físicos, como tamanho dos domínios cristalinos e a presença de defeitos cristalinos que levam a uma microdeformação da rede cristalina. A determinação do tamanho de cristalito (D) pela técnica de difração de raios X tem angariado cada vez mais importância. Esta técnica tem sido largamente aplicada em substituição à microscopia eletrônica de transmissão devido à grande facilidade na preparação das amostras e interpretação dos resultados, além de atenuar o problema de representatividade da amostra, bastante crítico na microscopia de transmissão, cuja amostra possui usualmente alguns nanômetros [33].

Por difratometria de raio X, o tamanho de cristalito, juntamente com o cálculo da deformação de rede (e), são determinados pelo método *single line* através da aproximação de uma função matemática ao perfil de um pico representativo do difratograma. As duas funções que melhor se ajustam a estes perfis são a de *Lorentz* e a de *Gauss*. A função de *Gauss* representa melhor a deformação de pico oriunda da deformação de rede, enquanto a função de *Lorentz* retrata mais adequadamente a influência do tamanho de cristalito sobre o pico. Assim, o ideal é que se utilize uma

mistura das duas funções, como por exemplo, as funções *Voigt* e *Pearson VII* [33].

Pelo uso de um *software* é possível aproximar uma função *Voigt* ou *Pearson VII* (linha preta) ao perfil do pico (linha vermelha), como visto na Figura 4.2. Após isso, é possível quantificar as contribuições do tamanho de cristalito e da deformação de rede através da determinação da influência da função de *Lorentz* e *Gauss*, respectivamente, chegando a dois coeficientes β_L e β_G . Ainda é utilizado um material com grãos grandes e isento de deformações na rede para servir de padrão, de modo a ser eliminada da função a influência do equipamento sobre o pico. São utilizadas então as Equações 4.1 e 4.2 para eliminação do efeito instrumental:

$$\beta_{L_{total}} = \beta_{L_{amostra}} - \beta_{L_{padrão}} \quad (4.1)$$

$$\beta_{G_{total}}^2 = \beta_{G_{amostra}}^2 - \beta_{G_{padrão}}^2 \quad (4.2)$$

Feito isto, determina-se o tamanho de cristalito (D) e a deformação de rede (e) das amostras aplicando as Equações 4.3 e 4.4.

$$D = \frac{\lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta} \quad (4.3)$$

λ representa o comprimento de onda da radiação e β_L a largura integral do componente L do pico.

$$e = \frac{\beta_G}{4 \cdot \tan \theta} \quad (4.4)$$

β_G refere-se à largura integral do componente G do pico e θ ao ângulo de incidência do feixe de raios X.

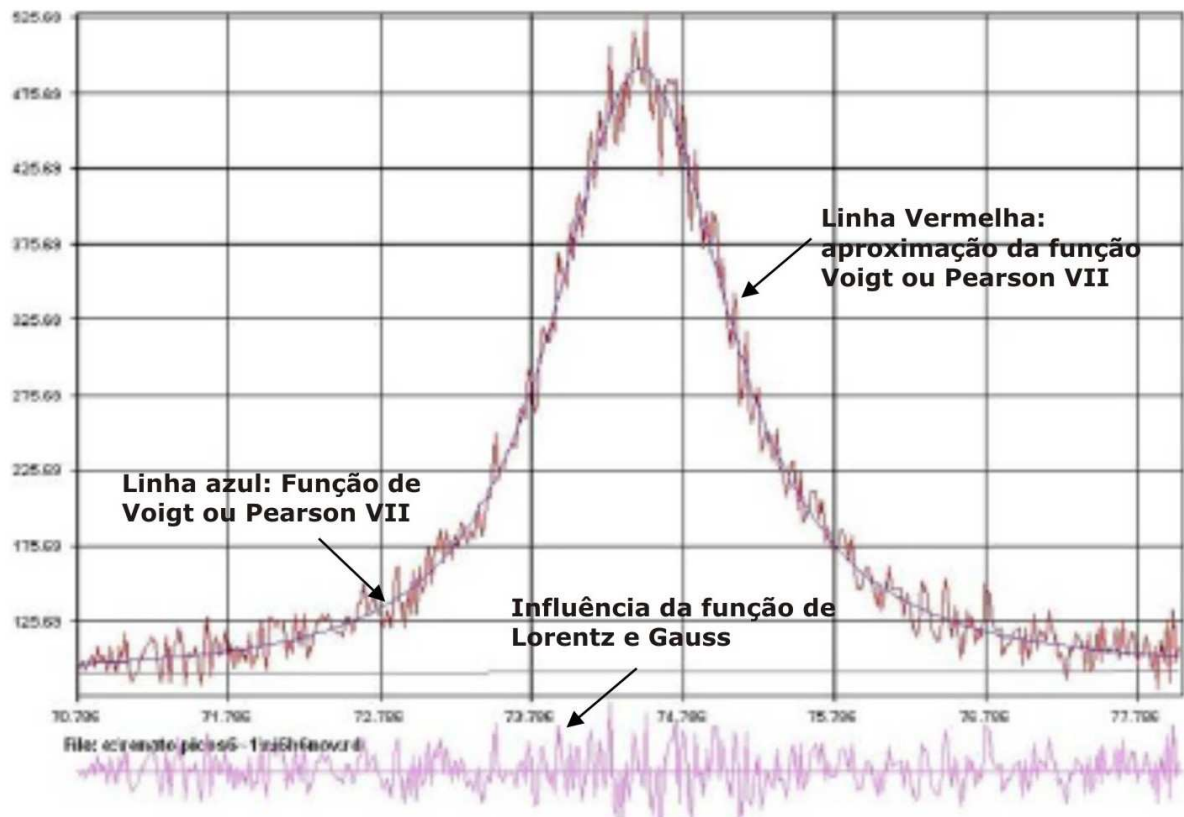


Figura 4.2 - Aproximação de uma função Pearson VII a um pico de difração.

4.2 Materiais Magnéticos

O primeiro material magnético permanente descoberto foi um mineral de magnetita, essencialmente uma ferrita de ferro (FeFe_2O_4), isto é, um material ferrimagnético com estrutura do tipo espinélio.

A maior parte dos ferrimagnéticos são materiais óxidos magnéticos. Os materiais ferrimagnéticos (FIM) formam um grande grupo que possuem magnetização espontânea (Figura 4.3). Do ponto de vista macroscópico, possuem propriedades muito semelhantes aos materiais ferromagnéticos (FM) [34].

A forma geral das ferritas com estrutura espinélio (isto é, a mesma estrutura do mineral espinélio MgAl_2O_4) é genericamente descrita por AB_2O_4 e será abordada com mais detalhes no item 4.3. Desde que as propriedades magnéticas dos materiais FIM com estrutura espinélio

dependem das interações entre os sítios *A* (tetraédricos) e sítios *B* (octaédricos), a distribuição desses íons nestes sítios é de extrema importância [24]. Em algumas ferritas, há uma considerável variação na preferência do sítio por íons particulares, que também é muito dependente da temperatura de preparação, da taxa de resfriamento e posterior tratamento térmico [34]. A Tabela 4.1 apresenta a ocupação nos sítios *A* e *B* nas ferritas mais importantes.

Tabela 4.1 - Ocupação dos cátions nos sítios *A* e *B* de algumas ferritas [34].

Ferrita	Sítios A (tetraédricos)	Sítios B (octaédricos)
MnFe_2O_4	$\text{Fe}_{0,2}^{3+} \text{Mn}_{0,8}^{2+}$	$\text{Fe}_{0,8}^{2+} \text{Mn}_{0,2}^{3+}$
FeFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Co}^{2+} \text{Fe}^{3+}$
CuFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Cu}^{2+} \text{Fe}^{3+}$
MgFe_2O_4	$\text{Mg}_{0,1}^{2+} \text{Fe}_{0,9}^{3+}$	$\text{Mg}_{0,9}^{2+} \text{Fe}_{1,1}^{3+}$
$\text{Li}_{0,5} \text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	Fe^{3+}	$\text{Li}_{0,5}^{+} \text{Fe}_{1,5}^{3+}$
ZnFe_2O_4	Zn^{2+}	$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{3+}$

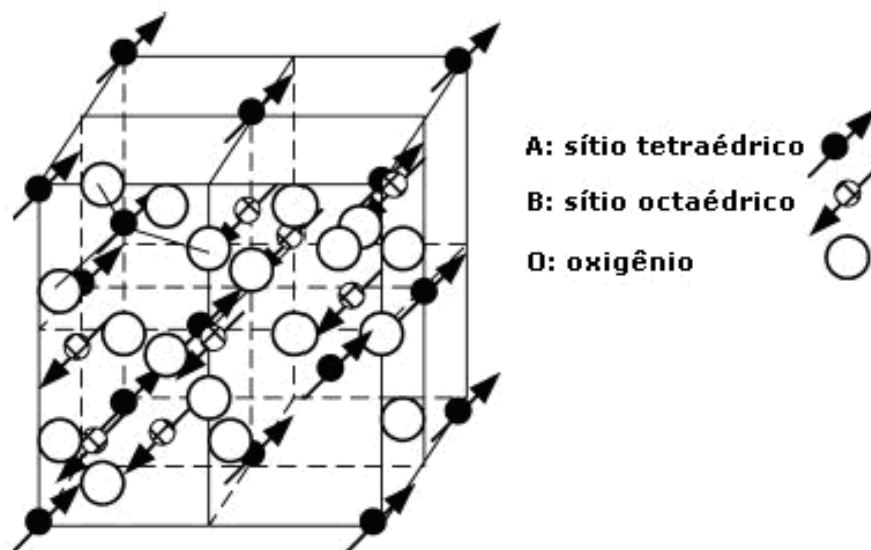


Figura 4.3 – Célula unitária típica de ferrita com estrutura espinélio mostrando a ordenação dos momentos magnéticos em um material ferrimagnético [24].

Pode-se notar que a maioria das ferritas (Tabela 4.1) tem estrutura do tipo espinélio inverso, e deste modo, a magnetização é devida somente a íons magnéticos divalentes em sítios octaédricos. Nas ferritas $MnFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$, há uma competição pela ocupação dos sítios *A* e *B* entre íons divalentes e trivalentes. A Figura 4.4 apresenta de modo representativo a interação de intercâmbio de Mn-ferrita (espinélio normal) e Ni-ferrita (espinélio inverso).

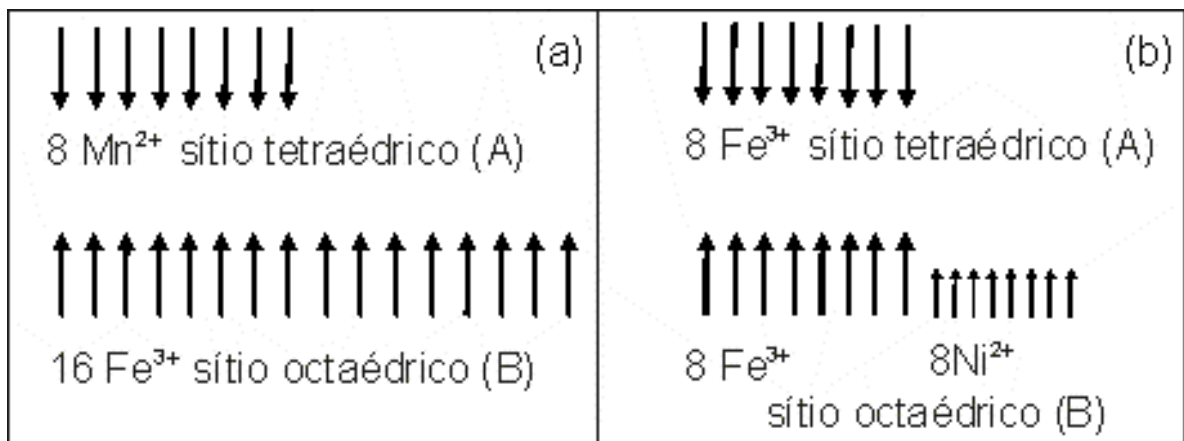


Figura 4.4 - (a) Ferrita de manganês mostrando a estrutura espinélio normal - interação de intercâmbio positiva. (b) Ferrita de níquel mostrando a estrutura espinélio inversa - interação de intercâmbio negativa [34].

Esta distinção entre espinélios normais e inversos não é rígida, dado que são muitos os exemplos onde íons de espécies particulares podem ser encontrados em ambos os sítios *A* e *B* no mesmo material, onde a ocupação relativa depende da composição, condições de preparação e tratamento térmico [34].

4.2.1 Campo Magnético

O comportamento dos materiais magnéticos em um campo externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles. Quando o material é ferrimagnético (FIM), os momentos vizinhos são diferentes e a magnetização resultante é

diferente de zero [35]. Os domínios magnéticos surgem espontaneamente no material para reduzir a energia do sistema [35].

Um ciclo de histerese ocorre em virtude da variação do campo externo aplicado. A magnetização de saturação (M_S) é atingida quando o valor do campo magnético externo é capaz de alinhar todos os domínios do material com o campo magnético externo aplicado. Quando o campo magnético diminui, o valor da magnetização não retorna pela mesma curva inicial em virtude das rotações irreversíveis dos domínios magnéticos, e isso faz com que haja um valor de magnetização (M_R) quando o valor do campo aplicado é zero. A magnetização remanescente (M_R) é resultado do aprisionamento de algumas paredes que fazem os domínios favoráveis à magnetização prevalecerem sobre os desfavoráveis. Quando ocorre o aumento do campo magnético no sentido oposto, a magnetização no material diminui gradativamente até atingir o valor zero, e nesse ponto o valor do campo aplicado é negativo, e de valor H_C (campo coercitivo). Este percurso mediante a variação do campo externo é dito ciclo (ou curva) de histerese. O ciclo de histerese define com clareza o tipo de aplicação para qual o material pode ser destinado [35].

Em um material FM, os *spins* estão alinhados paralelamente uns com os outros, resultando em uma magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie. Um material FIM se comporta do ponto de vista macroscópico de modo semelhante ao FM. Entretanto, embora os *spins* se disponham em igual direção e sentido que o AFM, estes *spins* não possuem a mesma magnitude, o que faz com que a magnetização resultante seja diferente de zero.

4.2.2 Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer (EM) constitui-se de uma técnica bastante útil para caracterização de compostos organometálicos de ferro,

visto que dela são extraídas informações relevantes sobre a estrutura molecular e condições magnéticas do material.

No efeito Mössbauer, estão envolvidas transições nucleares decorrentes de absorção de raios gama (raios γ). Para que ocorra a absorção de radiação gama e, conseqüentemente, o efeito Mössbauer, a radiação deve ter a energia apropriada para as transições nucleares dos átomos a serem analisados. A energia da radiação deve também ser relativamente baixa, de contrário o sistema terá uma pequena fração livre de retrocesso, um fenômeno que resulta numa fraca razão sinal/ruído. Apenas alguns isótopos preenchem estes requisitos, mediante este fato, a espectroscopia de Mössbauer pode ser aplicada somente a um pequeno grupo de átomos, tais como: ^{57}Fe , ^{129}I , ^{119}Sn , e ^{121}Sb [36,37].

O isótopo ^{57}Fe é o mais bem estudado. A radiação γ provém, neste caso, de uma fonte de ^{57}Co em decaimento radioativo para um estado excitado de ^{57}Fe , que por sua vez decai para o estado fundamental de ^{57}Fe . Esta última transição é a utilizada neste tipo de espectroscopia. Assim, qualquer amostra contendo ferro na sua composição é passível de análise por EM. A espectroscopia Mössbauer permite um estudo mais detalhado do comportamento dos cátions, podendo revelar desvios da estrutura na sua forma normal, como, por exemplo, a ocorrência de algum grau de inversão [17].

Em um experimento Mössbauer, busca-se a máxima superposição das linhas de absorção e emissão. Esta superposição é obtida imprimindo-se à fonte radioativa uma velocidade relativa ao absorvedor, o que leva a uma modulação da energia do raio γ através do Efeito Doppler.

A Figura 4.5 ilustra um arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer. A fonte radioativa é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor de velocidade, que executa um movimento oscilatório longitudinal, de velocidade máxima ajustável. Uma fina camada da amostra absorvedora é posta no caminho da radiação colimada e atrás da mesma um detector para os fótons γ transmitidos. Quando o fóton

chega à amostra, pode ou não ser absorvido ressonantemente. No caso de ter a energia requerida para a ressonância, o fóton é absorvido e, posteriormente, a re-emissão ocorre sem direção preferencial, tal que somente uns poucos fótons incidem no detector.

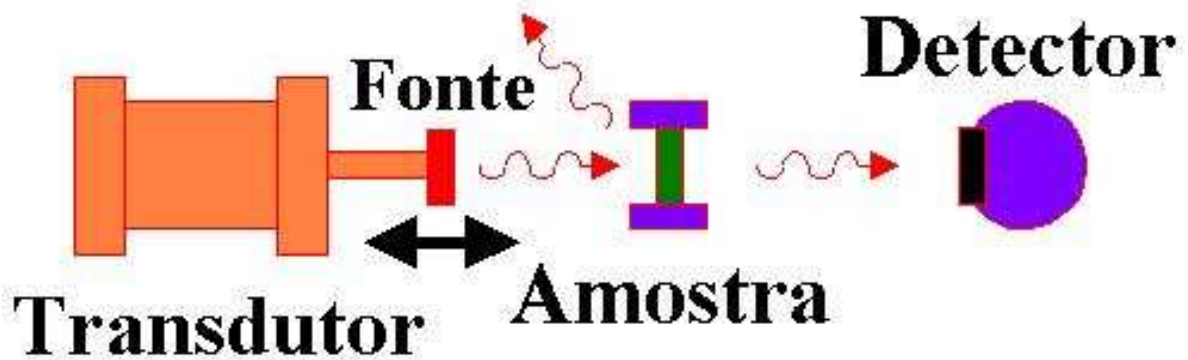


Figura 4.5 - Arranjo experimental simplificado da espectroscopia Mössbauer [38].

Campos elétricos e magnéticos que se originam nos elétrons e cargas das vizinhanças mais próximas do núcleo ou do próprio átomo produzem perturbações nos níveis nucleares chamadas de "interações hiperfinas nucleares" [37,39].

Como a absorção ressonante nuclear é muito sensível a qualquer variação da energia dos níveis nucleares, a espectroscopia Mössbauer permite a análise da vizinhança eletrônica do núcleo, através das principais interações hiperfinas, que são:

- 1) Deslocamento isomérico (δ);
- 2) Desdobramento quadrupolar (ΔE_Q);
- 3) Interação hiperfina magnética (B_{HF}).

A Figura 4.6 representa o diagrama de níveis de energia e o respectivo espectro Mössbauer para um núcleo de ^{57}Fe que, quando na presença de campo magnético, tem o nível excitado ($I_E = 3/2$) o estado fundamental ($I_F = 1/2$) desdobrados em outros subníveis de energia, representando o deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e a interação hiperfina magnética.

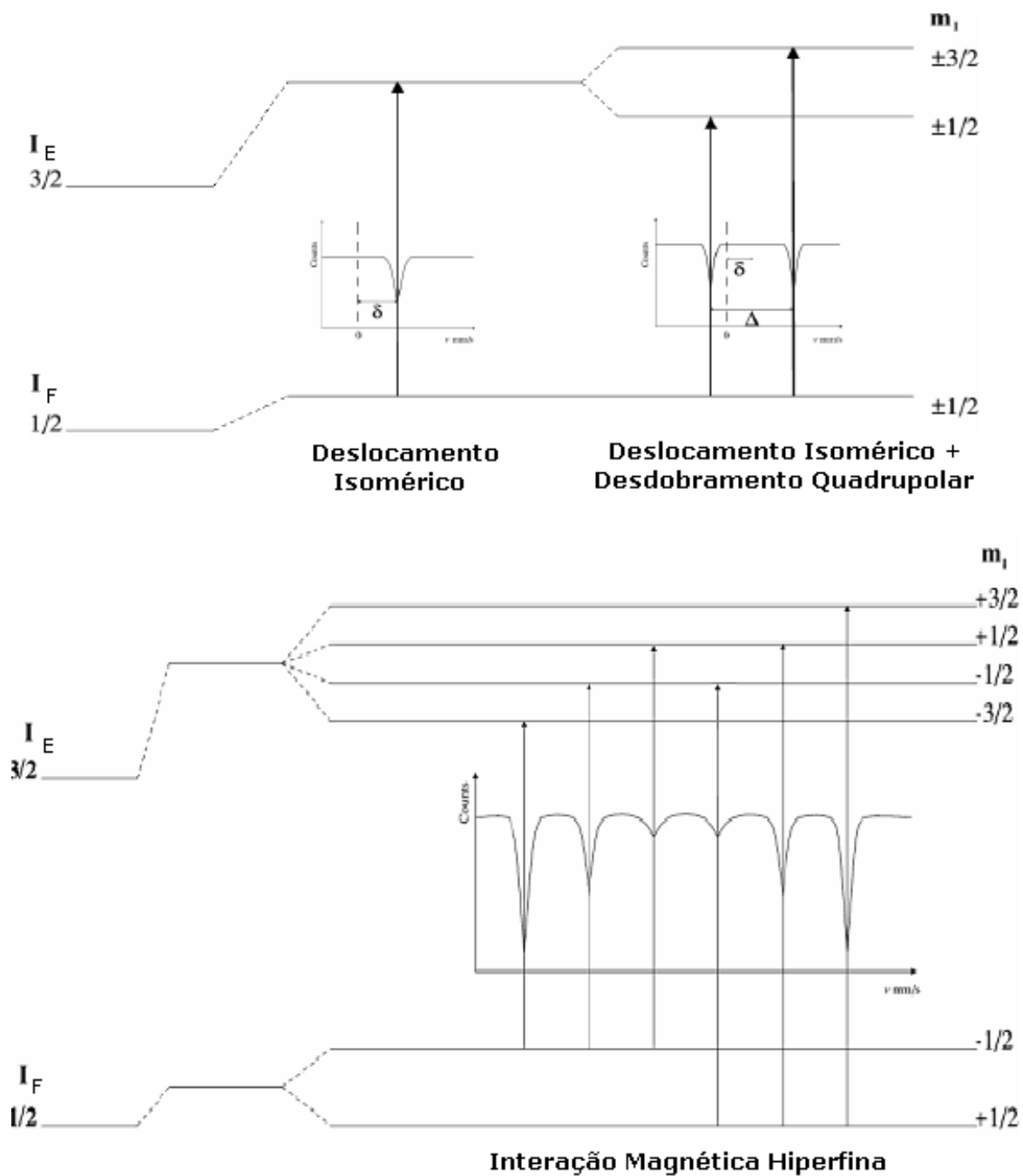


Figura 4.6 - Níveis nucleares desdobrados devido ao deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e a interação hiperfina magnética no ^{57}Fe e o espectro Mössbauer resultante [37]

4.3 Ferrita de Magnésio

A magnesioferrita, cuja composição química é representada por MgFe_2O_4 , é um óxido cerâmico ferrimagnético semiconductor do tipo n

[8,20,40,41], comumente descrita como material magnético macio, que apresenta estrutura do tipo espinélio parcialmente inversa [42,43,44]. Materiais ferrimagnéticos, em geral, exibem magnetização espontânea a temperatura ambiente, que desaparece acima da temperatura de Curie, quando passam a apresentar um comportamento paramagnético [44].

Genericamente, as estruturas de fórmula química AB_2O_4 compreendem as estruturas típicas do mineral espinélio, incluindo as magnesioferritas. Nestas estruturas (Tabela 4.2), os cátions A têm quatro oxigênios vizinhos, ao passo que os cátions B têm seis. Ao todo, são 32 íons de oxigênio e 24 cátions na célula unitária. Destes, 8 cátions em coordenação A e 16 em coordenação B [34,45]. O arranjo cristalino é empacotamento fechado tipo cúbico de face centrada (CFC) de átomos de oxigênio, e o parâmetro de rede destas estruturas são tipicamente da ordem de 8\AA [34].

A estrutura do espinélio normal (Figura 4.7) é composta por íons divalentes (A^{2+}) cercados por quatro íons de oxigênio, ocupando os sítios tetraédricos. Os íons trivalentes (B^{3+}) ocupam os sítios octaédricos, e estão cercados por seis íons de oxigênio. Na estrutura de um espinélio inverso, os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons metálicos trivalentes, enquanto os sítios octaédricos são ocupados pela metade dos íons divalente. Comumente, a magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) é descrita na literatura como um espinélio parcialmente inverso que pertence ao grupo espacial $Fd3m$ [45,46]. Entretanto, Ichiyanagi *et al.* [15] descrevem a estrutura $MgFe_2O_4$ com comportamento inverso, onde átomos sitiados em A são representados pela metade dos cátions metálicos trivalentes (Fe^{3+}) em posições tetraédricas, e os átomos em B são representados pelos íons divalentes (Mg^{2+}) e pela outra metade dos íons (Fe^{3+}), ocupando posições octaédricas dentro deste mesmo arranjo cristalino. A ocupação dos sítios octaédricos pelos cátions Mg^{2+} perturba a rede.

Tabela 4.2 – Distribuição e ocupação do número de cátions nos sítios da estrutura ferrita-

espinélio [34].

Tipo de sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso	Espinélio parcialmente inverso*
Tetraédrico (A)	64	8	$8A^{2+}$	$8Fe^{3+}$	NFe^{3+} e NA^{2+}
Octaédrico [B]	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8A^{2+}$	NFe^{3+} e NA^{2+}

*N representa o número de íons do elemento metálico

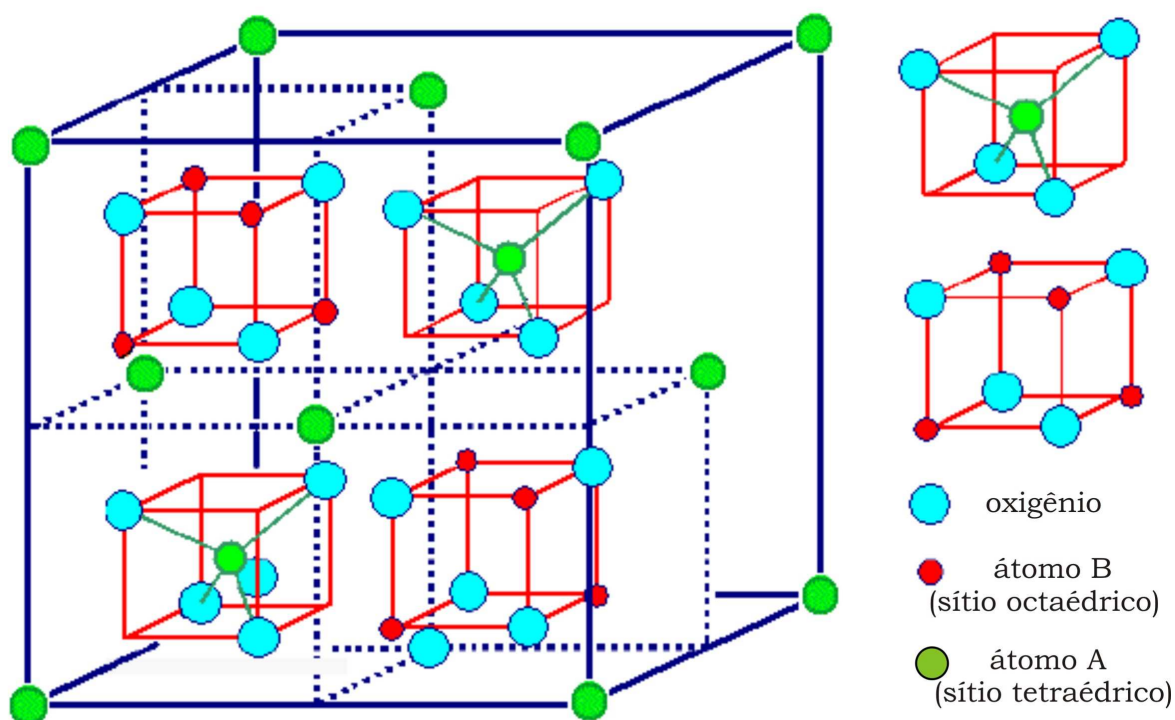


Figura 4.7 - Estrutura cristalina de espinélio normal: os íons metálicos divalentes ocupam os sítios tetraédricos, e os íons metálicos trivalentes ocupam os sítios octaédricos [48].

A porcentagem de ocupação de sítios tetraédricos por íons de ferro determinam o grau de inversão da estrutura espinélio [14,47]. Deste modo, a fórmula estrutural do espinélio $MgFe_2O_4$ também pode ser descrita como $(Mg_{1-\xi}^{2+} Fe_{\xi}^{3+})[Mg_{\xi}^{2+} Fe_{2-\xi}^{3+}]O_4$, onde os colchetes (A) e [B], servem para representar os sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente, e ξ representa o grau de inversão de cátions na estrutura, definido como a fração do sítio (A) ocupado por íons Fe^{3+} [24,42,47].

A distribuição de cátions de um determinado óxido de espinélio é determinada pela energia total do cristal, cujo parâmetro depende de alguns outros fatores: tamanho de íons, interações coulombianas entre as cargas destes íons e o delimitado espaço entre as forças de repulsão, efeitos de polarização e ordenação dos cátions [46].

Como foi demonstrado por Levy *et al.* [49], os parâmetros da estrutura da $MgFe_2O_4$ dependem da temperatura da síntese e dos tratamentos térmicos. A Figura 4.8 mostra a relação entre a temperatura e a inversão do parâmetro ξ corresponde à fração de íons de ferro que ocupam o sítio (A). À medida que a temperatura aumenta, a estrutura espinélio encaminha-se para uma crescente configuração de organização entre os cátions e seus sítios.

Quando $\xi = 0$, todos os íons divalentes estão nas posições tetraédricas pertencentes ao sítio (A) e todos os íons trivalentes ocupam as posições octaédricas no sítio [B], e então a estrutura é dita de um espinélio normal. Quando $\xi = 1$, os íons divalentes ocupam as posições octaédricas e os íons trivalentes estão igualmente distribuídos nas duas posições (octaédrica e tetraédrica), e o espinélio é dito inverso [20,40].

Embora a magnesioferrita seja um material magnético, os íons Mg^{2+} não possuem natureza magnética, e o fenômeno de distribuição dos íons Mg^{2+} nos sítios depende da temperatura de síntese, assim propriedades magnéticas como magnetização de saturação e temperatura de transição variam de acordo com as condições de tratamentos térmicos [15].

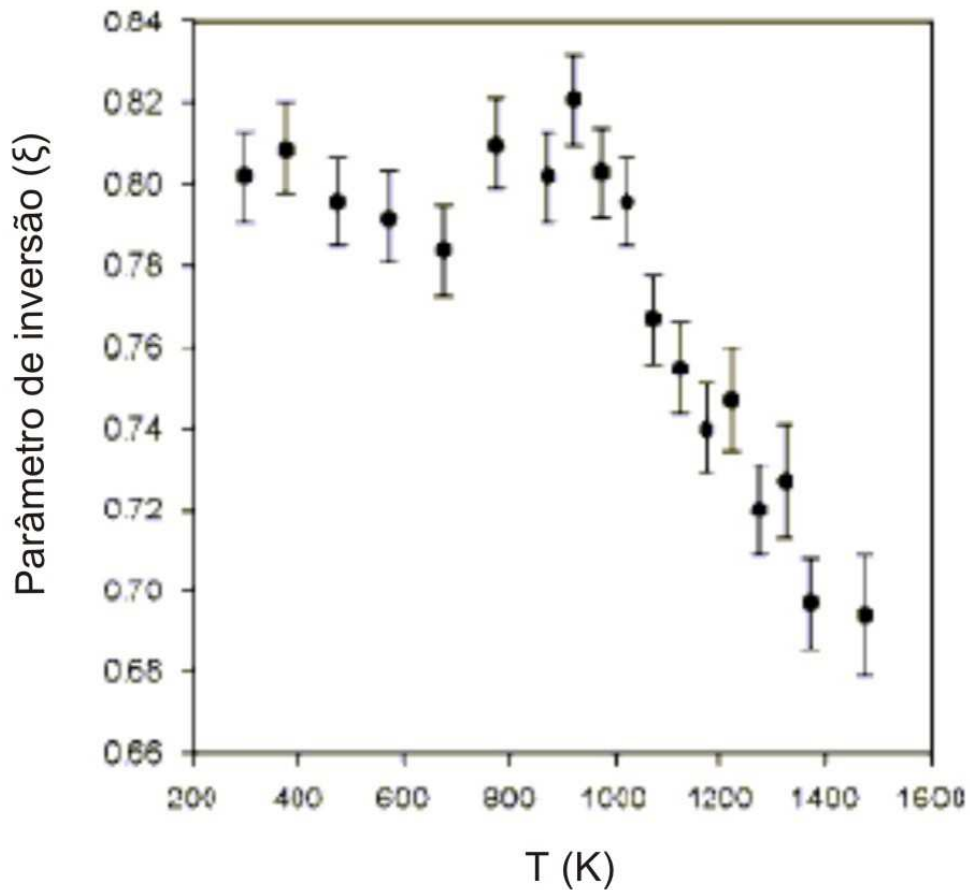


Figura 4.8 – Relação entre o parâmetro de inversão (ξ) e temperatura [49].

As propriedades elétricas e magnéticas de ferritas do tipo espinélio têm origem no estado dos seus momentos magnéticos, do *spin* ou do orbital; na transição e no estado de oxidação dos íons metálicos, e na interação entre estes íons que localizam nos interstícios tetraédricos e octaédricos da estrutura [50].

As ferritas do tipo espinélio nanoestruturada proporcionam oportunidades para entendimento de muitas propriedades magnéticas ao nível atômico, sem a interferência de complicados movimentos oriundos das interfaces dos domínios, especialmente se houver uma dependência entre a propriedade magnética e o tamanho do cristalito [51]. Estas ferritas também constituem um amplo e importante grupo agregado aos materiais com propriedades ferromagnéticas e antiferromagnéticas dependendo da composição e distribuição de cátions [45]. Nos estudos envolvendo a magnesioferrita, freqüentemente suas características

magnéticas são exploradas, em especial, o comportamento superparamagnético [7,24,52], o qual é largamente conhecido no estudo de metais puros como Co, Ni e Fe, e também evidenciado em algumas ferritas. O tamanho das nanopartículas metálicas destes materiais deve ser controlado para fins da observação superparamagnética. A presença do fenômeno freqüentemente é observado em metais com partículas de ordem de tamanho de poucos nanômetros [7]. A presença do superparamagnetismo em materiais magnéticos é o resultado da formação de mono-domínios, cujo estado dependerá da redução do tamanho dos constituintes do material [24].

Outra importante propriedade apresentada por espinélios $MgFe_2O_4$ é a alta resistividade específica, importante para aplicações que requerem dispositivos de alta freqüência. As ferritas também podem ser usadas como proteção de corrosão, aplicação que requer baixa resistividade específica, isto é, menor que $10 \Omega\text{cm}$ [53].

As ferritas (AFe_2O_4) quando dopadas com um metal divalente (A) que não possui momento magnético, como é o caso do Mg^{2+} , o acoplamento magnético é originado a partir dos íons de Fe^{3+} e pode ser relativamente fraco [7]. Para o caso da $MgFe_2O_4$ a contribuição ferromagnética vem da distribuição desigual de Fe^{3+} no sítio [B], uma vez que íons de Mg^{2+} também devem estar presentes neste sítio. Portanto, a magnetização total é resultante dos momentos magnéticos dos íons de ferro. Caso contrário, se estivessem igualmente distribuídos nos sítios octaédricos, os momentos magnéticos de Fe^{3+} se cancelariam, e teríamos um material antiferromagnético (AFM).

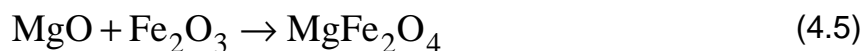
Um efeito notável que tem sido especulado em ferritas do tipo espinélio é a forte dependência de propriedades sobre o estado de ordenação dos íons dentro da estrutura, em particular, a situação de distribuição de cátions [42]. Extensas pesquisas têm focado suas investigações no comportamento das ferritas do tipo espinélio dopadas com cátions divalentes [54].

A adição de cátions como impurezas na estrutura das ferritas altera não somente sua composição química, mas propriedades intrínsecas, como as magnéticas, elétricas e térmicas, e por fim esta alteração acaba refletindo nas propriedades extrínsecas [54]. As perdas magnéticas por histerese, por exemplo, estão fortemente relacionadas à microestrutura do material, e esta pode ser controlada pelas condições e métodos adotados de sinterização. O tratamento térmico aliado à temperatura ao qual é exposto este óxido magnético é a maior causa de desordem dos íons de magnésio e de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos. O principal efeito desta desordem é a variação na temperatura de transição [49].

Outra questão que pode ser crítica é a da aglomeração de partículas finas, causada pelas forças atrativas de van der Waals e/ou a força motriz que tende a minimizar a energia total de superfície do sistema. As forças repulsivas entre as partículas são necessárias para conter a aglomeração dessas partículas [21].

4.3.1 Métodos de Sínteses

Em geral, as ferritas com estrutura espinélio são comumente produzidas pelo método cerâmico de mistura de óxidos (Equação 4.5), que envolve a mistura mecânica de pós precursores [16,55].



A mistura dos precursores MgO ou MgCO₃ e Fe₂O₃ a elevadas temperaturas ($\geq 1100^\circ\text{C}$) é considerado um processo trivial para a obtenção de magnesioferrita. Contudo, a utilização de elevadas temperaturas durante a sintetização (ou tratamentos térmicos posteriores) proporciona a perda natural de particulados finos no produto obtido [8].

Turkin [16] afirma que se a temperatura não for suficientemente alta, a reação poderá ocorrer de forma incompleta, resultado da insuficiente transferência de massa. Alternativamente, existem alguns métodos químicos através de soluções (métodos a úmido) incluindo coprecipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, microemulsão e síntese por combustão em solução; e ainda métodos não-úmidos como é o caso da reação por estado sólido. Na maior parte dos casos, todas são capazes de mostrar a superação deste problema em diferentes graus de sucesso. Os métodos que envolvem química úmida são usados para síntese de óxidos de multicomponentes nanoestruturados obtidos a baixas temperaturas relativas [25]. No entanto, alguns desses métodos são mais complicados e dispendiosos, especialmente quando estão envolvidos precursores organometálicos e complexos processos de controle.

4.3.1.1 Sol-Gel

O termo sol-gel foi utilizado pela primeira vez no século XIX. É uma técnica a temperatura ambiente, utilizando precursores químicos que podem produzir cerâmicas e vidros com uma pureza e homogeneidade equivalentes aos processos convencionais a altas temperaturas. Este processo está sendo utilizado para produzir uma grande quantidade de compostos (principalmente óxidos) em várias formas, incluindo pós, fibras, filmes finos e membranas porosas. Em geral, o processo de sol-gel envolve a transição de um sistema no estado líquido "sol" (solução coloidal) em uma fase de "gel" sólida. A preparação do sol geralmente é feita utilizando sais metálicos inorgânicos ou compostos metálicos orgânicos como os metais alcóxidos [56].

A técnica de síntese por sol-gel requer precursores e solventes de alto custo e envolve a utilização de grande quantidade de solventes orgânicos ou a adição de surfactantes durante a reação, e dessa forma é aplicada de forma restrita e em pequena escala [8]. Entretanto, segundo

alguns autores, este método também tem apresentado vantagens na preparação de ferritas nanoestruturadas, tais como o eficiente controle sobre a estequiometria e a produção de partículas pequenas e com limitada distribuição dos tamanhos [56]. O processo por sol-gel também oferece vantagens para preparação de materiais compósitos inorgânicos, pois possibilita uma alta dispersão de partículas magnéticas. O processo facilita a homogeneidade e a dispersão dos particulados dentro da matriz inorgânica [57].

4.3.1.2 Co-Precipitação

No processo que envolve a co-precipitação, o pH da solução metálica é aumentado através da adição de uma composição de natureza básica para estabelecer a precipitação de hidróxidos. Durante o processo é necessário um rígido controle do pH, desde a etapa de agitação da solução, além da utilização de dispendiosos alcóxidos [8,58]. Essas dificuldades na execução do processo podem comprometer a qualidade dos pós obtidos. Entretanto, este método tem sido bastante adotado para investigar o fenômeno superparamagnético em ferritas de magnésio nanoestruturadas [7,15,52].

4.3.1.3 Reação no Estado Sólido

Reações no estado sólido envolvem a mistura de óxidos e elevadas temperaturas (>1200°C). São comumente usadas industrialmente na obtenção de pós, devido ao baixo custo e a possibilidade de produção de pós em larga escala. No entanto, apresentam algumas desvantagens inerentes: pobre controle composicional, não homogeneidade química, tamanho de partícula grosseiro e a introdução de impurezas durante a moagem no moinho, formando a presença de fases indesejadas, formação de expressiva aglomeração e imprecisão no controle da estequiometria e

razão entre os cátions [11]. Além disto, não é trivial obter materiais nanoestruturados através da reação por estado sólido, haja visto que a técnica requer temperaturas elevadas para a síntese, e isto resulta em aumento para o tamanho das partículas [59].

Segundo Aono *et al.* [19], é muito difícil controlar a qualidade do pó e o tamanho das partículas utilizando reações no estado sólido. As partículas grosseiras e não uniformes provocam a formação de vazios durante a compactação ou áreas de baixa densidade nos compactos a verde, e na sinterização os produtos finais não são homogêneos em escala microscópica, ocasionando propriedades muitas vezes não reprodutíveis [60,61].

Em contrapartida, conforme Liu *et al.* [8], a síntese por reação de estado sólido para preparação de nanomateriais pode apresentar a vantagem de se obter o produto final em um único estágio (*single-step synthesis*).

4.3.1.4 Moagem de Alta Energia em Moinho de Bolas

A moagem de alta energia (*high-energy ball milling*) consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pós que são colocados com corpos moedores dentro de um recipiente (vaso) e então submetidos a movimentos altamente enérgicos. Por vibração ou rotação do vaso, gera-se um número muito elevado de impactos que envolvem as esferas, as paredes do frasco e o pó. A cada impacto, um pouco de material é prensado e, deste modo, levado repetidamente à solda, fratura e ressolda de suas partículas, num intenso processo de transferência de energia que possibilita transformações estruturais de várias classes, incluindo a nanoestruturação.

Segundo Moustafa [62], a mistura mecânica de pós através de moagem por alta energia é análoga à técnica de difusão de estado sólido.

Este método de síntese é um processo confiável para produção de fases estáveis, metaestáveis e amorfas.

As nanopartículas ferrimagnéticas com estrutura espinélio obtidas via moagem por alta-energia exibem interessantes propriedades físicas e químicas, como altos valores no campo de magnetização irreversível, alta coercividade, variações da temperatura de Néel frente ao tamanho de grão, alteração (redução ou aumento) do momento magnético em comparação ao que se encontra no interior do material [63]. Alguns autores também descrevem que a utilização desta técnica de síntese induz a redistribuição de cátions entre os sítios (A) e [B] [41].

4.3.1.5 Síntese Hidrotérmica

A utilização deste método para a obtenção de materiais nanoestruturados tem sido adotada extensivamente por ser um processo fácil e hábil para produção em alta escala [51]. Os pós sinterizados por este método têm apresentado partículas finas, alta pureza e homogeneidade química do pó com a utilização de vários ou de único componente para formação do óxido. Durante a preparação, o pH da solução, a diluição de precursores, a temperatura da autoclave e a pressão de vapor são passíveis de controle para a obtenção de partículas com o tamanho desejado. A elevada diferença de potencial entre as soluções devido à mudança de superfícies pode resultar em um produto monofásico [64].

A desvantagem desta técnica é que algumas vezes usa-se precursores similares ao processo sol-gel e necessitam autoclave de alta pressão. O processo de síntese hidrotérmica pode ocorrer com baixas temperaturas de síntese. Entretanto, nesta condição, é necessário um longo tempo para completar a reação [5], podendo ser necessário, inclusive, vários dias [29].

Visando acelerar o tempo de preparação e síntese, Verma *et al.* [5] optaram pelo método de síntese hidrotérmica assistido por microondas, no intuito de acelerar o processo. Obtiveram MgFe_2O_4 a baixas temperaturas ($\sim 150^\circ\text{C}$) com partículas de aproximadamente 3 nm.

4.3.1.6 Método Químico com precursor polimérico

Este método desenvolvido por Pechini [11], envolve a formação de quelatos entre os cátions metálicos dissolvidos em meio aquoso, com ácido carboxílico (comumente, ácido cítrico) e posterior polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com poliálcool (preferencialmente etilenoglicol) [65]. Segundo Du *et al.* [51], esta técnica tem apresentado resultados satisfatórios na preparação de ferritas.

4.4 Síntese por Combustão em Solução (SCS)

A síntese por reação de combustão em solução tem-se mostrado bastante promissora na obtenção de pós nanoestruturados (ferritas, manganitas, cobaltitas, cromitas, titanitas, óxidos supercondutores, entre outros compostos) com controle da microestrutura e de características como pureza, homogeneidade química, forma e tamanho de partículas [60,66].

A Tabela 4.3 apresenta alguns materiais obtidos via síntese por combustão, informando o combustível utilizado, o tamanho da partícula e a aplicação do material.

Tabela 4.3 – Relação de óxidos preparados por combustão em solução [29, 67].

Material	Combustível	Tamanho de partícula	Aplicação
Al ₂ O ₃	U	4 µm	Abrasivo
Al ₂ O ₃	U	19 nm	Suporte de catalisador
Al ₂ O ₃ – ZrO ₂	U	20 – 45 nm	Ferramenta de corte
MAl ₂ O ₄ (M=Mn e Zn)	AM+U/CH/ODH/GLI	15 – 28 nm	Suporte de catalisador
MgAl ₂ O ₄	U/S	13 – 20 nm	Material estrutural
M/MgAl ₂ O ₄ , M=Fe-Co/Ni	U	10 nm	Catalisador
Co ⁺² /Al ₂ O ₃	U	0,2 – 0,3 µm	Pigmento
Eu ⁺³ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂	U	60 – 90 nm	Fósforo vermelho
Ce _{1-x} Tb _x MgAl ₁₁ O ₁₉	CH	10 – 20 µm	Fósforo verde
M/Al ₂ O ₃ , M=Pt, Pd, Ag e Au	U	7 – 10 nm	Catalisador
Pd/Al ₂ O ₃	U	10 – 18 nm	Catalisador
CeO ₂ -ZrO ₂	ODH GLI	18 nm 100 µm	Capacitor de armazenagem de oxigênio
M/CeO ₂ , M=Pt, Pd, Ag e Au	ODH	1 – 2 nm	Catalisador
Ce _{1-x} Pt _x O ₂	CH	4 - 6 nm	Catalisador de combinação H ₂ -O ₂
Ce _{1-x} Pr _x O ₂	CH	3 – 40 nm	Pigmento vermelho
Ni-YSZ, (Ni, Co, /Fe/Cu) - YSZ	U	~ 40 nm	Ânodo em SOFC
Ln(Sr)MO ₃ , M=Fe, Mn e Co	CH/ODH	20 – 30 nm	Cátodo de SOFC
LaCrO ₃	U	20 nm	Interconexão para SOFC
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ /YSZ	CH	59 – 65 nm	Eletrólito de SOFC
LiCo _{0,5} M _{0,5} O ₅ , (M=Ni, Mg, Mn e Zn)	U	5 – 10 µm	Bateria de lítio
MgFe ₂ O ₄ /BaFe ₁₂ O ₁₉	ODH	60 – 100 nm	Óxido magnético
BaTiO ₃	GLI / AC	18 – 25 nm	Material dielétrico
Pb(Zr, Ti)O ₃	AC	~60 nm	Material piezoelétrico
ZrO ₂	GLI	23 nm	Sensor de O ₂
ZnO	U	< 100 nm	Varistor
ZrW ₂ O ₈	U	38 nm	Expansão térmica negativa
Eu ⁺³ / Y ₂ O ₃	GLI AC	20 – 30 nm 25 nm	Fósforo vermelho
LiMn ₂ O ₄ In _x Ga _{1-x} O ₃	PAA HI	30 – 60 nm 54-160 nm	Bateria de lítio Sensores ópticos

U = uréia; S = sacarose; CH = carbohidrazida; ODH = oxalildihidrazida; GLI = glicina; AC = ácido cítrico; PAA = poliácido acrílico; HI = hidrazina; AM = acetato metálico.

Basicamente, este método compõe-se da combinação entre seus reagentes em meio aquoso, utilizando um agente complexante (combustível), tal como ácido cítrico $C_6H_{10}O_8$ [6]; ácido oxálico de dihidrazida $C_2H_6N_4O_2$ (ODH) [66,67]; tetraformol de trisazina, $C_4H_{12}N_6 \cdot 2H_2O$ (TFTA) [66,67]; glicina NH_2CH_2COOH [68,69], uréia $CO(NH_2)_2$ [64], entre outros, e agentes oxidantes (usualmente nitratos metálicos), cujos íons são responsáveis pela oxidação do combustível.

Cada tipo de agente complexante pode efetivamente complexar íons metálicos de variados tamanhos iônicos, prevenindo a precipitação destes íons na formação de óxidos, mantendo a homogeneização da composição [70]. A mistura é aquecida até sofrer a ignição auto-sustentável em uma rápida reação de combustão. Deste evento resulta um produto seco, freqüentemente cristalino e desaglomerado [71]. O pó obtido pode ser um produto de fase única, ou uma combinação de óxidos metálicos, necessitando subseqüentes calcinações para formar produtos de fase única [22].

O fenômeno da combustão, com similaridades à síntese de auto-propagação à elevada temperatura (*Self-propagating High-temperature Synthesis* – SHS), ocorre através de uma reação entre partículas da ordem de tamanho entre 1 e 100 μm . Após pré-aquecimento entre 150°-200°C, a mistura inflama a temperaturas relativamente altas de maneira auto sustentável, que podem chegar a > 2000 K, formando ao final do processo a composição desejada [72].

No processo de combustão, qualquer que seja o tipo de queimador utilizado, há sempre produção de gases quentes (NO_x , CO_2 , O_2 , N_2) que favorecem a formação de particulados finos. A liberação desses gases durante o processo de reação favorece a desagregação do produto final, aumentando sua porosidade [66]. A quantidade de energia que está associada à liberação dos gases a temperaturas elevadas é uma das principais perdas energéticas inerentes ao processo.

Durante a síntese de combustão, a energia desprendida da reação entre os nitratos e o combustível é capaz de aquecer rapidamente o sistema, levando-o a elevadas temperaturas [71]. A exotermicidade da combustão é controlada pela natureza do combustível e pela razão combustível/oxidante [66].

Em geral, o combustível desejado na síntese por combustão não reage violentamente, produz gases não-tóxicos e atua como um complexante para cátions metálicos [71,73]. Os parâmetros que influenciam a reação, além do tipo de combustível e razão combustível-oxidante, são a temperatura de ignição e quantidade de água contida na mistura precursora. Teoricamente, a reação de combustão seria favorecida com o aumento da densidade de volume (*bulk*), da temperatura da reação e com a redução de perdas de calor, por convecção e radiação. Na prática, isto pode ser obtido através do ajuste do combustível, pela densidade dos pós-precursores e pelo controle da fonte de temperatura [74].

Esta técnica apresenta uma preparação experimental simples e em um curto espaço de tempo, entre a preparação dos reagentes e a obtenção do produto final, embora haja um dispêndio de energia externa para a ocorrência da reação ser antecipada [71]. Algumas outras características do processo de SCS promovem propriedades únicas aos pós sintetizados. Primeiro, a reação inicialmente ocorre em meio aquoso, o que favorece a mistura e homogeneização dos reagentes. Segundo, a alta temperatura da reação garante um produto altamente puro e cristalino. Terceiro, um processo de curta duração, com a formação de vários gases que inibem o crescimento das partículas favorecendo a formação de cristais nanoestruturados e com elevada área superficial [72,75].

4.4.1 Síntese de MgFe_2O_4 por combustão em solução

As nanopartículas de MgFe_2O_4 são obtidas com o processo de combustão por meio de reações exotérmicas que liberam determinada quantidade de energia responsável pela decomposição dos nitratos metálicos (oxidantes) e o agente redutor quando mantidos sob elevadas temperaturas. Ao final do processo de combustão se obtém um produto de partículas finas e relativamente desaglomerado [74].

A temperatura e o tempo de chama são fatores importantes no controle da formação de fase durante o processo de síntese por combustão [74]. Uma maior temperatura e um maior tempo de chama de combustão favorecem a formação monofásica do material, porém fornece maior força-motriz para o crescimento das partículas e aumento de aglomeração das mesmas, assim como uma diminuição da área superficial [74].

Outros parâmetros também podem ser considerados para a otimização do processo de síntese, tais como o material do recipiente onde os precursores são depositados para a ocorrência da ignição e a forma de aquecimento. Um recipiente de sílica vítrea beneficia o aumento da temperatura de chama quando comparado à utilização de um recipiente tipo béquer/pirex, pois absorve mais calor da fonte externa [76].

Huang *et al.* [6] obtiveram MgFe_2O_4 nanocristalina sintetizada pelo método de combustão, utilizando ácido cítrico como combustível e nitratos metálicos como oxidantes, entretanto, anteriormente à auto-ignição em forno elétrico, a solução precursora foi mantida sob agitação e aquecimento durante várias horas, com a finalidade de obter um gel. Os autores, inclusive, descrevem o método como sol-gel/combustão.

Os nitratos de magnésio e de ferro são fontes de cátions, e por esse motivo são os responsáveis pela oxidação do combustível do

processo SCS. Estes nitratos apresentam grande solubilidade em água, o que permite uma homogeneização apropriada [77].

O anidrido maleico, como é comercialmente conhecido, é um composto orgânico aromático, que também pode ser chamado de *cis* - anidrido butenoíco e 2,5-furanodiona [78], cuja fórmula $C_4H_2O_3$ está representada pela estrutura molecular na Figura 4.9. Apresenta peso molecular de 98,058 g e densidade de $1,314 \text{ g/cm}^3$ [78,79].

O anidrido maleico é comumente utilizado na área de materiais poliméricos. Este composto orgânico pode ser adicionado em poliolefinas [80], no polipropileno [81] e em nanotubos de carbono (CNT) [82], com a finalidade de modificar algumas propriedades destes materiais.

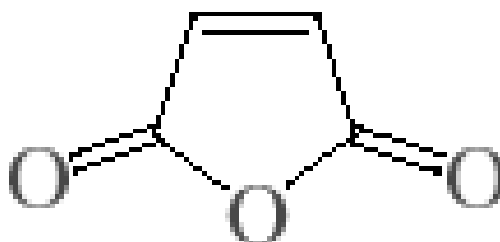


Figura 4.9 - Estrutura molecular do anidrido maleico [83].

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental adotado neste trabalho é apresentado na forma do fluxograma da Figura 5.1

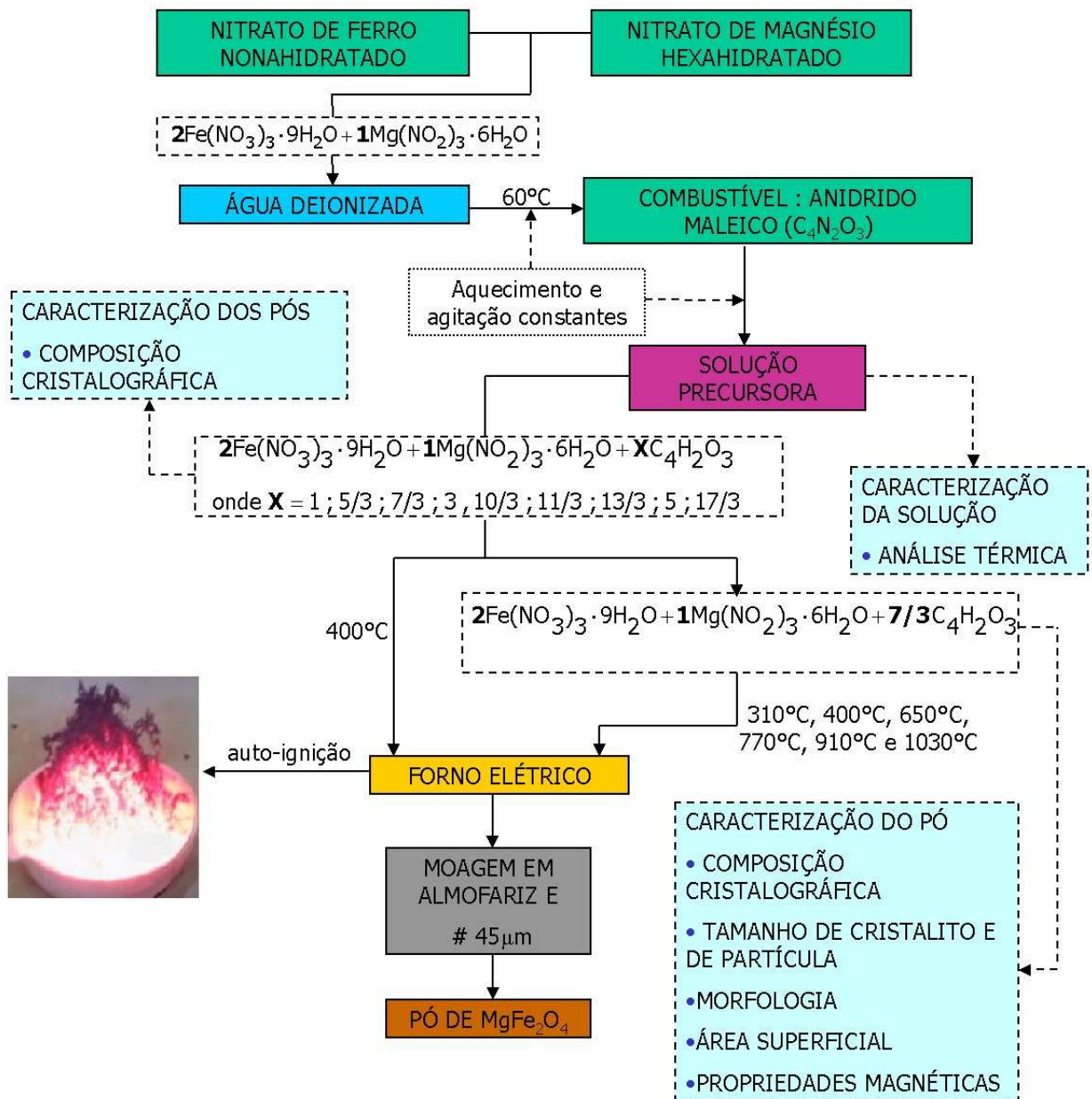


Figura 5.1 – Fluxograma da parte experimental adotada neste trabalho para a obtenção e caracterização do espinelio de magnesioferrita.

5.1 Materiais

Os materiais utilizados como precursores para formação de MgFe_2O_4 foram nitrato de ferro nonahidratado p.a., $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de magnésio hexahidratado p.a., $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e anidrido maleico p.a., $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, todos produzidos pela Vetec Química Fina Ltda – Brasil, com purezas de 98%, 98% e 99% respectivamente.

A Tabela 5.1 apresenta alguns parâmetros dos compostos utilizados no presente trabalho.

Tabela 5.1 – Dados relevantes dos materiais precursores relacionados a este trabalho [79,83]

Precursor	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$) ^a	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$) ^b	Magnetização
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47,2	125	FM
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	88,85	330	AFM
$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	52,8	202	AFM

^{a,b} pressão de 1 atm

5.2 Métodos

5.2.1 Síntese por Combustão em Solução de MgFe_2O_4

Em pré-testes, os nitratos de ferro e magnésio, utilizados na proporção 2:1, foram misturados em um *becher* de vidro com pequena quantidade de água deionizada (suficiente para dissolução dos nitratos). A solução formada foi submetida a aquecimento e agitação durante aproximadamente 10 minutos. Ao atingir aproximadamente 60°C , foi adicionado o combustível, permanecendo ainda sob essa temperatura e

agitação durante alguns minutos para uma perfeita homogeneização da mistura. As soluções precursoras foram preparadas com diferentes quantidades molares de combustível: i) deficientes (-10%, -30%, -50% e -70%); ii) estequiométrica e iii) ricas (+10%, +30%, +50% e +70%) (Tabela 5.2). As soluções assim formuladas foram levadas a um forno elétrico do tipo mufla (marca Sanchis), previamente aquecido a 400°C, seguindo uma metodologia similar, proposta por Gama *et al.* [84]. A auto-ignição ocorria em um tempo não superior a 10 minutos.

Tabela 5.2 – Nomenclatura das formulações investigadas conforme a proporção molar de combustível e nitratos, e temperatura de sintetização.

Nome da formulação	Quantidade de combustível (%)^a	Temperatura de síntese (°C)
<i>A</i>	-70	400
<i>B</i>	-50	400
<i>C</i>	-30	310, 400, 650, 770, 910 e 1030
<i>D</i>	-10	400
<i>E</i>	Composição estequiométrica	400
<i>F</i>	+10	400
<i>G</i>	+30	400
<i>H</i>	+50	400
<i>I</i>	+70	400

^a Em relação a composição estequiométrica *E* (2:1:10/3)

As reações de combustão foram executadas em uma capela, devido à saída dos gases durante a combustão. As temperaturas de ignição (inicial e máxima) das reações de combustão foram medidas diretamente através de um termopar tipo *K*, em contato direto com a solução, e também por um termógrafo digital (marca Sat Infrared, modelo PHY 6800, fabricante Guangzhou Sat Infrared Technology Co.) a partir da radiação infravermelha emitida pelas amostras durante o processo de

síntese. A emissividade (ϵ) foi estimada pela termografia de um corpo negro, no qual se obteve o valor 0,75.

Após síntese, os produtos da combustão em solução segundo as formulações da Tabela 5.2 foram submetidos à caracterização quanto às fases cristalinas formadas. Os pós obtidos pela formulação C (deficiente em 30% de combustível) apresentaram somente a fase magnesioferrita, sendo então essa formulação escolhida para a variação da temperatura de síntese e a respectiva caracterização de propriedades físicas, químicas e quanto à morfologia.

As temperaturas de síntese investigadas foram 310°C, 400°C, 650°C, 770°C, 910°C e 1030°C. Esses valores foram os efetivamente medidos no forno elétrico no momento da ignição da reação de síntese. Foram escolhidos para proporcionar um amplo espectro de temperatura de síntese. Após obtenção, os pós do espinélio $MgFe_2O_4$ foram cominuídos (com almofariz e pistilo) à granulometria menor que 45 μ m (passante na peneira #325).

5.2.2 Caracterização dos Pós Obtidos

5.2.2.1 Fases e Tamanho de Cristalito por DRX

A identificação das fases dos pós obtidos foi realizada por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro Philips, modelo X'Pert MPD equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA, que utiliza radiação de comprimento de onda ($\lambda = 0,154056$ nm) de Cu-K α com parâmetros de análise de $\Delta 2\theta = 5-80^\circ$, passo 0,05°, tempo por passo de 3s e fendas de 1/2°.

Os tamanhos de cristalito das amostras foram obtidos através do programa *Win Fit* (versão 1.2.1) com base na largura integral dos picos (β). O programa elimina a contribuição devido ao α_2 no momento do *fitting*, utilizando a posição e o formato da componente α_1 para realizar os

cálculos da posição e intensidade do α_2 . Para cada amostra, os picos analisados foram plotados como $(\beta \cos \theta)$ versus $\sin \theta$. Quando plotados desta forma, todos os pontos localizam-se ao longo de uma reta, sendo que a inclinação desta reta fornece informações sobre a distorção de rede. O coeficiente linear desta reta com o eixo $(\beta \cos \theta)$ permite estimar o tamanho de cristalito.

Como padrão de linha pura (material que não apresenta contribuição para o alargamento dos picos de difração devido ao pequeno tamanho de cristalito e microdeformação de rede) foi empregado uma amostra de silício de alta pureza, calibrado de forma a obter o mesmo alargamento de pico do padrão LaB_6 do NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [33].

Os picos não são considerados extremamente estreitos e bem definidos, haja vista que as amostras são como-sintetizadas e, portanto não possuem um grau de cristalinidade expressivo. Os picos escolhidos para as medidas de tamanho de cristalito das amostras são mostrados pela Tabela 5.3 e pela Figura 5.2, pois tratam-se dos picos mais adequados, estes são picos estreitos e possuem pouca interferência de picos vizinhos, em relação aos demais picos..

Tabela 5.3 - Picos de difração de raios-X utilizados para a medida de tamanho de cristalito das amostras obtidas [16]

Identificação do pico	Índice de Miller (<i>hkl</i>)	Ângulo (2θ)
I	(220)	30.09°
II	(511)	56.92°

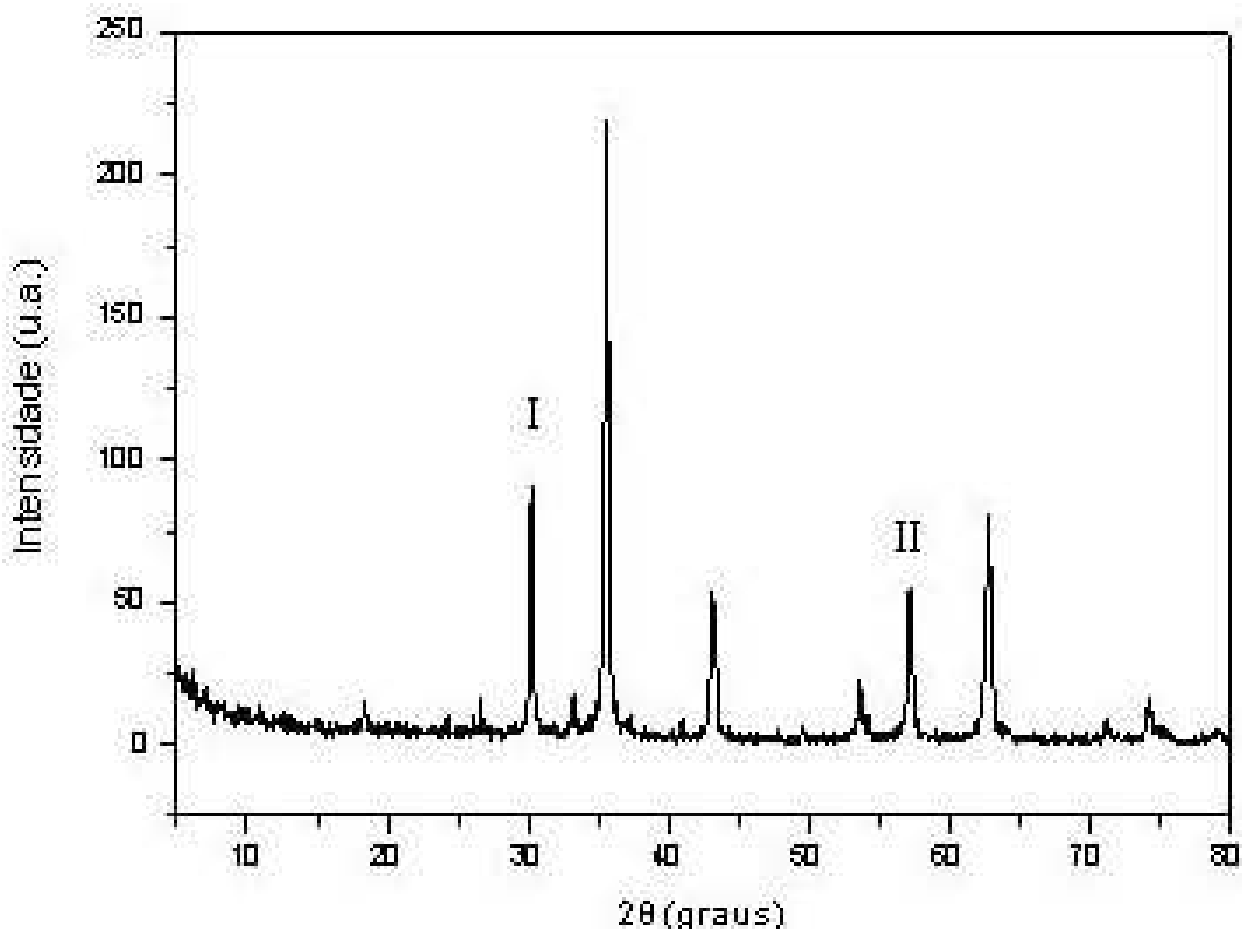


Figura 5.2 – Difratoograma do espinélio MgFe₂O₄ indicando a localização dos picos utilizados para a medida de tamanho de cristalito.

5.2.2.2 Morfologia e Tamanho de Cristalito por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi empregada para analisar a morfologia, assim como o tamanho de partícula e de cristalito. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de transmissão Jeol (modelo JEM 2010). A análise contou com a preparação prévia das amostras sintetizadas a 310 e 1030°C, as quais foram dispersas em solução com álcool isopropílico, sob ultra-som e então depositados sobre uma grade de cobre/grafite.

A avaliação do tamanho de partículas por imagem utilizou o *software Image Tool*, versão 3.0, a partir das micrografias obtidas por

MET. Foram efetuadas cerca de 100 medições, com o intuito de se obter um valor médio de tamanho representativo. A partir das imagens obtidas por MET e do tratamento de dados pelo *software Image Tool*, foram estimados a distribuição de tamanho de cristalito.

5.2.2.3 Área Superficial Específica

O Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1200) foi o equipamento utilizado para o cálculo da área superficial específica a partir de múltiplos pontos de adsorção de nitrogênio – BET (*BRANAUER, EMMETT e TELLER*) – das amostras sintetizadas.

A área superficial total das amostras submetidas a esta análise foi calculada pelo equipamento através do nitrogênio adsorvido (m^2), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P_0). A área superficial foi medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica ($m^2.g^{-1}$).

5.2.2.4 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial

A análise termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) da solução precursora foram realizadas simultaneamente empregando um equipamento Harrop (modelo STA 736). A taxa de aquecimento empregada foi de 5K/min, partindo da temperatura ambiente até atingir 1000°C.

5.2.2.5. Medidas Magnéticas

A caracterização magnética foi realizada utilizando um magnetômetro vibracional (VSM). As medidas de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e coercividade (H_C) foram

obtidas à temperatura ambiente sob um campo magnético externo entre -12 kOe e 12 kOe. A calibração do equipamento ocorreu a partir de uma medida com níquel, de massa conhecida e $M_S = 55,08$ emu/g. A voltagem do sinal obtido foi então comparada à magnetização por unidade de massa das amostras.

5.2.2.6 Espectroscopia Mössbauer

Uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de Rh foi utilizada nas medidas obtidas por espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente sem aplicação de campo magnético externo, e a baixa temperatura (4,2K) sem e com campo aplicado ($H=6\text{T}$), paralelamente à direção da emissão de raios γ . Os espectrômetros foram obtidos à aceleração constante, e a escala de velocidade relativa foi calibrada com ferro metálico (^{57}Fe) em Rh.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Formação da Fase $MgFe_2O_4$

A Figura 6.1 apresenta os difratogramas das amostras como-sintetizadas com diferentes proporções entre moles de combustível e agente oxidantes, conforme foi mostrado na Tabela 5.2. Segundo os difratogramas da Figura 6.1, duas amostras (*B* e *C*) apresentaram cristalinidade relevante, mais acentuada para a amostra *C*, quanto à fase magnesioferrita. Em maior detalhe, a Figura 6.2 compara os difratogramas dos pós obtidos pelas formulações *B* e *C*.

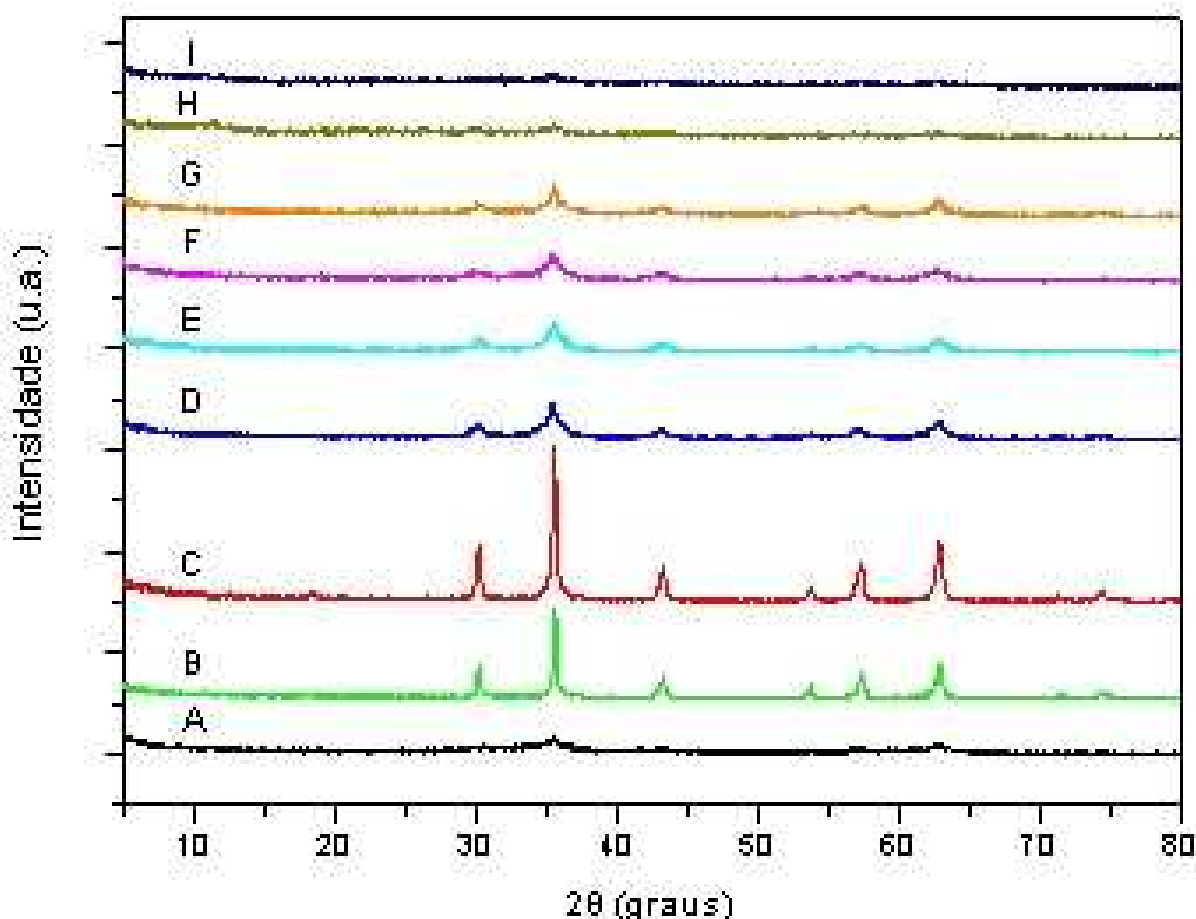


Figura 6.1 - Difratogramas dos pós de $MgFe_2O_4$ como-sintetizadas por SCS a $400^\circ C$. Nomenclatura das formulações, conforme a proporção molar de combustível e nitratos: *D* (-10%); *C* (-30%); *B* (-50%) e *A* (-70%); *E* (estequiométrica); *F* (+10%); *G* (+30%); *H* (+50%); *I* (+70%)

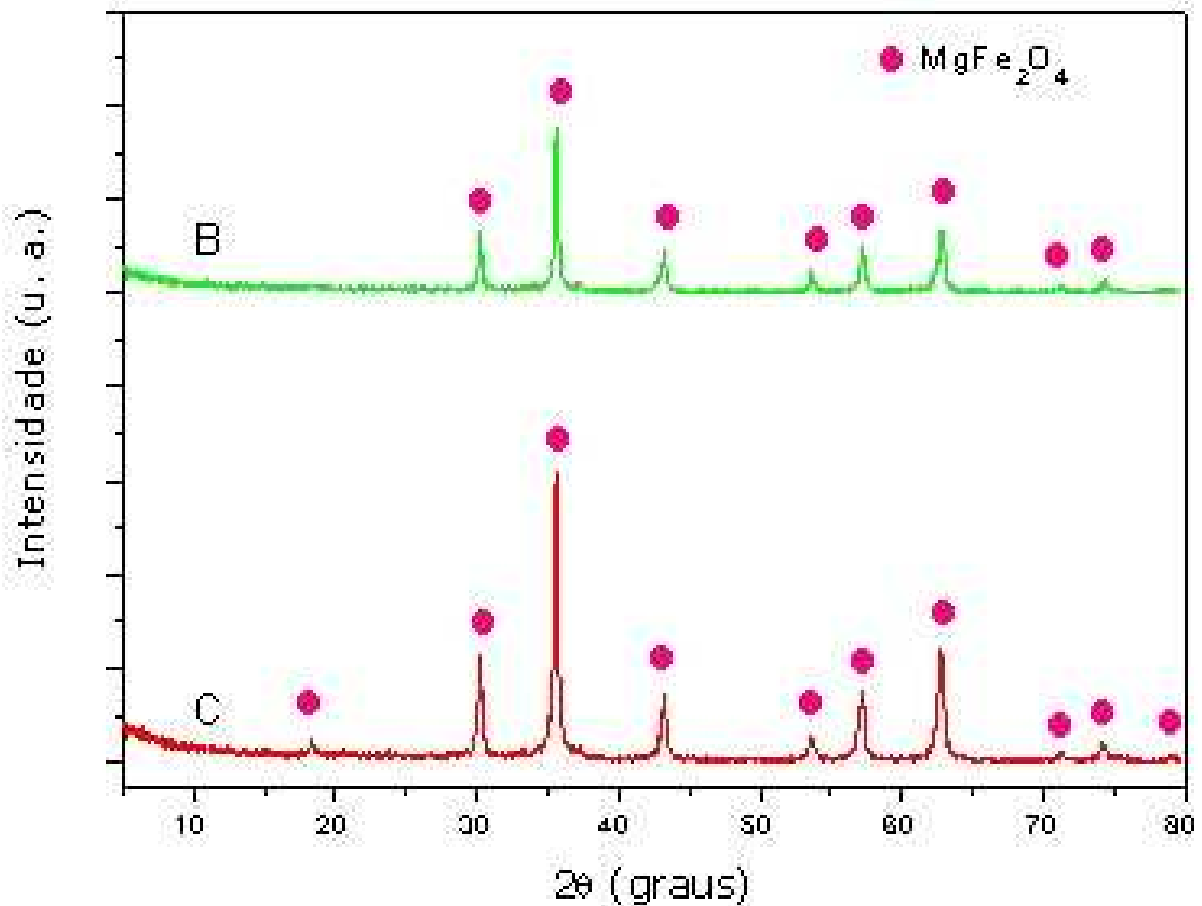


Figura 6.2 – Difratomogramas as amostras *B* e *C* (formulações deficientes em combustível: *C*, -30% e *B*, -50%) quanto à presença da fase do espinélio magnesioferrita.

Com a formulação *C* (-30% deficiente em combustível) foram então investigadas diferentes temperaturas de síntese: 310°C, 400°C, 650°C, 770°C, 910°C e 1030°C. A Figura 6.3 apresenta os difratogramas correspondentes aos pós como-sintetizados. É possível observar a presença da fase cristalina MgFe_2O_4 em todas as temperaturas de síntese investigadas, porém com diferentes graus de cristalinidade. É possível constatar também uma maior orientação dos cristais de magnesioferrita, à medida que a temperatura de síntese (ou seja, da temperatura do forno elétrico tipo mufla, onde eram realizadas as reações de combustão) aumenta, o que tem sido também relatado por outros pesquisadores [6,11,17,74].

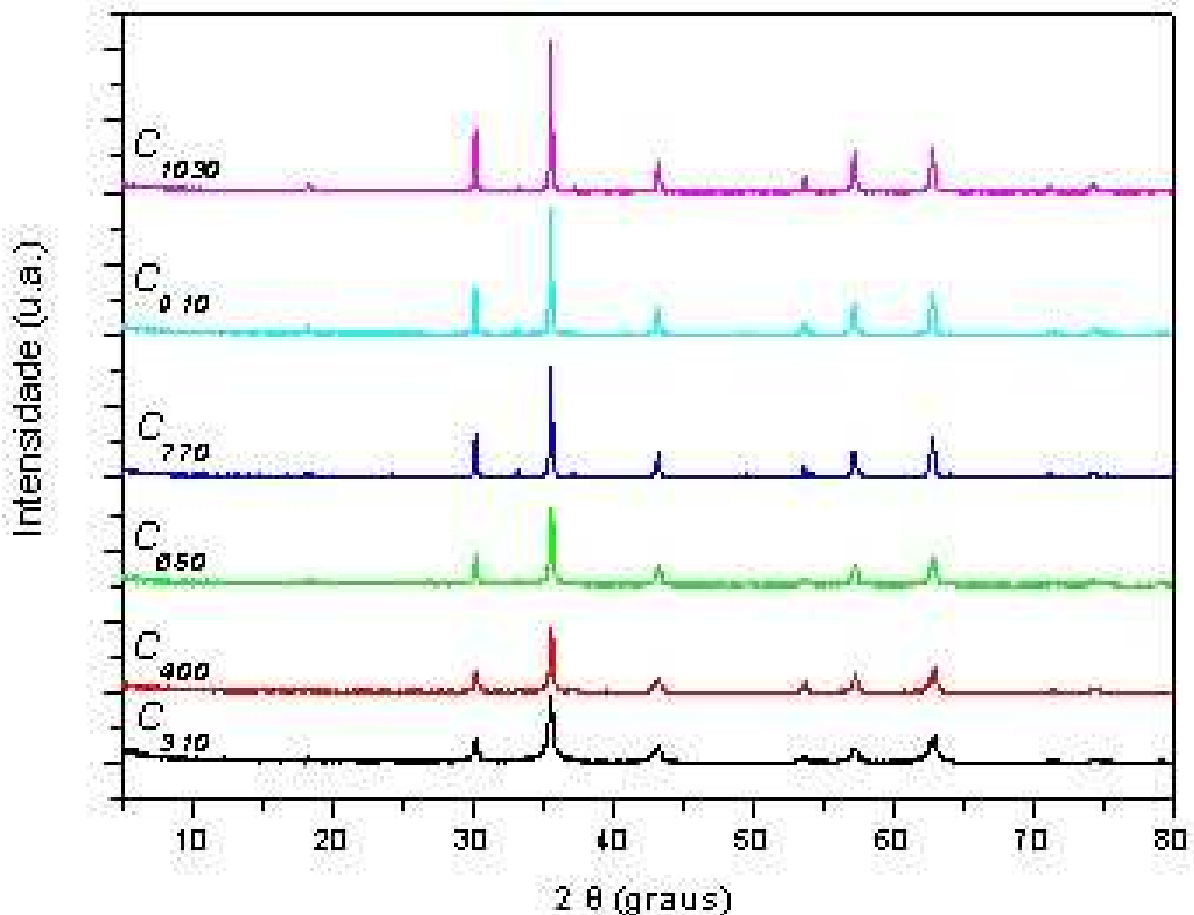


Figura 6.3 – Difratomogramas as amostras de $MgFe_2O_4$ como-sintetizadas com quantidade de combustível fixa (-30%) e sintetizadas em diferentes temperaturas.

A temperatura de início da reação de síntese de $MgFe_2O_4$ por combustão em solução para a formulação C foi avaliada por termografia digital em $117^\circ C$ e pelo termopar tipo K em $121^\circ C$. A temperatura máxima atingiu valores de $370^\circ C$ (termógrafo digital) e $132^\circ C$ (termopar). Esses valores independem da temperatura de síntese.

As medidas das temperaturas de início da reação, obtidas com o termopar tipo K e com o termógrafo digital, apresentam valores similares, porém as medidas de temperatura máxima divergem entre os equipamentos em questão. A discrepância entre os valores finais destes equipamentos pode ser oriunda do fato do termopar ser um instrumento de medida pontual, e neste caso a frente de chama não atingiu um elevado valor no local no qual estava disposto o termopar. No caso do

termógrafo, o campo de medição é panorâmico, e neste caso pode-se conhecer o valor máximo alcançado pela frente de chama.

As medições de temperatura da frente de chama durante a síntese ocorreram com a porta do forno elétrico aberta, e neste caso não foi possível determinar a temperatura exata do ambiente interno do forno onde ocorria a reação. Por este motivo realizou-se uma única medida da temperatura de frente de chama, considerando-se que o aumento ou a diminuição da temperatura do forno somente ocasionaria a precipitação ou retardamento da reação, não afetando relevantemente os valores de temperatura inicial e final da frente de chama pelos equipamentos utilizados.

A Figura 6.4a apresenta a imagem da amostra C obtida com termógrafo digital. O gráfico obtido (Figura 6.4b) a partir da Fig. 6.4a representa pontos escolhidos convenientemente na imagem (Fig. 6.4a) pelas linhas vermelha (L 01) e verde (L 02), conforme a radiação infravermelha emitida pela solução durante a reação, e indica as variações de temperatura sofridas pela amostra durante o trajeto destas linhas.

A natureza auto-sustentável da combustão pode ser esclarecida a partir da combinação de reagentes químicos que contêm fortes oxidantes (nitratos), e o agente redutor, anidrido maleico. Esta mistura precursora, após desidratação térmica, causa decomposição dos nitratos [75], gerando óxidos de nitrogênio (NO_x), de coloração marrom típica. Os gases NO_x reagem com o combustível gerando calor e mais gases. A fase gasosa exotérmica de oxi-redução aumenta imediatamente a temperatura da mistura viscosa intacta, na proximidade da zona de combustão. O processo ocorre rapidamente e se sustenta até toda a zona intacta ser consumida pela frente de combustão [29].

A Tabela 6.1 relaciona-se a cor do pó como-sintetizado com a variação da temperatura de síntese. Os tons marrons mais escuros das amostras submetidas a baixas temperaturas na mufla, são atribuídos à

permanência de resíduo de carbono oriundo do combustível, o qual não sofreu decomposição completa devido à baixa temperatura.

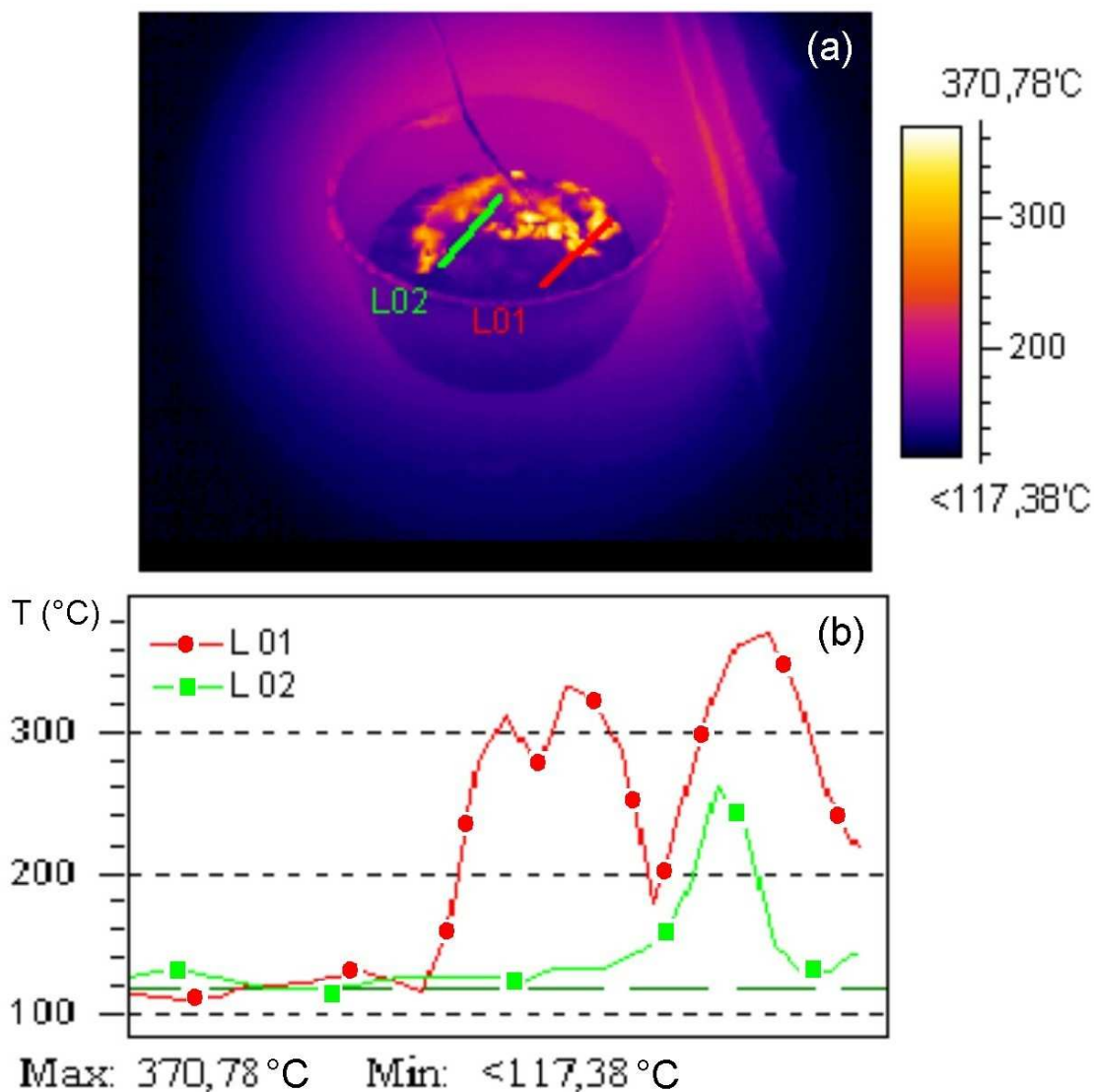








Figura 6.4 – (a) Termografia digital da amostra C durante a reação por combustão e (b) sua representação gráfica da variação da temperatura de chama pelas linhas L 01 e L 02.

O tempo e a temperatura de reação da combustão são dois importantes parâmetros que controlam a formação da fase durante o processo de síntese. Esses parâmetros variam de material para material, e são determinados primordialmente pela formação de fase intrínseca, característico de cada sistema [74].

Tabela 6.1 - Coloração dos pós de magnesioferrita obtidos por síntese por combustão das formulações C, em função da temperatura de síntese.

NOME DA AMOSTRA	TEMPERATURA DA MUFLA (°C)	COR DO PÓ COMO-SINTETIZADO
C_{310}	310	
C_{400}	400	
C_{650}	650	
C_{770}	770	
C_{910}	910	
C_{1030}	1030	

A avaliação dos parâmetros tempo e a temperatura de reação é importante, visto que uma maior temperatura e um maior tempo de reação de combustão favorecem a formação da fase com alta cristalinidade e sem presença de fases secundárias. Por outro lado, ambos parâmetros favorecem o crescimento dos cristalitos e o aumento do estado de aglomeração das partículas do pó. Este último fenômeno desfavorece significativamente a obtenção de uma maior área superficial específica nos pós [85].

Para verificação da temperatura de combustão do espinélio MgFe_2O_4 , também foram realizadas análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) da amostra C enquanto solução precursora (Figura 6.5).

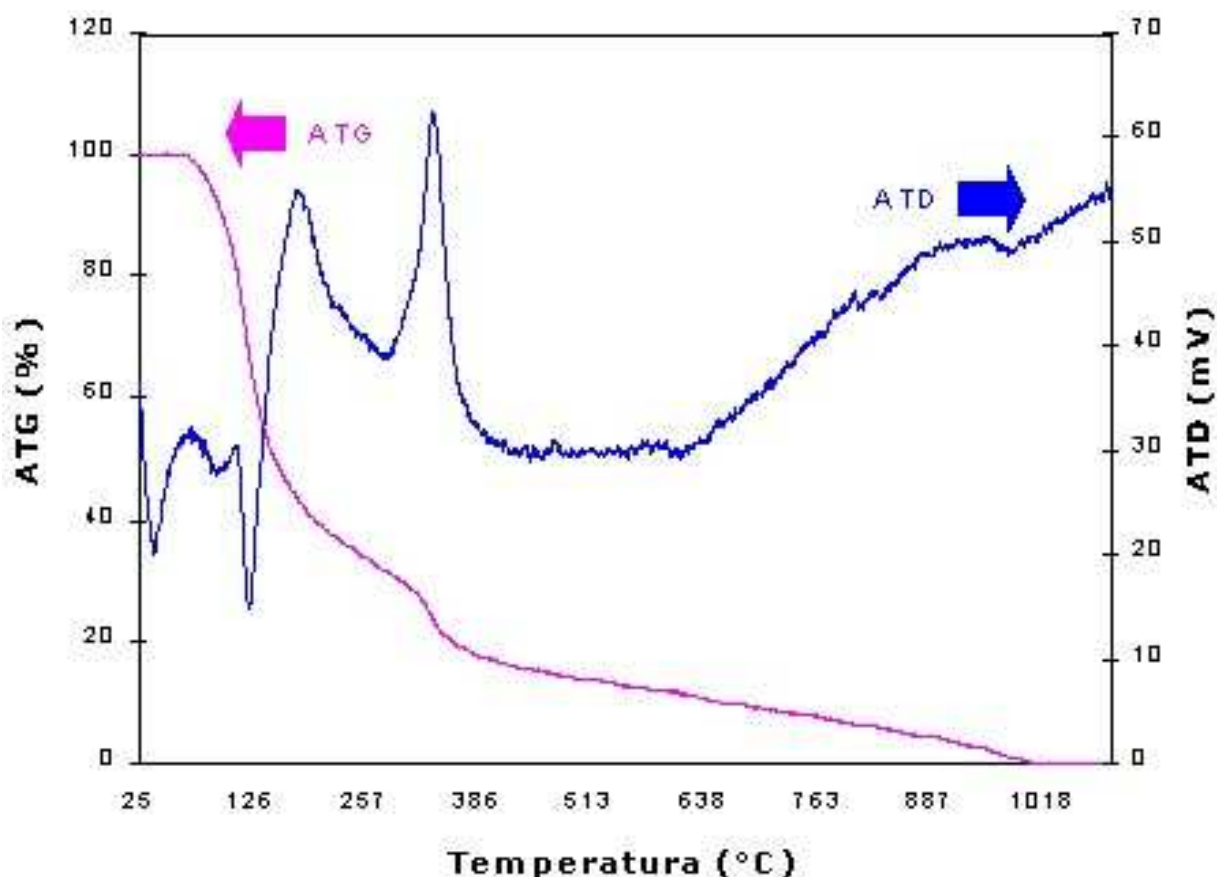
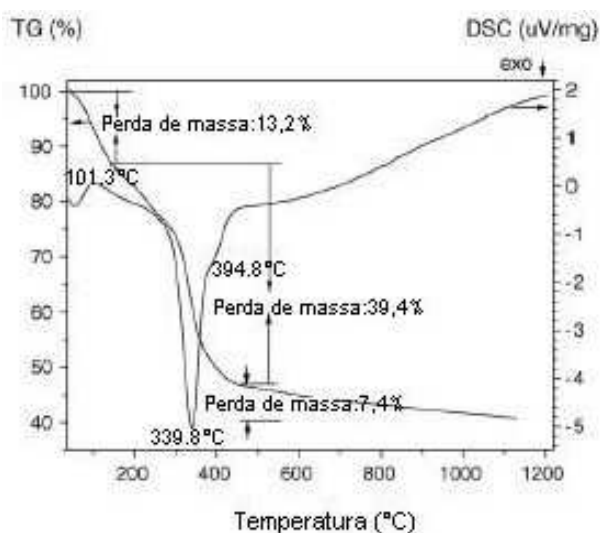


Figura 6.5 - Análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) da solução precursora (formulação C) de magnesioferrita antes da síntese por combustão.

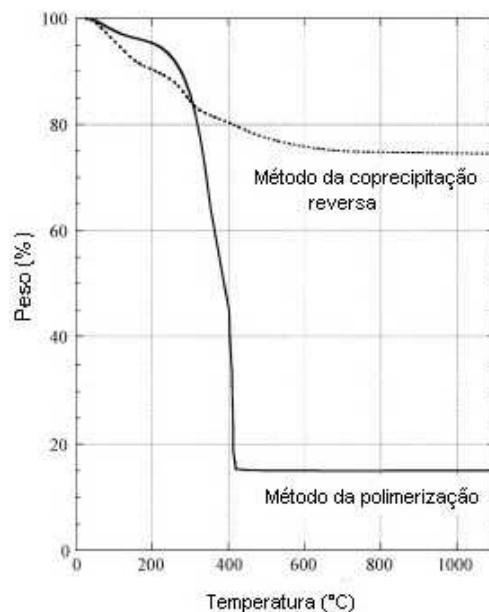
A curva de ATD apresenta duas inflexões iniciais: a 30°C e a 122°C, sugestivas de um comportamento endotérmico, possivelmente, associadas à evaporação de água contida no material. Diferentemente, as inflexões seguintes são típicas de reações exotérmicas: a 185°C (início do evento da reação por combustão); a 335°C (início da formação da fase MgFe_2O_4). A existência de uma banda a partir de 630°C pode ser atribuída

à formação da fase espinélio $MgFe_2O_4$ residual que não se formou após a combustão, e/ou à perda de carbono residual da amostra.

A curva ATG apresenta ainda um declive significativo que se prolonga até $370^\circ C$, correspondendo a cerca de 82% de perda de massa, o que corroboraria as suposições atribuídas à curva ATD. Huang [6] obteve a partir de curvas ATG/DSC (Figura 6.6a) a temperatura de $339,8^\circ C$ necessária para a formação da fase $MgFe_2O_4$ de pós como-sintetizados por sol-gel/combustão utilizando, entretanto, ácido cítrico como agente complexante no método de síntese empregado. Por conseguinte, a fase espinélio requerida somente foi atingida após tratamento térmico a $900^\circ C$ por 2h. Aono *et al.* [19], empregando os métodos de polimerização e co-precipitação, obtiveram a partir de curvas de ATG (Figura 6.6b), valores de $400^\circ C$ e $700^\circ C$ como sugestivos da ocorrência da decomposição dos materiais orgânicos presentes nas amostras de seus pós também como-sintetizados.



(a)



(b)

Figura 6.6 - Análise térmica de pós do espinélio $MgFe_2O_4$, como-sintetizados (a) obtido por Huang [6] (b) obtida por Aono *et al.* [19].

6.2 Tamanho de Cristalito, Morfologia e Área Superficial Específica

6.2.1 Tamanho de Cristalito

Os tamanhos de cristalitos (D) e as deformações de rede (e) foram calculados após um *fitting* pelo método *single-line* por difração de raios X. A partir dos dados obtidos pelo ajuste matemático, foi possível construir um gráfico com os valores de tamanho de cristalito e deformação de rede em função das diferentes temperaturas de sínteses investigadas para a formulação C (Figura 6.7).

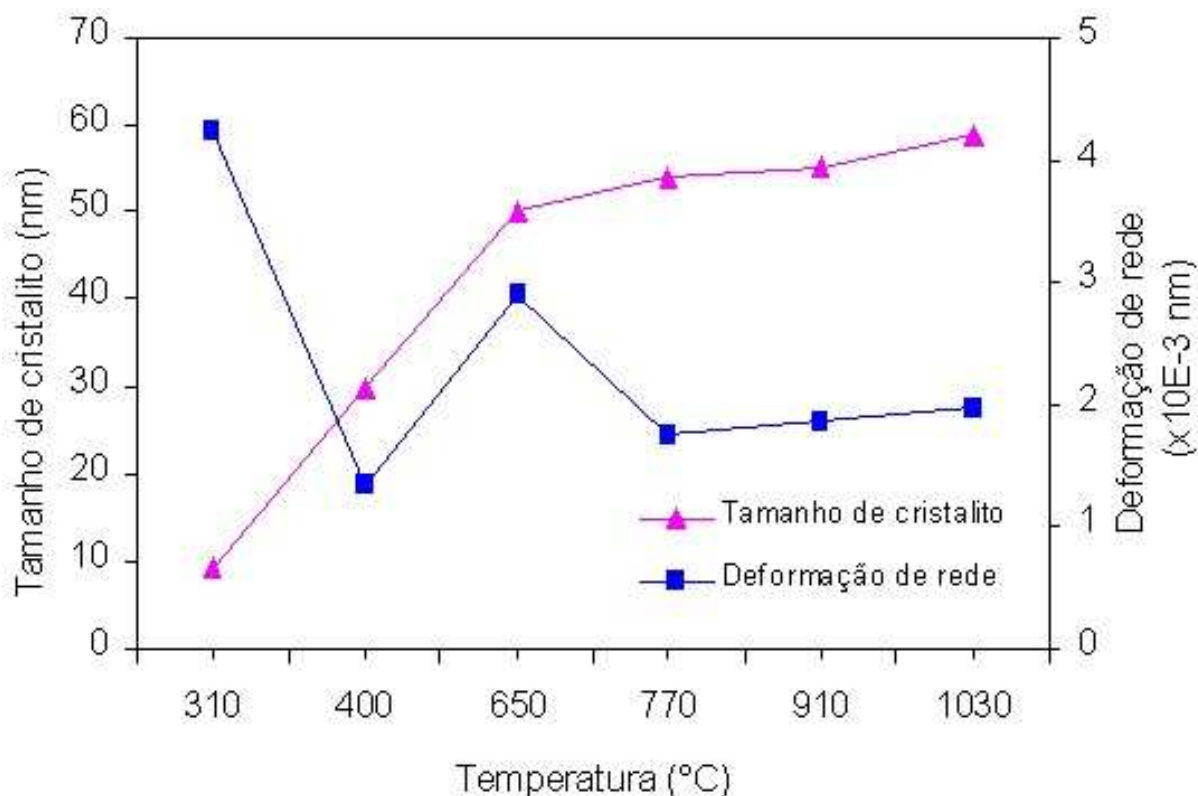


Figura 6.7 - Tamanho de cristalito e deformação de rede, calculados para os pós de magnesioferrita em função das diferentes temperaturas de síntese a partir da formulação C.

Os pós do espinélio $MgFe_2O_4$ investigados apresentaram estrutura nanométrica, em média 42,8 nm, situados entre 9 e 59 nm

aproximadamente. Os valores individuais são apresentados na Tabela 6.2. Imprecisões relacionadas a esses valores são de difícil quantificação com a técnica de DRX empregada.

Tabela 6.2 – Relação entre temperatura de síntese e tamanho de cristalito das amostras 30% deficientes em combustível em relação à composição estequiométrica.

Temperatura de síntetização (°C)	Tamanho de cristalito (nm)	Deformação de rede (nm)
310	9	$4,240 \times 10^{-3}$
400	30	$1,335 \times 10^{-3}$
650	50	$2,900 \times 10^{-3}$
770	54	$1,745 \times 10^{-3}$
910	55	$1,845 \times 10^{-3}$
1030	59	$1,955 \times 10^{-3}$

O tamanho de cristalito cresce com o aumento da temperatura de síntese. Este aumento pode ser atribuído ao aumento na temperatura de chama, que assistiria em energia o crescimento dos cristais. O menor valor de tamanho de cristalito (9 nm) foi obtido a temperatura de 310°C, enquanto o maior valor de tamanho de cristalito (59 nm) foi obtido para a maior temperatura investigada (1030°C). Estes resultados indicam a forte dependência do tamanho de cristalito com a temperatura de síntese.

A deformação de rede cristalina calculada para os pós investigados de espinélio $MgFe_2O_4$ revelou um baixo índice de distorção de rede (média de $2,336 \times 10^{-3}$) para os seis picos analisados. Isso inicialmente sugere uma relação direta entre a temperatura de síntese e a deformação de rede, entretanto a amostra sintetizada a 400°C apresenta um comportamento divergente dos demais. Em princípio, não há uma

explicação para tal comportamento. Esse nível de distorção é desconsiderado no cálculo do tamanho de cristalito.

6.2.2 Morfologia

A morfologia dos aglomerados das amostras da formulação C sintetizadas a 400°C (Figuras 6.8) e 1030°C (Figuras 6.9) foram obtidas por MEV. As amostras apresentam poros de formatos irregulares, de diferentes tamanhos e superfície disforme. Pelas micrografias das amostras, pode-se estimar os aglomerados com tamanhos entre 1µm e >15µm de diâmetro, sendo esses valores dependentes do grau de cominuição impingido aos produtos como-sintetizados. A formação destes grandes sistemas aglomerados é típico de partículas nanoestruturadas, devido às intensas as forças de atração de van der Waals entre partículas [46].

As Figuras 6.10 e 6.11 apresentam micrografias obtidas por MET da amostra C sintetizada a 310°C. A partir dessas micrografias, foi possível fazer uma estimativa do tamanho de cristalito. Os resultados são apresentados na forma de histogramas na Figura 6.12. O valor obtido foi 11,24 nm, próximo, portanto aos 9 nm calculados pela técnica de difração de raios X.

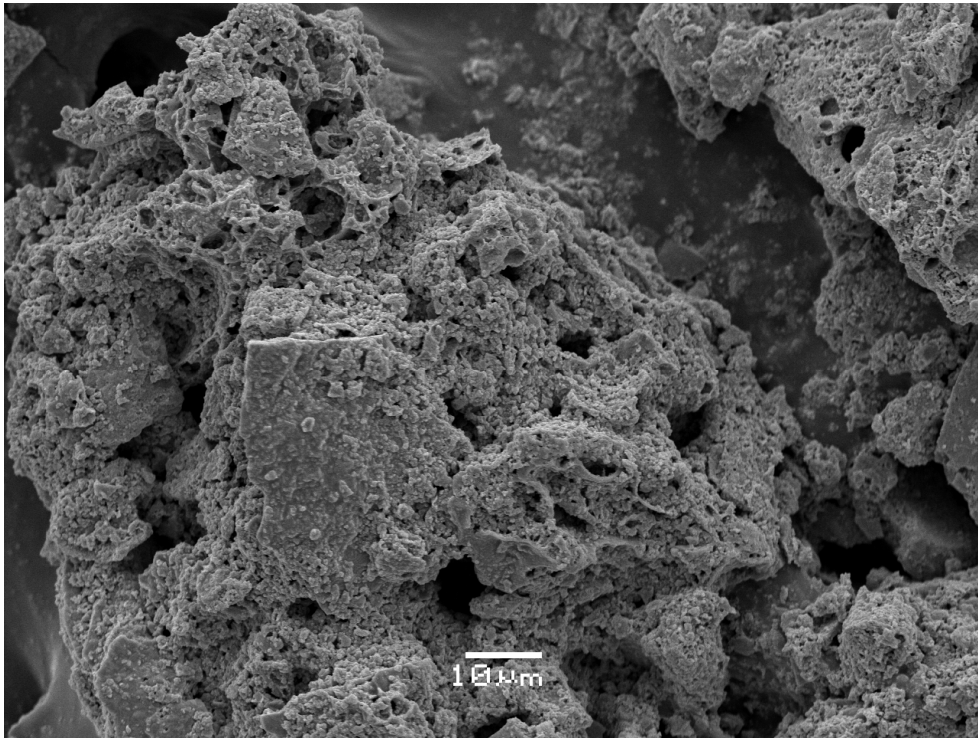


Figura 6.8 - Micrografias de MEV (1.000 x) do produto da reação de SCS da formulação C sintetizada a 400°C.

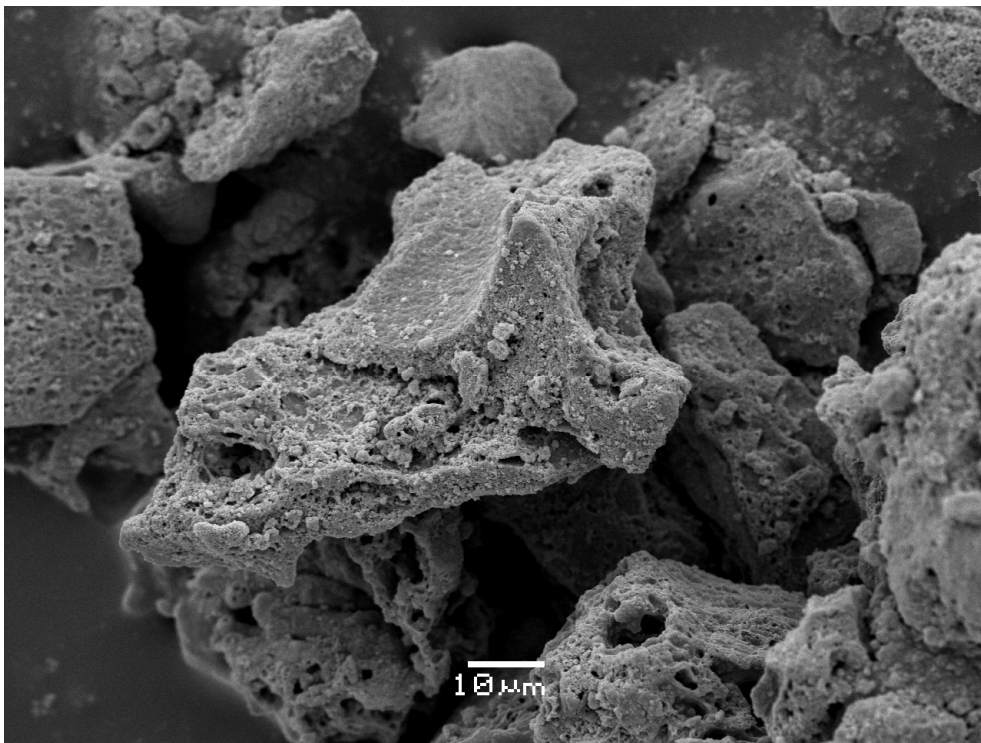


Figura 6.9 - Micrografias de MEV (1.000 x) do produto da reação de SCS da formulação C sintetizada a 1030°C.

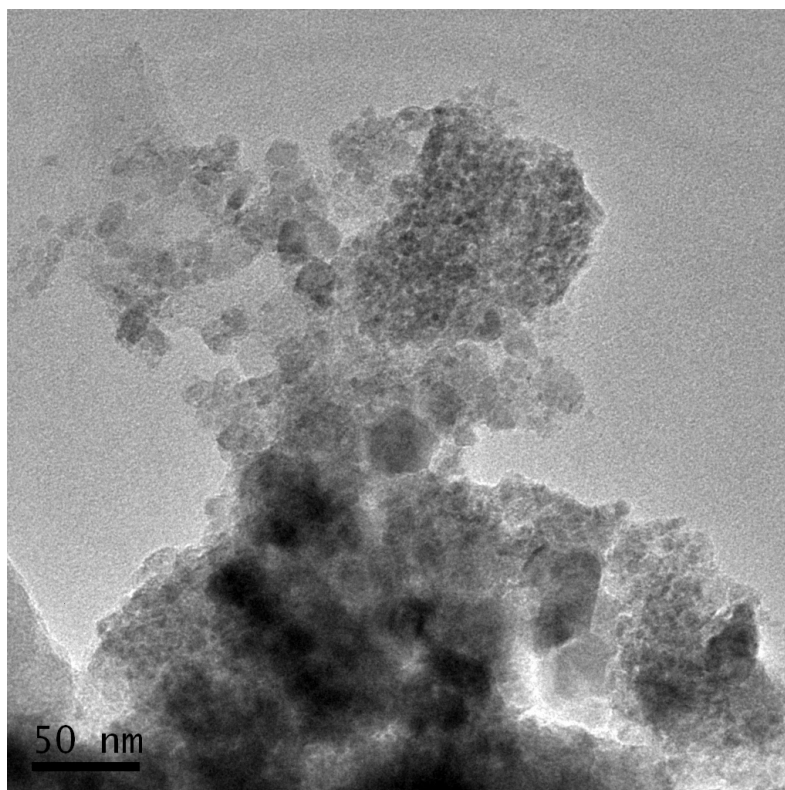


Figura 6.10 - Micrografia por MET do produto da reação de SCS da formulação C sintetizada a 310°C (40.000 x).

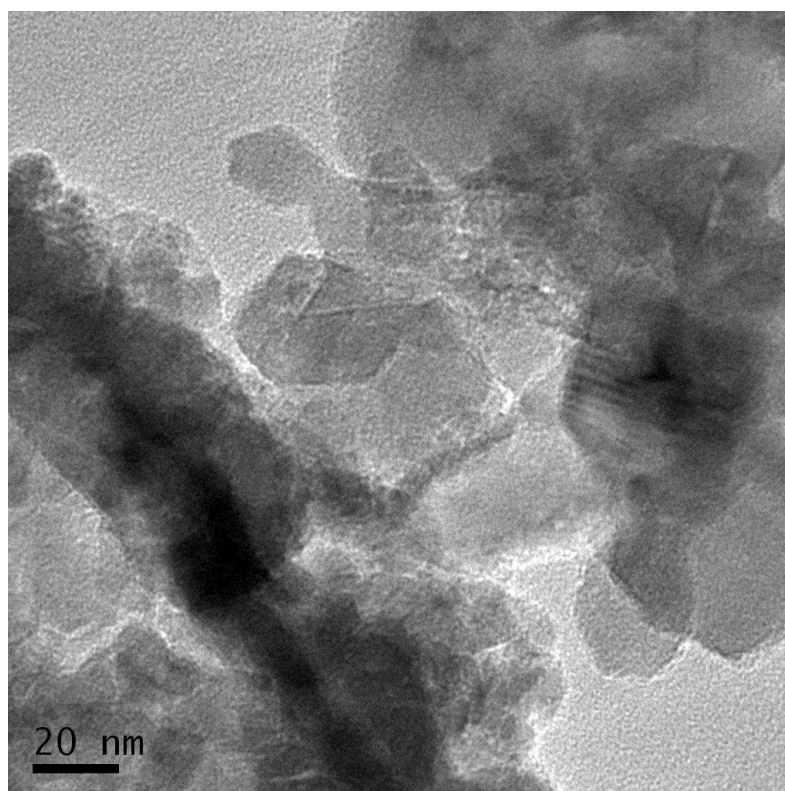


Figura 6.11 - Micrografia por MET do produto da reação de SCS da formulação C sintetizada a 310°C (100.000 x).

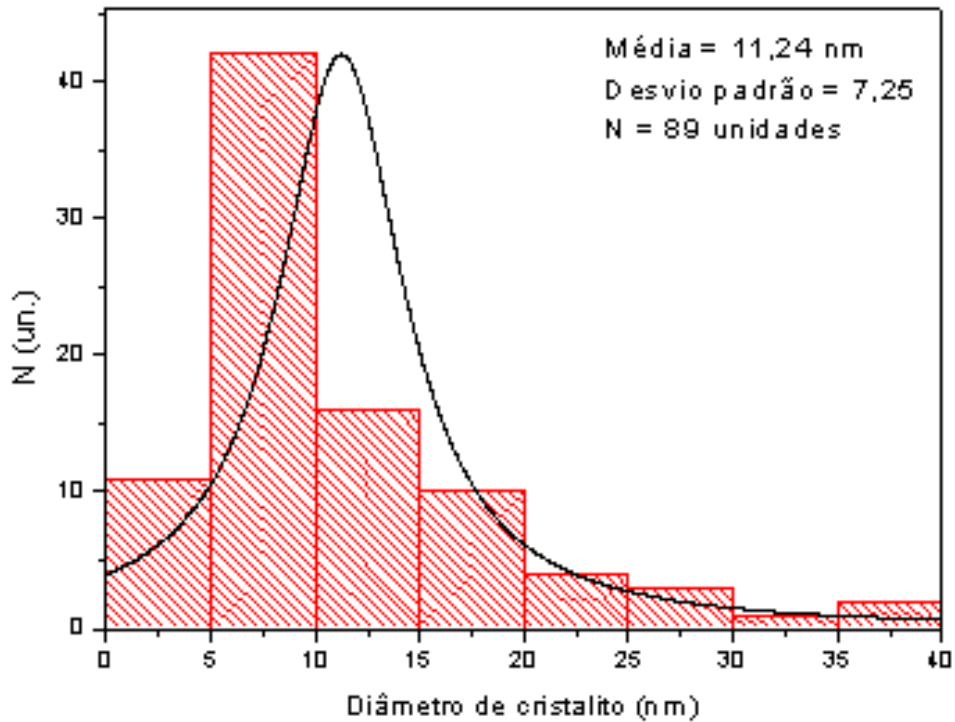


Figura 6.12 - Histograma da distribuição de tamanho do diâmetro dos cristalitos medidos a partir das micrografias de MET do produto da SCS da formulação C, com temperatura de síntese de 310°C.

Da mesma forma, as Figuras 6.13 e 6.14 apresentam micrografias obtidas por MET da amostra C sintetizada a 1030°C. A partir dessas micrografias, foi possível fazer uma estimativa do tamanho de cristalito. Os resultados são apresentados na forma de histogramas na Figura 6.15. O valor obtido foi 57,1 nm, próximo, portanto aos 59 nm calculados pela técnica de difração de raios-X.

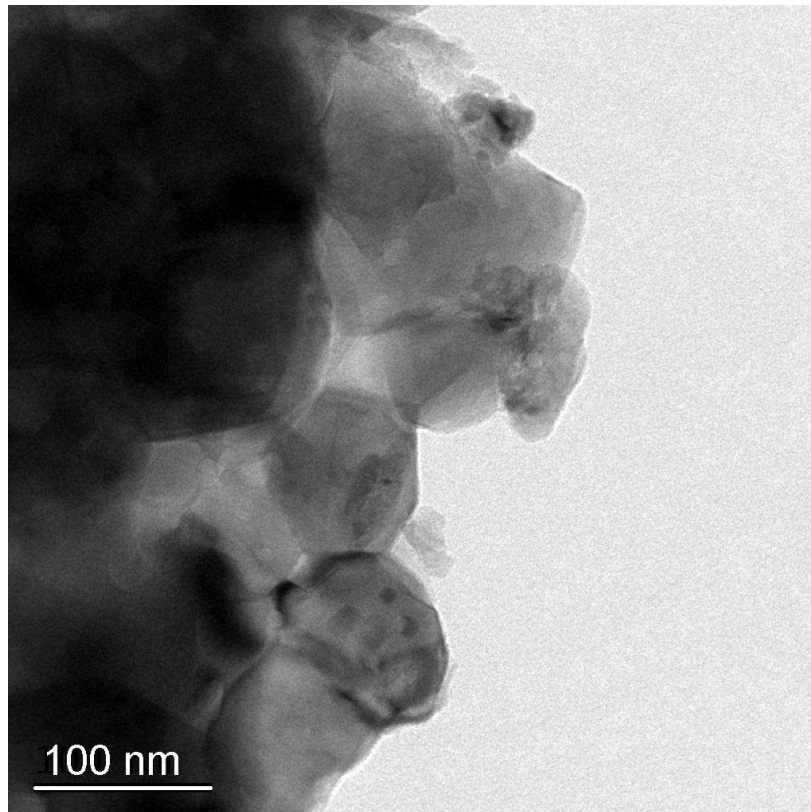


Figura 6.13 - Micrografia por MET do produto da reação de SCS da formulação C sintetizada a 1030°C (50.000x).

O fenômeno fundamental de agregação entre nanocristais, observado nas micrografias obtidas por MET da amostra sintetizada a 1030°C, pode ser atribuído ao crescimento por coalescimento dos núcleos, resultando em partículas que tendem a se agregar, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio [22]. Outros autores [70,86] explicam que as características do pó quanto ao tamanho de cristalito, e a natureza de aglomeração, são primeiramente governadas pela entalpia ou temperatura de chama durante a combustão, e isto depende da natureza do combustível e da razão combustível/oxidante (ver Modelamento Termodinâmico no Apêndice deste trabalho).

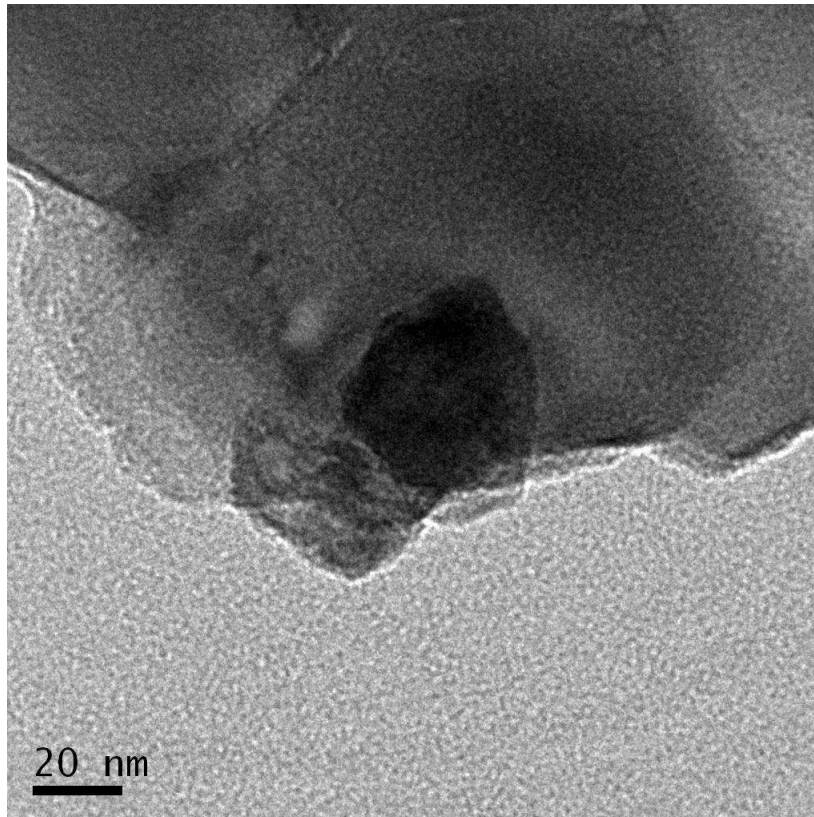


Figura 6.14 - Micrografia por MET do produto da reação de SCS da formulação C sintetizada a 1030°C (100.000 x).

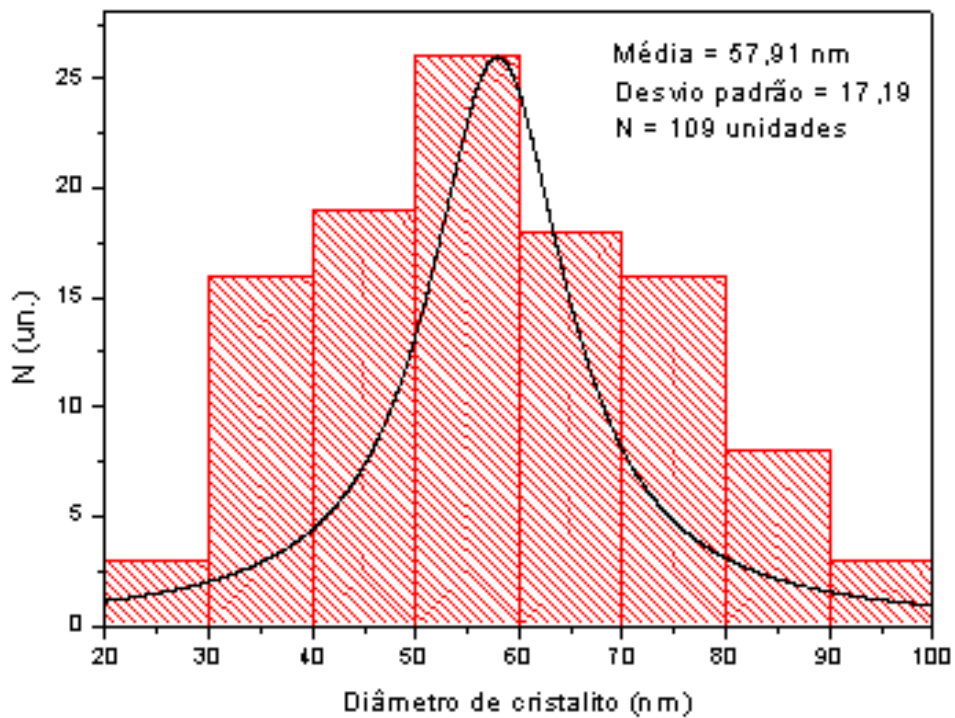


Figura 6.15 - Histograma da distribuição de tamanho do diâmetro dos cristalitos medidos a partir das micrografias de MET do produto da SCS da formulação C, com temperatura de síntese de 1030°C.

6.2.3 Área Superficial Específica

A Tabela 6.3 e a Figura 6.16 apresentam a variação da área superficial específica em função da temperatura de síntese da amostra C. Pode-se inferir, a partir dos resultados obtidos, que o aumento da temperatura de síntese promove uma significativa redução na área superficial específica. De fato, o maior valor de área superficial específica encontrado foi de $51,54 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, e o menor valor foi de $4,16 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, correspondentes à menor e maior temperatura de síntese, respectivamente.

Tabela 6.3 – Comportamento da área superficial em relação à variação da temperatura de uma amostra com proporção molar de combustível deficiente em 30%.

Nome da amostra	Temperatura de síntese ($^{\circ}\text{C}$)^a	Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)^b
C ₃₁₀	310	51,54
C ₄₀₀	400	29,94
C ₆₅₀	650	23,73
C ₇₇₀	770	9,34
C ₉₁₀	910	7,49
C ₁₀₃₀	1030	4,16

^a Temperatura da mufla; ^b Erro instrumental da medida $\sim 0,2\%$

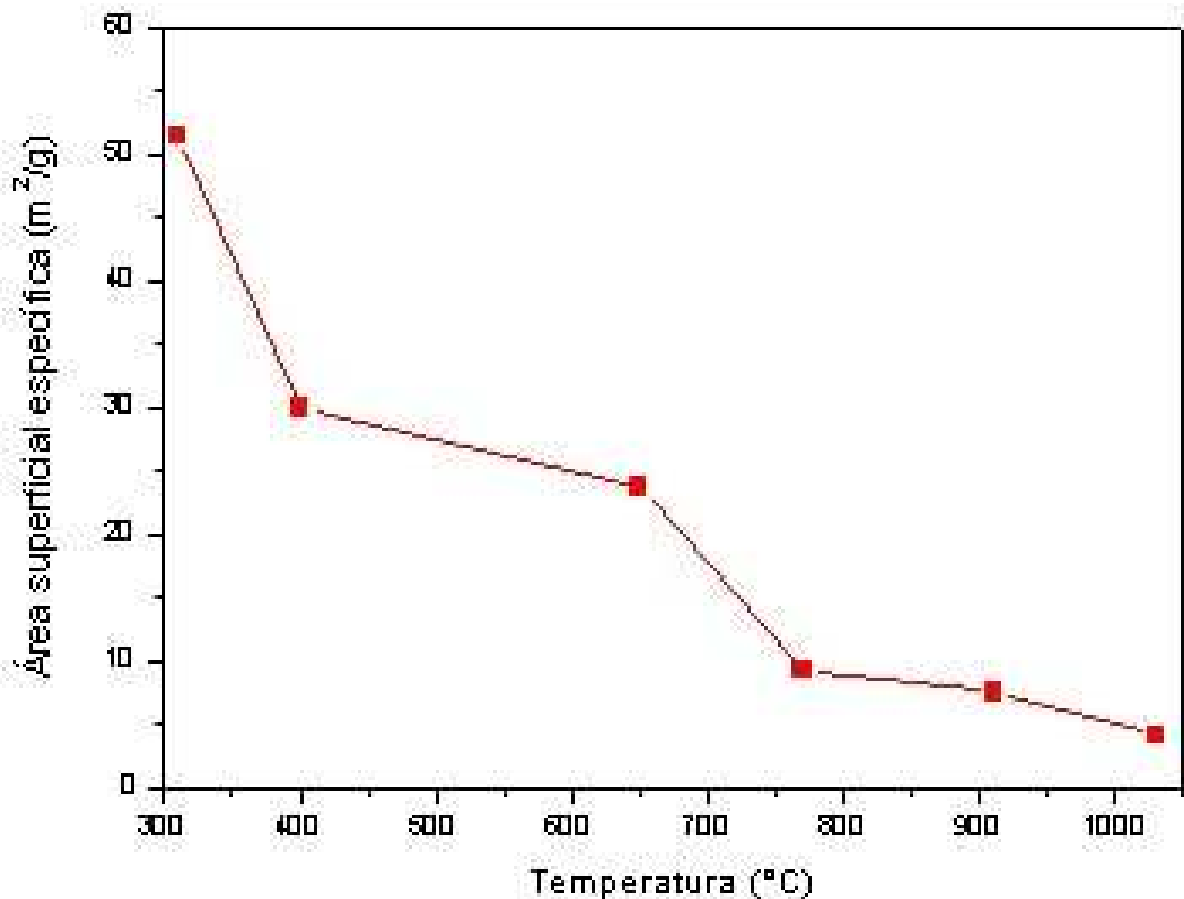


Figura 6.16 – Variação da área superficial específica em função da temperatura de síntese para a amostra C.

Uma reação deficiente em combustível resulta em uma baixa entalpia da reação. Isso concorre para uma menor liberação de energia. Outro aspecto é a evolução de gases associada que propicia uma estrutura mais porosa.

6.3 Comportamento Magnético

A Figura 6.17a apresenta as medidas de magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e campo coercitivo (H_C), obtidas a partir da determinação de curvas de histereses à temperatura ambiente dos produtos da síntese por combustão da solução de formulação C. Os valores encontrados para M_S foram aproximadamente

22, 24 e 31 emu/g; 84, 98 e 69 Oe para H_C e 5, 7, 11 emu/g para M_R , referente às amostras C_{310} , C_{650} e C_{1030} , respectivamente. Os valores do campo coercitivo são mostrados no detalhe da Figura 6.17b. Estes valores sugerem que a magnesioferrita sintetizada apresenta características de um material ferromagnético macio.

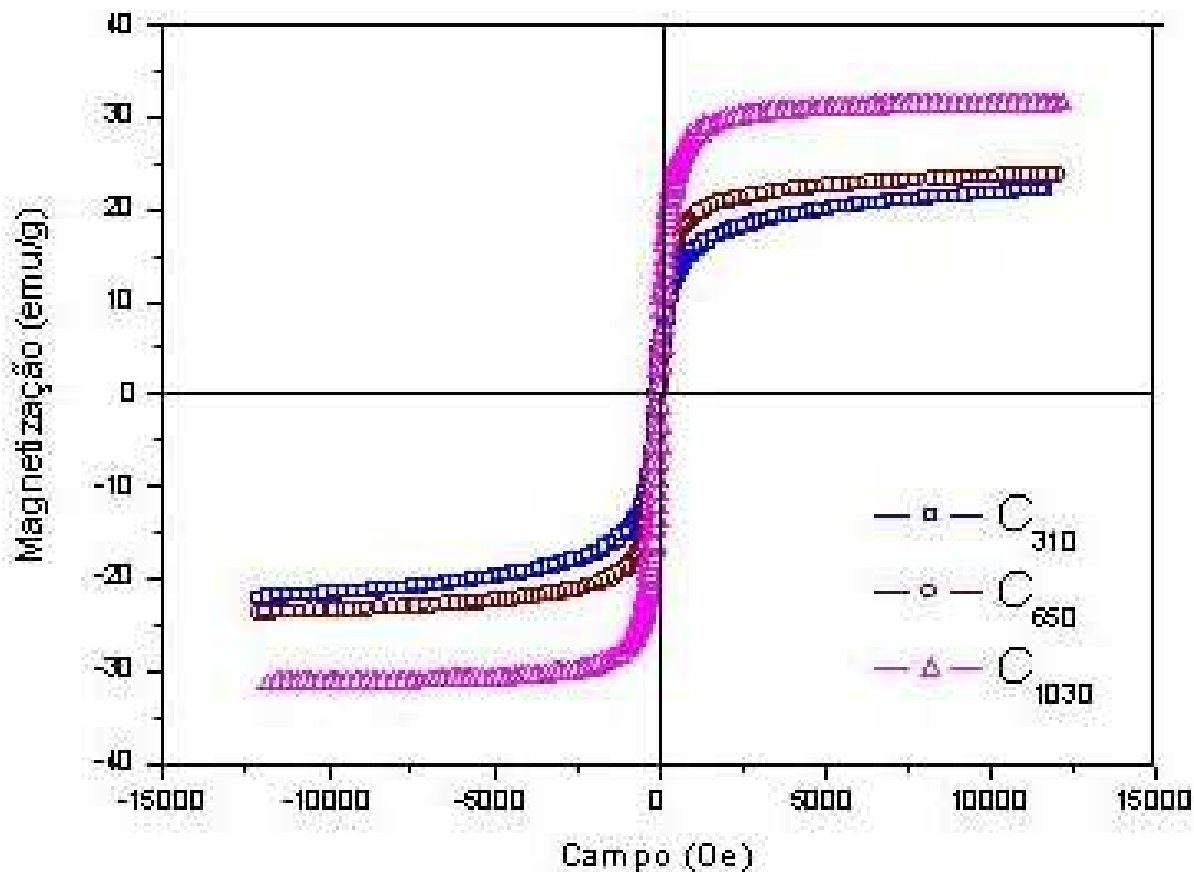


Figura 6.17a – Curvas de histerese das amostras de magnesioferrita sintetizada a 310°C, 650°C e 1030°C.

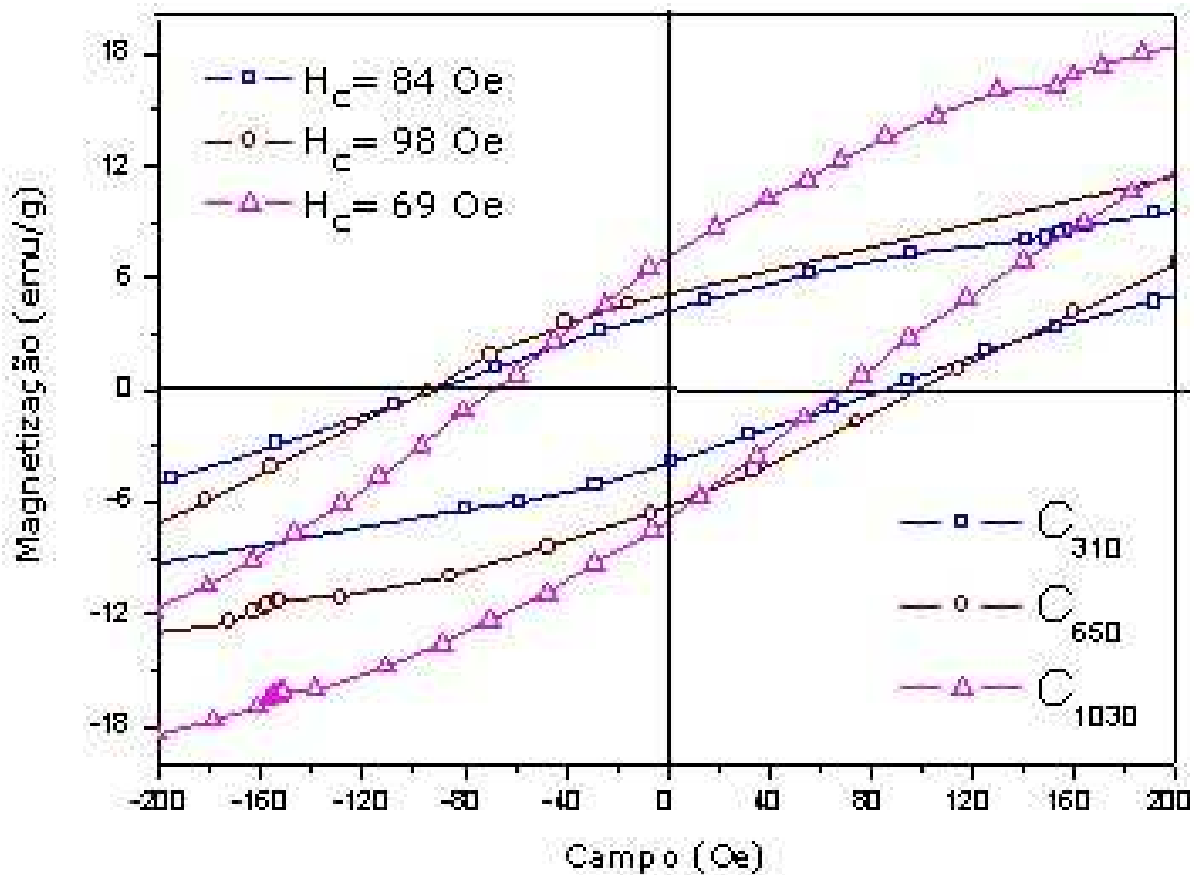


Figura 6.17b – Detalhe ampliado da Figura 6.17a mostrando os valores do campo coercivo das amostras de magnesioferrita obtidas com temperaturas de síntese de 310°C, 650°C e 1030°C.

Huang *et al.* [6] obtiveram resultados similares: um valor de M_S de 30,6 emu/g para uma amostra de $MgFe_2O_4$ obtida via sol-gel/combustão, após tratamento térmico a 900°C subsequente à síntese. Entretanto, a amostra apresentou tamanho de cristalito de 78,8 nm. Deng *et al.* [87] obtiveram maiores valores para M_S e H_C (41,7 emu/g e 121 Oe, respectivamente), e partículas de magnesioferrita com forma esféricas e superfície uniforme, sintetizadas por co-precipitação, porém, com diâmetro entre 300 e 800 nm.

Nanopartículas de ferritas (<10 nm) podem apresentar o superparamagnetismo à temperatura ambiente [87], entretanto, os valores encontrados neste trabalho para tamanho de cristalito e grandezas magnéticas das amostras, sugerem que estas excederam o tamanho

crítico de partícula para que houvesse a existência predominante de mono-domínios magnéticos. Entretanto, segundo Pradeep *et al.* [88], baixos valores encontrados para M_S podem ser atribuídos a menores tamanhos de partícula. Chen *et al.* [7] obtiveram um comportamento superparamagnético, a temperatura ambiente, para nanopartículas de magnetoferrita com 11 nm, sintetizadas via co-precipitação.

De acordo com esses resultados, é possível perceber a dependência entre a temperatura de síntese e M_S . O aumento de M_S , juntamente com o aumento da temperatura de síntese, sugere a dependência desta propriedade magnética com o aumento do tamanho de partícula [88]. A amostra C_{1030} , que apresenta maior tamanho de partícula, apresentou maior momento magnético, sendo, portanto a amostra mais susceptível à magnetização comparada às demais amostras analisadas. Possivelmente, este fato está associado ao tamanho de cristalito e à razão superfície/volume.

Segundo Kasapoğlu *et al.* [89] é mais difícil ordenar os momentos magnéticos de um material quanto menor for o tamanho de cristalito deste e quanto maior for a razão superfície/volume, pois a energia associada aos *spins* da superfície tende a se opor a uma saturação de magnetização. A diferença entre os valores encontrados para M_S nas amostras deste trabalho também podem ser atribuídas à distribuição de cátions na estrutura [88], o que teria associação com temperatura do sistema.

Os resultados obtidos para H_C não apresentam relação direta com a temperatura e/ou tamanho de cristalito. Em conformidade, a variação observada no H_C não é uma propriedade preponderantemente dependente do tamanho de partícula. O comportamento do campo coercitivo tem sido relacionado à microestrutura, ao tamanho de grão e de partícula, à indução magnética residual e a outros fatores complexos [58]. A H_C de um material magnético é geralmente uma medida da sua anisotropia magnetocristalina [30].

Neste trabalho, os baixos valores relativos de H_C e os típicos valores de M_S encontrados para as amostras sintetizadas a 310, 650 e 1030°C, possivelmente, estão associadas à existência de multidomínios magnéticos associados a uma partícula.

A Figura 6.18 mostra a variação da magnetização (M_R/M_S) em função da temperatura de síntese da formulação C. O gráfico obtido indica que a magnetização da amostra aumenta com a temperatura. Em estruturas cristalinas cúbicas de espinélios ferrimagnéticos, a ordem magnética é principalmente devida a uma troca de interação entre os íons metálicos nos sítios (A) e [B].

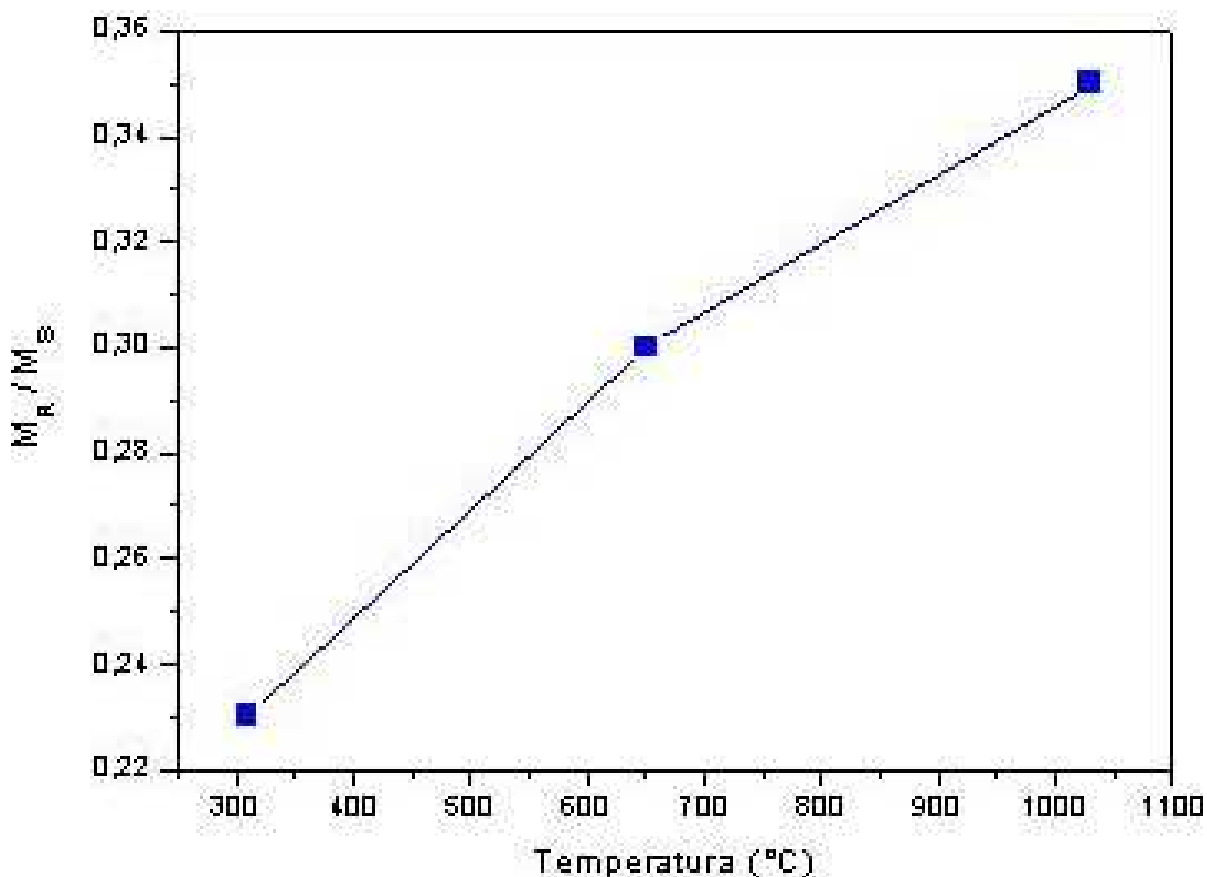


Figura 6.18 - Variação da magnetização (M_R/M_S) com a temperatura de síntese por combustão da formulação C.

Pode-se observar que as formas das curvas de histereses obtidas são basicamente semelhantes, somente diferem nos valores de M_S e H_C . Estas curvas são típicas de um material ferromagnético macio, com altos valores de M_S e baixos valores para H_C [34,35].

Os valores apresentados na Tabela 6.4 sugerem uma dependência entre a temperatura de síntese (T), o tamanho de cristalito (D), a coercividade (H_C) e a magnetização de saturação (M_S) nas $MgFe_2O_4$ obtidas.

Tabela 6.4 – Valores de tamanho de cristalito, coercividade (H_C) e magnetização de saturação (M_S) das amostras de $MgFe_2O_4$ submetidas à análise magnética.

Amostra	T (°C)	D (nm)	H_C (Oe)	M_S (emu/g)	M_R (emu/g)	M_R/M_S
C_{310}	310	9	84	22	5	0,23
C_{650}	650	50	98	24	7	0,30
C_{1030}	1030	59	69	31	11	0,35

A estrutura parcialmente inversa do espinélio $MgFe_2O_4$ o torna um interessante material ferrimagnético, uma vez que os íons Mg^{2+} são antiferimagnéticos. A distribuição de íons Mg^{2+} na estrutura é um mecanismo que depende da temperatura [87]. Este fenômeno indica que algumas propriedades magnéticas, tal como magnetização de saturação e temperatura de transição sejam variáveis frente às condições de tratamentos térmicos [15].

Alterações nas propriedades magnéticas, ou seja, M_S , H_C e M_R são devidas a fatores como propriedades da superfície, comportamento dos *spins* na superfície, dificuldade de saturação magnética, dimensão das partículas, distribuição dos íons em seus sítios, presença de água adsorvida, etc. Todos estes fatores podem reduzir as propriedades magnéticas de nanopartículas. A temperatura, como já mencionado, tem

forte influência sobre a distribuição de íons na estrutura e a capacidade de magnetização do material [30].

6.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para as amostras C_{310} , C_{650} e C_{1030} estão dispostos nos gráficos da Figura 6.19 com as respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (B_{HF}).

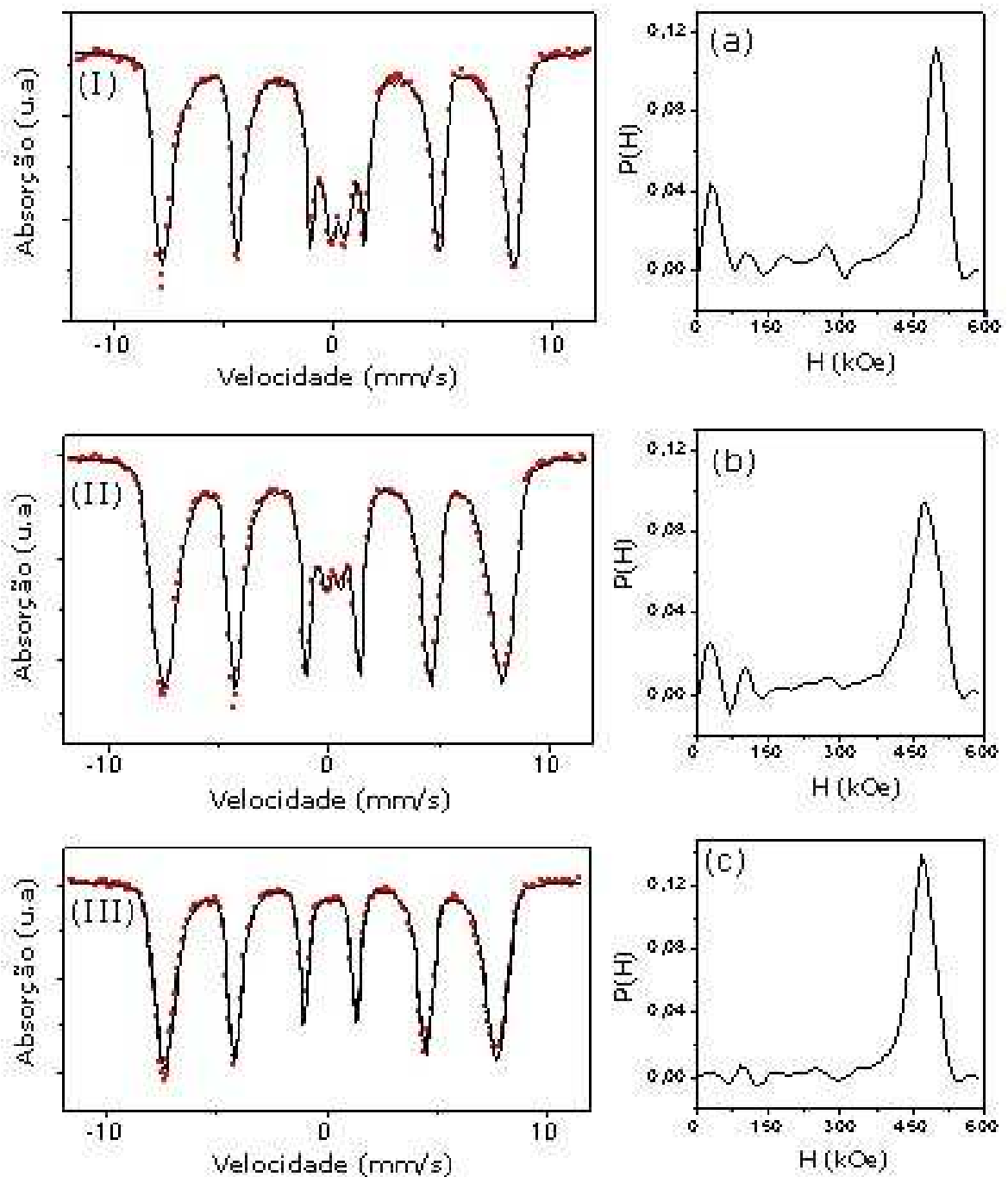


Figura 6.19 – Espectros Mössbauer de MgFe_2O_4 sintetizadas em temperaturas de 310°C , 650°C e 1030°C ; e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos com interações quadrupolares.

Como pode ser observado na Figura 6.19, o espectro correspondente às amostras sintetizadas a 310°C e 650°C sugere o aparecimento de um dubleto na parte central desses espectros. Entretanto, a amostra sintetizada a mais alta temperatura (1030°C)

reproduz um espectro com sexteto característico. O aparecimento de dubletos neste contexto pode ser entendido como uma tentativa de um comportamento superparamagnético [63], pois a temperaturas mais baixas, principalmente no caso da amostra C₃₁₀, o tamanho de cristalito é menor, da ordem de 10 nm.

Chen *et al.* [7] obtiveram dubletos devido a interações elétricas, sugestivo de superparamagnetismo em suas amostras analisadas à temperatura ambiente, com tamanho de cristalito de 6 e 12 nm. Outra hipótese sugere a presença relevante de íons Mg²⁺ em alguns sítios. Com efeito, observa-se uma contribuição no B_{HF} , próximo ao valor de 30 kOe (Figura 6.19), provavelmente devida à presença de magnésio na estrutura, porém o aumento da temperatura de síntese diminui essa contribuição. Este comportamento poderia ser explicado pela presença de Mg²⁺ relevante nos sítios (A).

As contribuições magnéticas hiperfinas (B_{HF}) oriundas de uma interação quadrupolar, observáveis nos gráficos da Figura 6.19 em campo próximo a 37 kOe, corresponderiam a uma fase não magnética, ou não ordenada a temperatura ambiente, possivelmente oriunda dos íons Mg²⁺. Outra ocorre próximo a 500 kOe, e corresponde a uma fase magnética bem definida, possivelmente proveniente de íons Fe³⁺ [7,90].

A sutil mudança na distribuição de B_{HF} que ocorre com a variação da temperatura de síntese pode ser atribuída ao deslocamento de íons Fe³⁺ entre os sítios octaédricos, ou seja, a temperatura de síntese influencia diretamente a localização de Fe³⁺ nos sítios octaédricos. Estes podem não conter no todo o mesmo número de íons Fe³⁺ [90], o que ocasionaria uma rede cristalina distorcida. O campo magnético hiperfino, à medida que a temperatura de síntese aumenta, decresce em sua contribuição não magnética (Mg²⁺). Provavelmente isto ocorre pois, à medida que se aumenta a temperatura de síntese, intensifica-se a substituição de íons Mg²⁺ por íons magnéticos (Fe³⁺) nos sítios tetraédricos.

A determinação da distribuição iônica na estrutura das amostras de magnesioferrita necessita que os espectros Mössbauer sejam obtidos a baixa temperatura juntamente com um grande valor de campo magnético externo aplicado [17,37,91], para que haja o ordenamento magnético dos íons. As Figuras 6.20a, 6.21a e 6.22a apresentam espectros das amostras de magnesioferrita sintetizadas em 310°C, 650°C e 1030°C, respectivamente, obtidos a 4,2 K, sem campo magnético aplicado, enquanto as Figuras 6.19b, 6.20b e 6.21b apresentam espectros obtidos a 4,2 K, com campo magnético aplicado de 6 T paralelamente à direção dos raios γ .

Os espectros referentes às Figuras 6.19b, 6.20b e 6.21b mostram um alargamento assimétrico das linhas referentes ao sítio [B], indicando a presença de muitos subespectros oriundos da possibilidade de desiguais distribuições de íons nos sítios octaédricos [90]. O grau de inversão (ξ) dos cátions nos sítios, embora não seja uma medida absolutamente precisa, foi, no entanto, para os objetivos desta investigação, utilizado como medida comparativa entre as amostras.

A Tabela 6.5 apresenta os parâmetros utilizados para o ajuste (*fitting*), a partir dos dados experimentais, dos espectros obtidos das amostras da magnesioferrita.

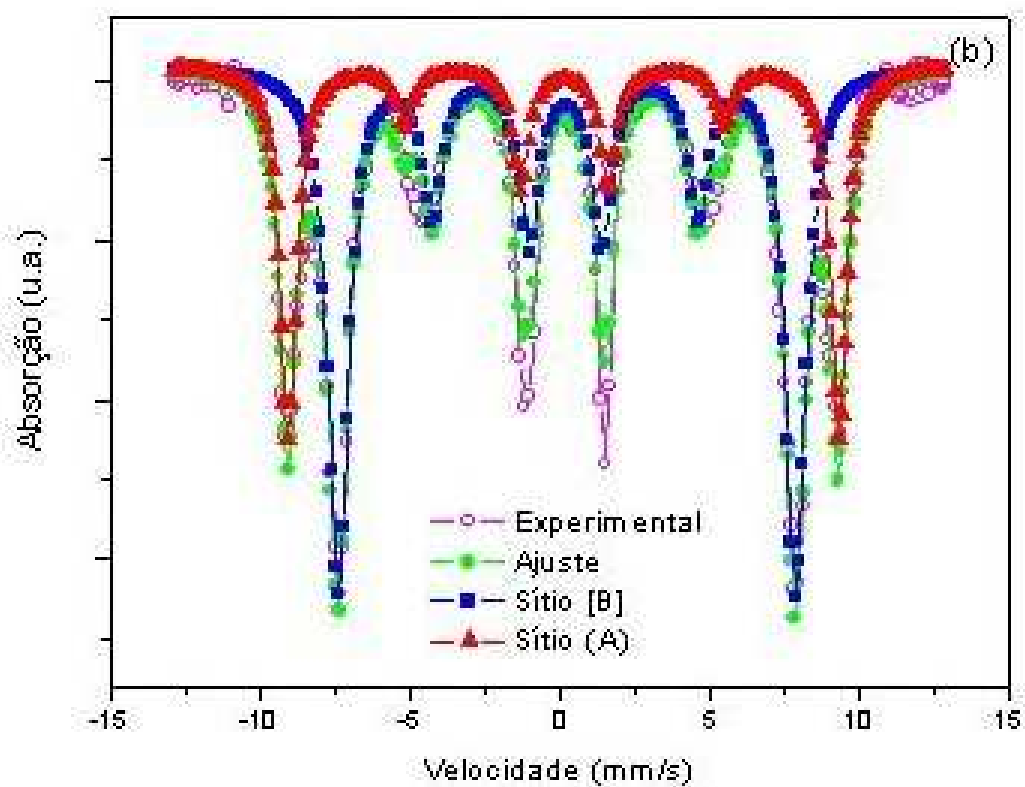
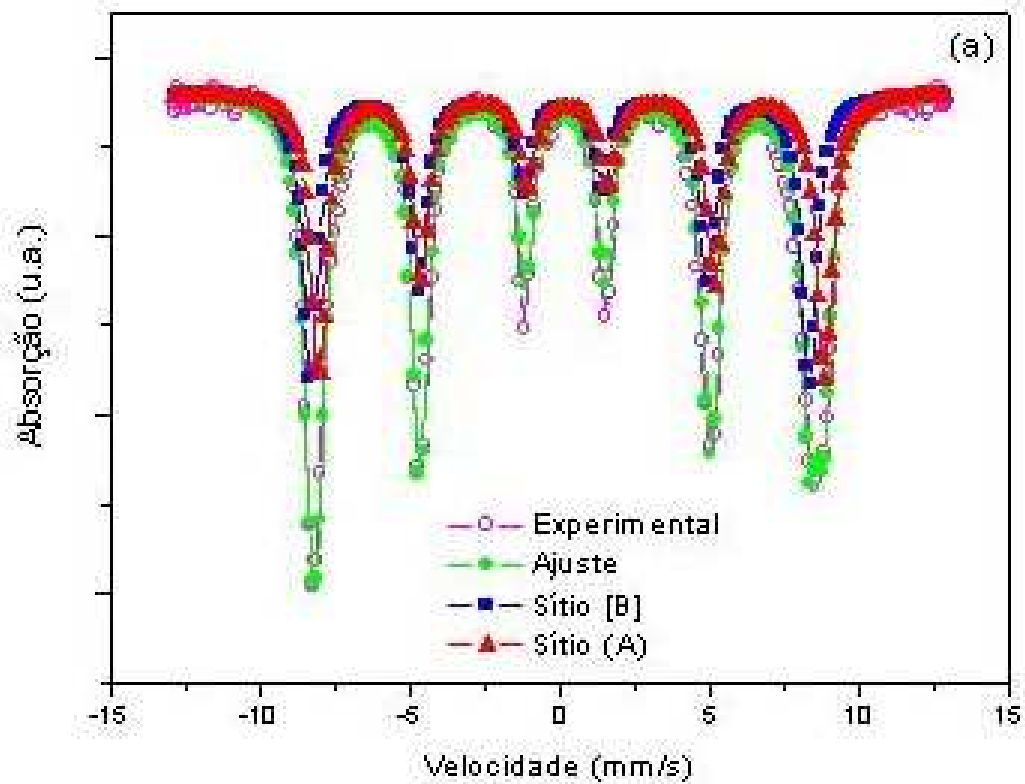


Figura 6.20 – Espectros Mössbauer a temperatura de 4,2 K da amostra de MgFe₂O₄ sintetizada a 310°C (a) sem campo magnético externo e (b) campo magnético externo de 6T.

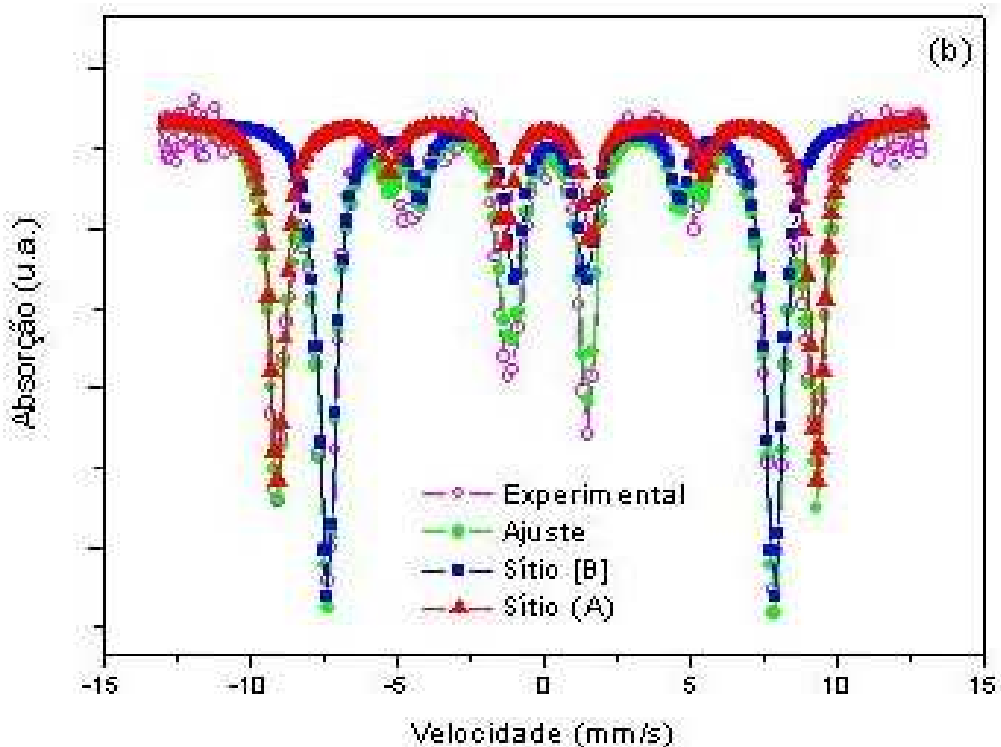
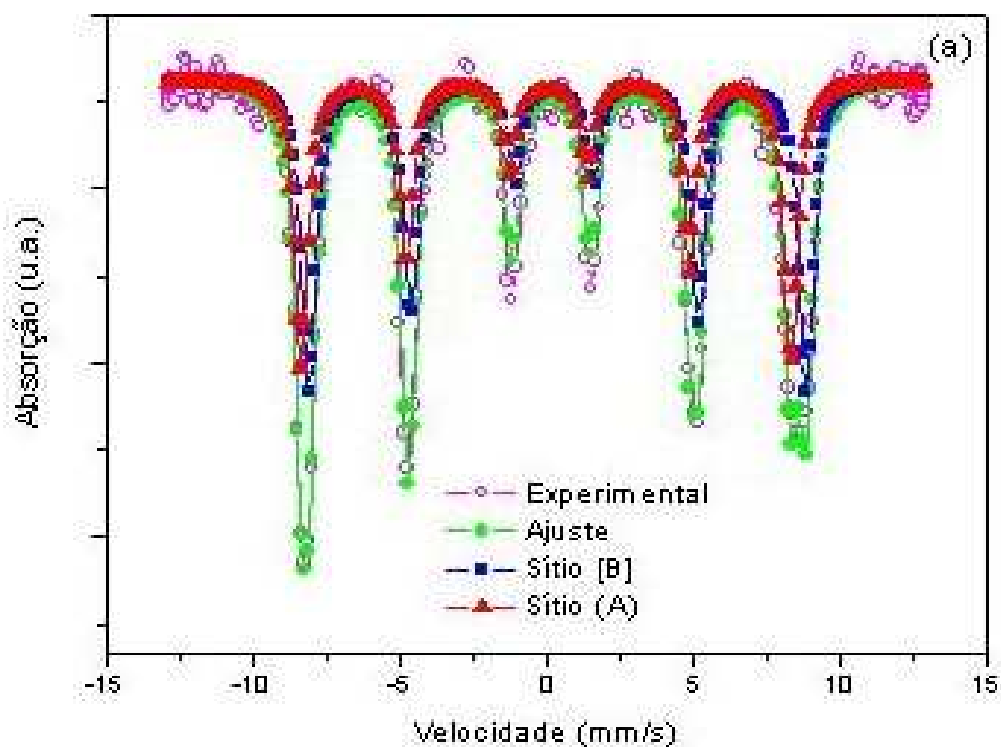


Figura 6.21 – Espectros Mössbauer a temperatura de 4,2 K da amostra de MgFe₂O₄ sintetizada a 650°C (a) sem campo magnético externo e (b) campo magnético externo de 6T.

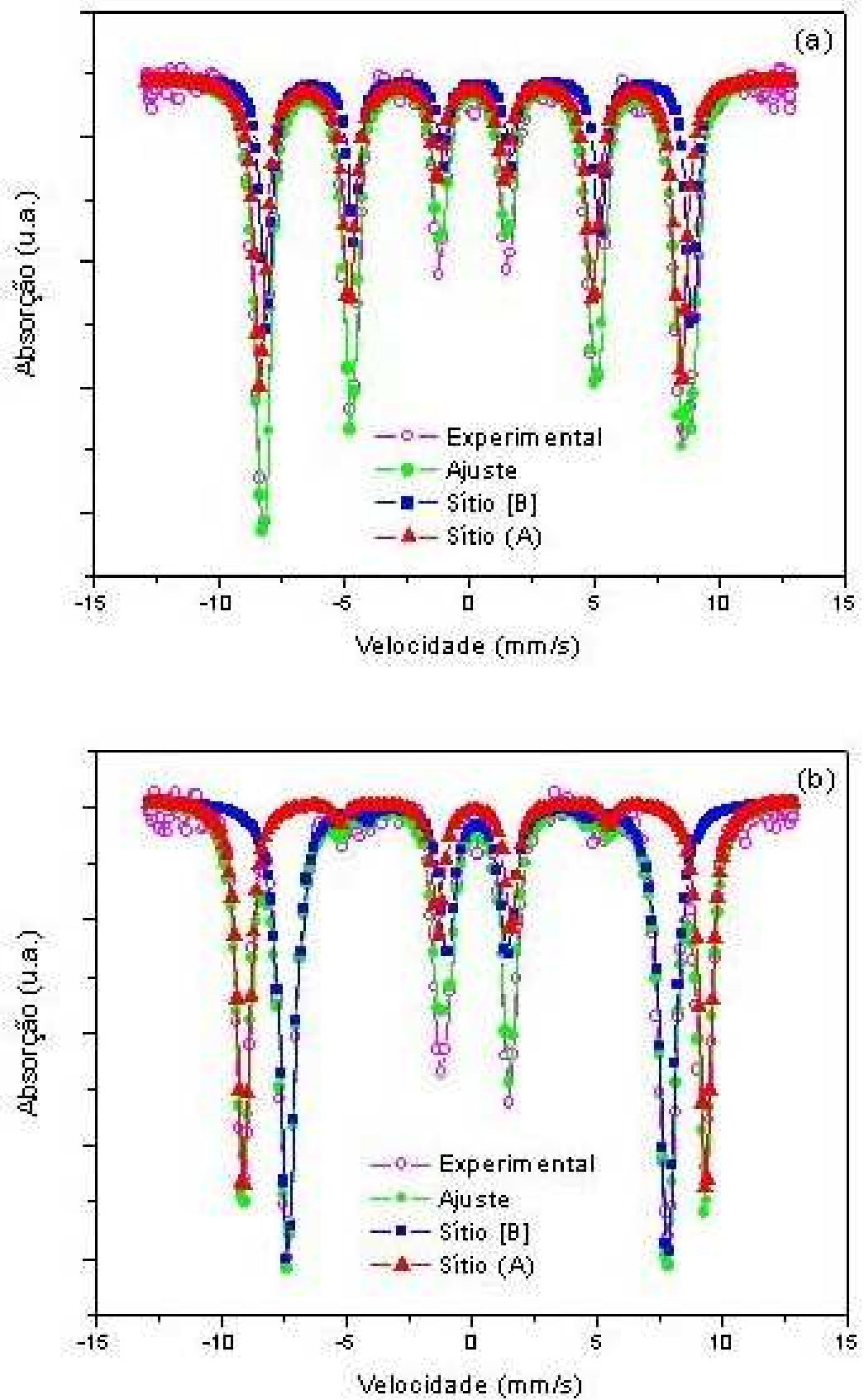


Figura 6.22 – Espectros Mössbauer a temperatura de 4,2 K da amostra de MgFe_2O_4 sintetizada a 1030°C . (a) sem campo magnético externo e (b) campo magnético externo de 6T.

Tabela 6.5 - Parâmetros utilizados para o ajuste dos espectros obtidos experimentalmente: campo magnético externo (H), deslocamento isomérico (δ), campo magnético hiperfino (B_{HF}), intensidade entre áreas dos sítios (A) e [B] ($I_{(A)}/I_{[B]}$) e desdobramento quadrupolar (ΔE_Q)

Amostra	H (T)	$\delta_{(A)}$ (mm/s)	$\delta_{[B]}$ (mm/s)	$B_{HF(A)}$ (T)	$B_{HF[B]}$ (T)	$I_{(A)}/I_{[B]}$	$\Delta E_Q (A)$ (mm/s)	$\Delta E_Q [B]$ (mm/s)
C_{310}	0	0.064	0.315	52.2	51.6	0.974	-0.107	0.134
	6	0.127	0.222	47.3	56.9	0.540	-0.015	0.048
C_{650}	0	0.007	0.313	52.5	51.7	0.833	-0.062	0.099
	6	0.108	0.240	47.2	57.0	0.656	0	0
C_{1030}	0	0.056	0.359	52.6	52.0	1.510	-0.029	0.081
	6	0.107	0.242	47.0	57.2	0.700	0	0

A intensidade das áreas relativas dos picos é capaz de fornecer informações sobre a distribuição de cátions nas nanopartículas das amostras de $MgFe_2O_4$ [91]. O grau de inversão de cátions na estrutura do espinélio foi obtida de áreas subspectrais, a partir de parâmetros utilizados durante o *fitting* conforme a relação mostrada pela Equação 6.1:

$$I_{(A)}/I_{[B]} = f_{(A)}/f_{[B]} \times \xi / (2 - \xi) \quad (6.1)$$

onde $I_{(A)}$ e $I_{[B]}$ representam a intensidade entre as áreas dos sítios (A) e [B], a razão entre a fração de recuo ($f_{[B]}/f_{(A)}$) equivale a 0,94 a temperatura ambiente e a 1 para baixas temperaturas [63,91].

O grau de inversão referente à concentração de Fe^{3+} no sítio (A) foi calculado a partir da razão entre as áreas subspectrais ($I_{(A)}/I_{[B]}$), referentes às áreas dos sítios (A) e [B], ocupadas pelos picos no espectro após o ajuste. Os valores $I_{(A)}/I_{[B]}$, utilizados na Equação 6.1 correspondem às amostras submetidas ao campo externo de 6 T. Os valores encontrados para ξ foram 0,70; 0,79 e 0,82, correspondentes as amostras sintetizadas a 310, 650 e 1030°C. Estes resultados são condizentes com os resultados sugeridos a partir dos gráficos da Figura 6.19, com os respectivos B_{HF} .

Desta forma, indicam que o aumento da temperatura de síntese induz um crescente grau de inversão de íons Fe^{3+} nos sítios (A), juntamente com o aumento do tamanho de cristalito.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho experimental, é possível inferir as seguintes conclusões:

- ◆ Foi possível obter magnesioferrita por síntese por reação de combustão, utilizando anidrido maleico como combustível, sem tratamentos térmicos subsequentes a síntese.
- ◆ Nos difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em temperaturas próximas a temperatura de ignição (310°C e 400°C), observa-se um baixo grau de cristalinidade, porém o aumento da temperatura (650°C, 770°C, 910°C e 1030°C) ocasiona uma maior cristalinidade da fase, e conseqüentemente o aumento do tamanho de cristalito das amostras, bem como a redução da área superficial destas. O menor tamanho de cristalito obtido, 9 nm, possui a maior área superficial, 51 m²/g, e refere-se a amostra sintetizada à mais baixa temperatura, 310°C.
- ◆ A morfologia do pó sintetizado é composta de aglomerados e agregados micrométricos, além de vazios, supostamente em conseqüência do volume de gases gerados.
- ◆ A partir da análise magnética, verificou-se que os resultados encontrados para magnetização de saturação (M_S) e campo coercitivo (H_C) mostram-se compatíveis com materiais comumente empregados como dispositivos magnéticos macios, em situações onde as perdas magnéticas devam ser pequenas. A amostra sintetizada à temperatura mais elevada (1030°C) apresentou o maior valor de M_S , e o menor valor H_C , dentre as amostras analisadas. O aumento da temperatura proporcionou o aumento da capacidade de ordenamento dos momentos magnéticos, por conseguinte, maior capacidade de magnetização.

◆ A espectroscopia Mössbauer das amostras sintetizadas a 310°C, 650°C e 1030°C indica que o aumento da temperatura de síntese proporciona o aumento no grau de inversão de cátions Fe³⁺ na estrutura cristalina.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos na realização do trabalho experimental, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- ◆ Investigar a síntese por combustão em solução de outros espinélios ferrimagnéticos;
- ◆ Investigar a síntese por combustão em solução de ferritas dopadas com outros elementos (Mn, Ca, Ni, Zn, etc.);
- ◆ Obtenção da ferrita de magnésio utilizando outro método de síntese (co-precipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, etc.);
- ◆ Caracterização da ferrita de magnésio com outros combustíveis, tais como polietilenoglicol, uréia e ácido oxálico.

APÊNDICE

MODELAMENTO TERMODINÂMICO

A composição estequiométrica da solução contendo nitratos e anidrido maleico pode ser baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores, a partir de conceitos da química dos propelentes [A1, A2], onde ferro, magnésio, carbono e hidrogênio são considerados elementos redutores com valências +2, +2, +4 e +1, respectivamente. O oxigênio, considerado elemento oxidante, possui valência -2 e o nitrogênio, valência zero. Desta forma, as valências totais calculadas para nitrato de ferro, nitrato de magnésio e de anidrido maleico pela soma aritmética das valências de oxidação e redução é de -16, -10, e +12, respectivamente.

Os precursores metálicos, nitrato de ferro e de magnésio, utilizados em uma razão molar de 2:1, respectivamente, resultará em uma composição estequiométrica equivalente a:

$$2(-16) + 1(-10) + n(+12) = 0$$

onde $n = 3,5$ moles. Conseqüentemente, a composição estequiométrica para a formação do espinélio $MgFe_2O_4$ resultaria da combinação do nitrato de ferro, nitrato de magnésio e anidrido maleico em proporções molares equivalentes a 2:1:3,5, respectivamente.

Teoricamente, neste trabalho foram formuladas para a síntese de magnesioferrita por combustão a partir dos reagentes, as composições estequiométrica, ricas e deficientes em combustível.

Composição Estequiométrica

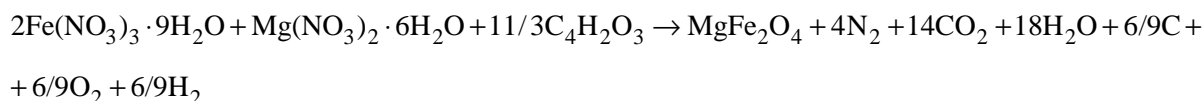
(2:1:10/3)



(volume de gases ~ 35.666 moles)

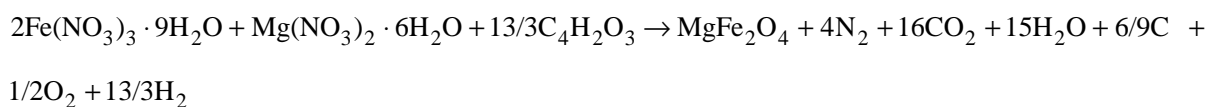
Composições ricas em combustível

(2:1:11/3)



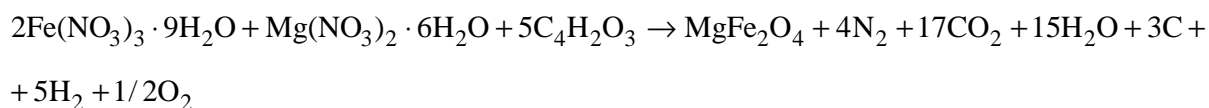
(volume de gases ~ 38 moles)

(2:1:13/3)



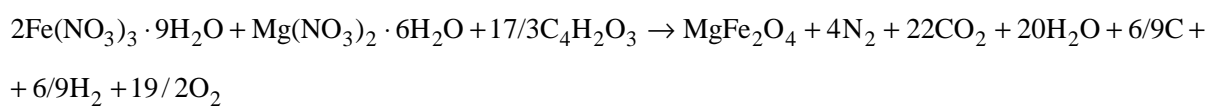
(volume de gases ~ 40.500 moles)

(2:1:5)



(volume de gases ~ 44.500 moles)

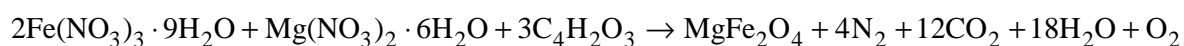
(2:1:17/3)



(volume de gases ~ 56.833 moles)

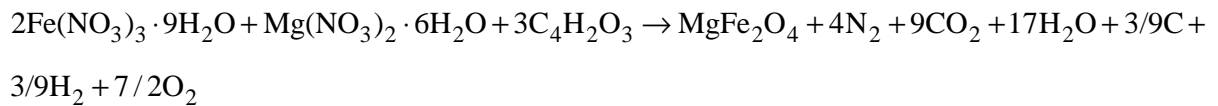
Composições deficientes em combustível

(2:1:3)



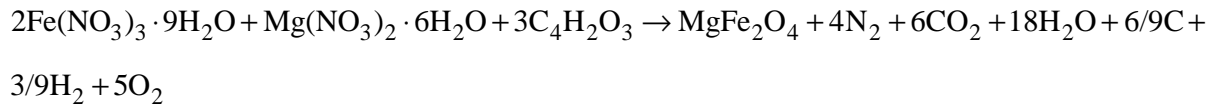
(volume de gases ~ 35 moles)

(2:1:7/3)



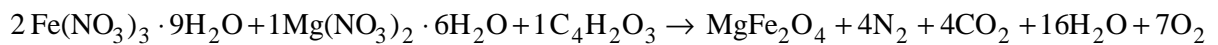
(volume de gases ~ 34.1667 moles)

(2:1:5/3)



(volume de gases ~ 34 moles)

(2:1:1)



(volume de gases ~ 31 moles)

A quantidade de combustível (Φ) denominada "rica" ou "deficiente" na mistura com os óxidos metálicos pode ser determinada através da razão entre o valor estequiométrico da solução (Φ_S) e a razão (combustível/oxidante) da solução em questão (Φ_M).

$$\Phi = \frac{\Phi_S}{\Phi_M}$$

Assim sendo, $\Phi > 1$ indica que a mistura é deficiente em combustível, $\Phi < 1$ determina que esta solução é rica em combustível, e naturalmente $\Phi = 1$ é o valor estequiométrico da solução [A1].

A razão entre combustível e nitrato corresponde ao completo processo de combustão [A3], que é dada pela razão estequiométrica entre os reagentes da reação.

Segundo Kikukawa *et al.* [A3], em geral pós cuja razão combustível/nitrato (Φ_M) apresentam um valor abaixo de 0,5, comumente apresentam monofases de ferritas-espinélio. Uma reação deficiente em combustível, conseqüentemente apresenta Φ_M menor, resultando em uma baixa entalpia da reação e leva as partículas a permanecerem a uma baixa

temperatura, o que pode impedir a formação de uma estrutura densa. A evolução de gases associada propicia uma estrutura altamente porosa. Com o aumento de combustível, aumenta o número total de moles de gases durante a reação.

Os parâmetros temperatura e tempo de reação podem ser controlados por meio do controle adequado das condições de aquecimento (mufla, placa-mufla ou placa), do tipo de precursor utilizados (carbonatos, nitratos ou acetatos), do tipo de combustível (uréia, glicina ou diidrazina maleica) e pelas condições de realização da própria síntese (*becher*, cadinho de sílica vítrea, cadinho de porcelana) [A4].

[A1] Jain, S. R., Adiga, K. C., Verneker, P. V., *Combustion and Flame*, Volume 40, 1981, p. 71-79.

[A2] Fumo, D. A., Morelli, M. R., Segadães, A. M., *Materials Research Bulletin*, Volume 31, n.10, 1996, p. 1243-1255.

[A3] Kikukawa N., Takemori M., Nagano Y., Sugawara M., Kobayashi S., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 284, 2004, p.206-214.

[A4] Barros, B.S., Melo, P.S., Gama, L., Alves Jr., S., Fagury-Neto, E., Kiminami, R.H.G.A., Costa, A.C.F.M., *Cerâmica*, Volume 51, 2005, p. 63-69.

REFERÊNCIAS

- [1] Asiyanbola, B., Soboyejo, W. For the Surgeon: An Introduction to Nanotechnology. *Journal of Surgical Education*, Volume 65, 2008, p. 155-161.
- [2] Bogue, R. W. Nanotechnology: what are the prospects for sensors? *Sensor Review*, Volume 24, n.3, 2004, p. 253-260.
- [3] Romig, A. D., Baker, A. B., Johannes, J., Zipperian, T., Eiikel, K., Kirchhoff, B., Mani, H. S., Rao, C. N. R., Walsh, S. An introduction to nanotechnology policy: Opportunities and constraints for emerging and established economies *Technological Forecasting and Social Change*, Volume 74, 2007, p. 1634-1642.
- [4] Cao, G. *Nanostructures e nanomaterials: synthesis, properties e applications*. Imperial College Press, London, 2007, 433p.:il.
- [5] Verma, S., Joy, P. A., Kholam Y. B., Potdar H. S., Deshpande, S. B. Synthesis of nanosized $MgFe_2O_4$ powders by microwave hydrothermal method. *Materials Letters*, Volume 58, 2004, p. 1092-1095.
- [6] Huang Y., Tang Y., Wang J., Chen Q. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 97, 2006, p. 394-397.
- [7] Chen, Q., Rondinone, A.J., Chakoumakos, C., Zhanh, Z.J. Synthesis of superparamagnetic $MgFe_2O_4$ nanoparticles by coprecipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 194, 1999, p. 1-7.
- [8] Liu, Y. L, Liu, Z. M., Yang, Y., Yang, H. F., Shen, G. L., Yu, Q. R. Simple synthesis of $MgFe_2O_4$ nanoparticles as gas sensing materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volume 107, 2005, p. 600-604.
- [9] Gusmano, G., Montesperelli, G., Morten, B., Prudenziati, M., Pumo, A., Traversa, E. Thick films of $MgFe_2O_4$ for humidity sensors.

- Journal of Materials Processing Technology*, Volume 56, 1996, p. 589-599.
- [10] Chen, N.S., Yang, X.J., Liu, E.S., Huang, J.L. Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M=\text{Cu}$, Zn , Cd and Mg). *Sensor Actuators B* 66, 2001, p. 78–180.
- [11] Candeia, R. A., Souza, M. A. F., Bernardi, M. I. B., Maestrelli, S. C., Santos, I. M. G., Souza, A. G., Longo, E. MgFe_2O_4 pigment obtained at low temperature. *Materials Research Bulletin*, Volume 41, 2006, p. 183-190.
- [12] Okawa, H., Lee, J. H., Hotta, T., Ohara, S., Takahashi, S., Shibahashi, T., Yamamasu, Y. Performance of $\text{NiO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ composite cathode for a molten carbonate fuel cell. *Journal of Power Sources*, Volume 131, 2004, p. 251-255.
- [13] Coquay, P., Peigney, A., De Grave, E., Vandenberghe, R. E., Laurent, C. Carbon nanotubes by a CVD method. Part II: Formation of nanotubes from $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ catalysts. *Journal of Physical and Chemistry B*, Volume 106, 2002, p. 13199- 13210.
- [14] Zhang, Z.J., Wang, Z.L, Chakoumakos, B.C., Yin, J.S. Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn-Fe ferrite nanocrystals. *Journal of American Chemistry Society*, Volume 120, n.8, 1998, p. 1800-1804.
- [15] Ichiyanagi, Y., Kubota M., Moritake, S., Kanazawa, Y., Yamada, T., Uehashi, T. Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 310, Parte 3, 2007, p. 2378-2380.
- [16] Turkin, A. I., Drebuschak, V.A. Synthesis and calorimetric investigation of stoichiometric Fe-spinels: MgFe_2O_4 . *Journal of Crystal Growth*, Volume 265, 2004, p. 165-167.
- [17] O' Neill, H. St.C., Annersten, H., Virgo, D. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite (MgFe_2O_4) from powder XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy. *American Mineralogist*, Volume 77, 1992, p. 725-740.

- [18] Sepelák, V., Bergmann, I., Menzel, D., Feldhoff, D., Heitjans, P., Litterst, F. J., Becker, K. D. Magnetization enhancement in nanosized MgFe_2O_4 prepared by mechanosynthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 316, 2007, p. e764-e767.
- [19] Aono, H., Hirazawa, H., Naohara, T., Maehara, T. Surface study of fine MgFe_2O_4 ferrite powder prepared by chemical methods. *Applied Surface Science*, Volume 254, 2008, p. 2319-2324.
- [20] Xavier, C. S., Candeia, R. A., Bernardi, M. I. B., Lima, S. J. G., Longo, E., Paskocimas, C. A., Soledade, L. E. B., Souza, A.G., Santos, I. M. G. Effect of the modifier ion on the properties of MgFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 pigments. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, Volume 87, 2007, n.3, p. 709-713.
- [21] Edelstein, A.S., Cammmarata, R.C. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Physics Publishing, Londres, 1996.
- [22] Toniolo J. C., Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução. Dissertação de Mestrado. Departamento de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2004.
- [23] Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., Simmons, M., Raguse, B. Nanotechnology: basic science and emerging technology. UNSW Press, Sidney, 2002.
- [24] Mathew, D. S., Juang, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, Volume 129, 2007, p. 51-65.
- [25] Vivekanandhan, S., Venkateswarlu, M., Satyanarayana, N. Effect of ethylene glycol on polyacrylic acid based combustion process for the synthesis of nano-crystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4). *Materials Letters*, Volume 58, 2004, p. 2717-2720.
- [26] Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative, National Academy Press, 2002.

- [27] http://www.ica.ele.puc-rio.br/nanotech/nano_introducao.asp. Acessado em:14 de julho de 2008.
- [28] Park, J. H., Lee, S., Kim, J. H., Park, K., Kim, K., Kwon, I. C. Polymeric nanomedicine for cancer therapy. *Progress in Polymer Science*, Volume 33, 2008, p. 113-137.
- [29] Menzel, F., Reinert, T., Vogt, J., Butz, T., Investigations of percutaneous uptake of ultrafine TiO₂ particles at the high energy ion nanoprobe LIPSION. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Volume 219-220, 2004, p. 82-86.
- [30] Chen, Y., Zhou, Y., Wang, L., Cui, Z., Huq, E., Pan, G. Nanofabrication of spintronic devices with ultra small ferromagnetic contacts. *Microelectronic Engineering*, Volume 85, 2008, p. 1152-1156.
- [31] Fouchet, A., Prellier, W., Méchin, L. Growth and characterizations of ZnO and Co-doped ZnO films for their use in spintronic. *Superlattices and Microstructures*, Volume 42, 2007, p. 185-190.
- [32] Bergman, L. T., Faghri, A., Viskanta, R., Frontiers in transport phenomena research and education: Energy systems, biological systems, security, information technology and nanotechnology. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Available online 7 April 2008.
- [33] Lima A.N.C., Obtenção e Caracterização de Espinélio MgAl₂O₄ Nanocristalino através de Síntese por Combustão em Solução. Dissertação de Mestrado. Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2007.
- [34] McCurrie, R. A., Ferromagnetic Materials Structure and Properties. University of Bradford, Academic Press INC., London, UK, 1994, 297p.: il.
- [35] Rezende, S. M., Materiais e Dispositivos Eletrônicos. 2ª ed., Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004, 547p.: il.

- [36] Gibb, T. C. Principles of Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall. London, 1976, 254p.: il.
- [37] Gütlich, P., Link, R., Trautwein, A. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Springer Verlag Berlin Heidelberg. New York, 1978, 280p.: il.
- [38] <http://physicsact.wordpress.com/2007/10/27/espectorscopia-mossbauer/>. Acessado em:14 de julho de 2008.
- [39] Condensed Matter Physics Group – University of Liverpool. Disponível em: <http://www.cmp.liv.ac.uk/techniques_mossbauer.php> Acessado em 28 de abril de 2008.
- [40] Dutta, H., Sinha, M., Lee, Y. C., Pradhan, S. K. Microstructure characterization and phase transformation kinetics of ball-mill prepared nanocrystalline Mg–Zn-ferrite by Rietveld's analysis and electron microscopy. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 105, 2007, p. 31-37.
- [41] Sepelák,V., Schultze, D., Krumeich, F., Steinike, U., Becker, K.D. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability. *Solid State Ionics*, Volumes 141-142, 2001, p. 677-682.
- [42] Meng, W., Li, F., Evans, D. G., Duan, X. Preparation of magnetic material containing MgFe₂O₄ spinel ferrite from a Mg–Fe(III) layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate(III) ions. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 86, 2004, p. 1-4.
- [43] Richerson, D.W. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design. Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- [44] Luo, F., Yan, C. H. Anti-phase boundaries pinned abnormal positive magnetoresistance in Mg doped nanocrystalline zinc spinel ferrite. *Chemical Physics Letters*, Volume 452, 2008, p. 296-300.

- [45] Antic, B., Rodic, D., Nikolic, A. S., Kararevic-Popovic, Z., Karanovic, Lj. The change of crystal symmetry and cation ordering in Li-Mg ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 336, 2002, p. 286-291.
- [46] Buschow, K.H.J. Handbook of Magnetic Materials. Volume 8, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1995.
- [47] Wang, Z., Lazor, P., Saxena, O' Neill, H. St.C. High pressure Raman spectroscopy of ferrite MgFe_2O_4 . *Materials Research Bulletin*, Volume 37, 2002, p. 1589-1602.
- [48] http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html#_dum_1.
Acessado em:14 de julho de 2008.
- [49] Levy, D., Diella, V., Dapiaggi, M., Sani, A., Gemmi, M., Pavese, A. Equation of state structural behaviour and phase diagram of synthetic MgFe_2O_4 as a function of pressure and temperature. *Phys. Chem. Minerals*, Volume 31, 2004, p. 122-129.
- [50] Kang, S. H., Yoo, H.I. Nonstoichiometry (δ) and High-Temperature Thermodynamic Properties of $(\text{Mg}_{0.22}\text{Mn}_{0.07}\text{Fe}_{0.71})_{3-\delta}\text{O}_4$ Ferrite Spinel. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 145, 1999, p. 276-282.
- [51] Du, J., Liu, Z., Wu, W., Li, Z., Han, B., Huang, Y. Preparation of single-crystal copper ferrite nanorods and nanodisks. *Materials Research Bulletin*, Volume 40, 2005, p. 928-935.
- [52] Chen, Q., John Zhang, Z. Size-dependent superparamagnetic properties of MgFe_2O_4 spinel ferrite nanocrystallites. *Applied Physics Letters*, Volume 73, n.21, 1998, p. 3156-3158.
- [53] Rabanal, M. E., Várez, A., Levenfeld, B., Torralba, J. M., J. Mater. Proc. Tech. 143-144 (2003) 470-474. Magnetic properties of Mg-ferrite after milling process. *Journal of Materials Processing Technology*, Volumes 143-144, 2003, p. 470-474.

- [54] Costa, A.C.F.M., Diniz, A. P. A., Melo, A. G. B., Kiminami, R. H.G. A., Cornejo, D. R., Costa, A. A., Gama, L. Ni-Zn-Sm nanopowder ferrites: Morphological aspects and magnetic properties. *Journal Magnetism Magnetic and Materials*, Volume 320, 2008, p. 742-749.
- [55] Ramalho, M. A. F., Costa, A.C.F.M., Miola, E.J., Kiminami, R. H. G. A., Paiva-Santos, C. O., Gama, L. Análise Estrutural e Morfológica de Nanopós de Ferrita de Níquel, *51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2007.
- [56] Pradeep, A., Chandrasekaran, G. FTIR study of Ni, Cu and Zn substituted nano-particles of $MgFe_2O_4$. *Materials Letters*, Volume 60, 2006, p. 371-374.
- [57] Huang, X., Chen, Z. Nickel ferrite on silica nanocomposites prepared by the sol-gel method. *Journal Magnetism Magnetic and Materials*, Volume 280, 2004, p. 37-43.
- [58] Xiao, S. H., Jiang, W. F., Li, L. Y., Li, X. J. Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 106, 2007, p. 82-87.
- [59] Tao, S., Gao, F., Liu, X., Sorensen, O. T. Preparation and gas-sensing properties of $CuFe_2O_4$ at reduced temperature. *Materials Science and Engineering B*, Volume 77, 2000, p. 172-176.
- [60] Costa, A.C.F.M., Morelli, M.R. Kiminami, R.H.G.A. Ni-Zn ferrites: combustion reaction synthesis and sintering. *Cerâmica*, Volume 49, 2003, p. 133-140.
- [61] Verma, A., Goel, T.C., Mendiratta, R.G., Kishan, P. Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 208, 2000, p. 13-19.
- [62] Moustafa, S. F., Morsi, M. B. The formation of Mg ferrite by mechanical alloying and sintering. *Materials Letters*, Volume 34, 1998, p. 241-247.

- [63] Šepelák, V., Baabe, D., Mienert, D., Litterst, F.J., Becker, K.D. Enhanced magnetisation in nanocrystalline high-energy milled MgFe_2O_4 . *Scripta Materialia*, Volume 48, 2003, p. 961-966.
- [64] Satyanarayana, L., Reddy, K.M., Manorama, S.V. Nanosized spinel NiFe_2O_4 : A novel material for the detection of liquefied petroleum gas in air. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 82, 2003, p. 21-26.
- [65] Pailhé, N., Wattiaux, A., Gaudon, M., Demourgues, A. Correlation between structural features and vis-NIR spectra of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite and AFe_2O_4 spinel oxides (A=Mg, Zn). *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 181, 2008, p. 1040-1047.
- [66] Castro, S., Gayoso, M., Rodriguez, C. A Study of the Combustion Method to Prepare Fine Ferrite Particles. *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 134, 1997, p. 227-231.
- [67] Patil, C. K., Aruna, S. T., Mimani, T. Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Volume 6, 2002, p. 507-512.
- [68] Kikukawa N., Takemori M., Nagano Y., Sugasawa M., Kobayashi S. Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine-nitrate process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 284, 2004, p. 206-214.
- [69] Xue, H., Li, Z., Wang, X., Fu, X., Facile synthesis of nanocrystalline zinc ferrite via a self-propagating combustion method. *Materials Letters*, Volume 61, 2007, p. 347-350
- [70] Wu, K. H., Ting, T. H., Li, M. C., Ho, W. D. Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO_2 -doped NiZn ferrite by using various fuels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 298, 2006, p. 25-32.
- [71] Sousa, V.C., Segadães, A.M., Morelli, M.R., Kiminami, R.H.G.A. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *International Journal of Inorganic Materials*, Volume 1, 1999, p. 235-241.

- [72] Dinka, P. Mukasyan, A.S. In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis. *Journal Physics and Chemistry B*, Volume 109, 2005, p. 21627-21633.
- [73] Andrade, M.J., Lima, M.D., Bonadiman, R., Bergmann, C.P. Nanocrystalline pirochromite spinel through solution combustion synthesis. *Materials Research Bulletin*, Volume 41, 2006, p. 2070-2079.
- [74] Zhang, Y., Stangle G.C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal Materials Research*, Volume 9, N.8, 1994, p. 1997-2004.
- [75] Mukasyan, A. S., Epstein, P., Dinka, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 31, 2007, p. 1789-1795.
- [76] Costa, A. C. F. M., Diniz, P., Gama, L., Morelli, M. R., Kiminami, R. H.G. A., *Journal Metast. Nanocryst. Materials*, Volume 20-21, 2004, p. 582-58.
- [77] Civera A., Pavese M., Saracco G. e Specchia V., Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. *Catalysis Today*, Volume 83, 2003, p. 199-211.
- [78] Lide, D. R. Basic Laboratory and Industrial Chemicals: a CRC quick reference handbook. CRC Press INC., Boca Raton, 1993, 370 p.: il.
- [79] ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química - www.abiquim.org.br - Acessado em 26 de setembro de 2007.
- [80] Vicente, A.I., Campos, J., Bordado, J.M., Ribeiro, M.R., Maleic anhydride modified ethylene–diene copolymers: Synthesis and properties *Reactive and Functional Polymers*, Volume 68, 2008, p. 519-526.
- [81] Wong, S.C., Lee, H., Qu, S., Mall, S., Chen, L., A study of global vs. local properties for maleic anhydride modified polypropylene nanocomposites. *Polymer*, Volume 47, 2006, p. 7477-7484 .

- [82] Wu, H.L., Wang, C.H., Ma, C.C.M., Chiu, Y.C., Chiang, M.T., Chiang, C.L., Preparations and properties of maleic acid and maleic anhydride functionalized multiwall carbon nanotube/poly (urea urethane) nanocomposites. *Composites Science and Technology*, Volume 67, 2007, p. 1854-1860.
- [83] Lide D. R., CRC handbook of chemistry and physics, ed. 85, CRC Press LLC, New York, 2005.
- [84] Gama, L., Hernandez, E. P., Cornejo, D. R., Costa, A. A., Rezende, S. M., Kiminami, R. H. G. A., Costa, A. C. F. M. Magnetic and structural properties of nanosize Ni-Cu-Cr ferrite particles synthesized by combustion reaction. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 317, 2007, 29-33.
- [85] Santos, P. T. A., Freitas, N.L., Gama, L., Jesus, A. A., Andrade, H.M.C., Costa, A.C.F.M. Síntese via reação de combustão de catalisadores de NiAl₂O₄ para a reação de deslocamento de vapor d'água. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Volume 2, 2006, p. 46-54.
- [86] Purohit, R.D., Sharma, B.P., Pillai, K.T., Tyagi, A.K. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. *Materials Research Bulletin*, Volume 36, 2001, p. 2711-2721.
- [87] Deng, H., Chen, H., Li, H. Synthesis of crystal MFe₂O₄ (M = Mg, Cu, Ni) microspheres. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 101, 2007, p. 509-513.
- [88] Pradeep, A., Priyadharsini, P., Chandrasekaran, G. Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe₂O₄ and XRD, FTIR and VSM study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 320, 2008, p. 2774-2779.
- [89] Kasapoğlu, N., Baykal, A., Köseoğlu, Y., Toprak, M. S. Microwave-assisted combustion synthesis of CoFe₂O₄ with urea, and its magnetic characterization. *Scripta Materialia*, Volume 57, 2007, p. 441-444.

[90] Šepelák, V., Baabe, D., Litterst, F.J., Becker, K.D. A Mössbauer study of mechanically activated MgFe_2O_4 . *Hyperfine Interactions*, Volume 126, 2000, p. 143-147.

[91] Bergmann, I., Šepelák, V., Becker, K. D. Preparation of nanoscale MgFe_2O_4 via non-conventional mechanochemical route. *Solid State Ionics*, Volume 177, 2006, p. 1865-1868.