



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAPÁ**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**  
**CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM FÍSICA**

**SIDNEY FARIAS DE SOUSA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE  
FERRITAS DE MANGANÊS ( $MnFe_2O_4$ ) SINTETIZADAS VIA MÉTODO SOL-  
GEL USANDO ÁGUA DE COCO *IN NATURA* COMO AGENTE QUELANTE**

**MACAPÁ**

**2016**

**SIDNEY FARIAS DE SOUSA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE MANGANÊS ( $MnFe_2O_4$ ) SINTETIZADAS VIA MÉTODO SOL-GEL USANDO ÁGUA DE COCO *IN NATURA* COMO AGENTE QUELANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Amapá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Licenciatura Plena em Física.

**Área de concentração:** Física da matéria condensada.

**Orientador:** Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira.

MACAPÁ

2016

SOUSA, Sidney Farias de

Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de Ferritas de Manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Sintetizadas via Método Sol-gel Usando Água de Coco *in natura* como Agente Quelante/ Sidney Farias de Sousa – Macapá: UNIFAP, 2016.

Orientador: Dr. Nilson dos Santos Ferreira

Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Amapá, 2016.

**Nome do autor: SOUSA, Sidney Farias de.**

**Título: Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de Ferritas de Manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Sintetizadas via Método Sol-gel Usando Água de Coco *in natura* como Agente Quelante.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Federal do Amapá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Licenciatura Plena em Física.

**Data:** \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_.

**Nota:** \_\_\_\_\_

**Banca Avaliadora**

.....  
**Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira**  
**Universidade Federal do Amapá-UNIFAP**  
**Orientador**

.....  
**Prof. Dr. Yony Walter Milla Gonzales**  
**Universidade Federal do Amapá-UNIFAP**  
**Avaliador**

.....  
**Prof. Dr. Alan Cavalcante Cunha**  
**Universidade Federal do Amapá-UNIFAP**  
**Avaliador**

“ Que fique demonstrado que escolhi morrer de pé a viver de joelhos: combati o bom combate, guardei a fé ”.

## **AGRADECIMENTOS**

A todos os familiares e amigos pelo apoio.

Do ponto de vista acadêmico, agradeço imensamente ao professor orientador Dr. Nilson dos Santos Ferreira pela orientação e ensino prestados, assim como sua amizade.

Minha gratidão as instituições que apoiaram: Prefeitura de Pedra Branca do Amapari, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amapá.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema ilustrando a condição para a lei de Bragg e os planos de difração .....	21
Figura 2 – Diagrama do comportamento do momento magnético para distintas propriedades. .....	24
Figura 3 – Perfil de uma curva de histerese.....	25
Figura 4 – Diagrama ilustrativo do procedimento de síntese mostrando as soluções fornecedoras dos íons $Fe^{2+}$ e $Mn^{2+}$ .....	27
Figura 5 – Espectros de DRX das amostras: (a) pH 2, (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10 e (e) pH 12 .....	28
Figura 6 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras: (a) pH 2, (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10 e (e) pH 12 .....	30
Figura 7 – Escala de pH e variação da concentração de íons .....	32
Figura 8 – Íons provenientes da composição bioquímica da água de coco.....	33
Figura 9 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras: (a) pH 2, (b) pH 7 e (c) pH 12 .....	34
Figura 10 – Histograma de distribuição de tamanho de cristalito para as amostras: (a) pH 2, (b) pH 7 e (c) pH 12.....	34
Figura 11- Curva de histerese das amostras com pH variando de 2-12 .....	35
Figura 12 – Comportamento das propriedades magnéticas em função do aumento de pH: (a) magnetização remanescente, (b) magnetização de saturação e (c) campo coercitivo.....	37
Figura 13 – Perfil da curva da lei de abordagem a saturação para as amostras com pH 2-12..	39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanho médio de cristalito; parâmetros de rede; micro deformação; volume da célula unitária .....	31
Tabela 2 – Comportamento das propriedades Ms; Mr; Hc e constante de anisotropia .....	36

SOUSA, Sidney Farias de. **Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de Ferritas de Manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Sintetizadas via Método Sol-gel Usando Água de Coco *in natura* como Agente Quelante**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação (Licenciatura Plena em Física) – Universidade Federal do Amapá.

## RESUMO

Neste trabalho, nanopartículas de ferrita de manganês foram sintetizadas através do método sol-gel usando água de coco *in natura* como agente quelante. A influência do pH nas propriedades estruturais e magnéticas também foi investigada. Para a síntese das nanopartículas, preparou-se 2 soluções distintas dissolvendo-se aproximadamente 5,2 gramas de nitrato de ferro nonahidratado e 0,95 gramas de acetato de manganês em cada 25 mL de água de coco maduro (verde). Em seguida, misturou-se as duas soluções, e então, repetiu-se esse procedimento até que se obtivesse 5 soluções resultantes. Posteriormente, o pH foi ajustado usando uma solução de NaOH a 1 molar. Os resultados da difração de raios-X mostraram que as amostras apresentam fase única de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com estrutura cúbica pertencem ao grupo espacial *Fd-3m*. Os tamanhos dos cristalitos calculados pelo método de Scherer foram entre 10,10 e 16,76 nm. A análise pelo método de Williamson&Hall indicou que as amostras possuem uma distribuição homogênea de tamanho sujeitas a um regime de distensão da rede. Microscopia eletrônica de transmissão revelou que as partículas possuem formatos irregulares e encontram-se aglomeradas. As amostras possuem caráter ferromagnético e suas propriedades magnéticas apresentaram aumento em suas medidas devido aumento do pH, com magnetização de saturação entre 50,62 e 63,85 meu/g, magnetização remanescente dentre 1,69 e 6,37 meu/g, coercitividade na faixa de 14,49 e 87,10 Oersted e anisotropia magnética no intervalo de 1620 e 1810 erg/cm<sup>3</sup>. Portanto, este trabalho apresenta uma nova rota de síntese para nanopartículas de ferrita de manganês, contribuindo para mais estudos na área de nanociência e nanotecnologia, áreas tão exploradas ultimamente e que tem despertados o interesse de muitos pesquisadores devido a grande aplicabilidade tecnologia e, principalmente, devido as fascinantes propriedades que os materiais nanométricos apresentam.

Palavras-chaves: nanopartículas, ferrita de manganês, propriedades estruturais, propriedades magnéticas, pH.

SOUSA, Sidney Farias de. **Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de Ferritas de Manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Sintetizadas via Método Sol-gel Usando Água de Coco *in natura* como Agente Quelante / Sidney Farias de Sousa.** 2016. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação (Licenciatura Plena em Física) – Universidade Federal do Amapá.

### ABSTRACT

In this work, manganese ferrite nanoparticles were synthesized by the sol-gel method using coconut water as a natural chelating agent. The influence of pH on the structural and magnetic properties was investigated. For the synthesis of nanoparticles, two different solutions were prepared by dissolving about 5,2 grams of nonahydrate iron nitrate and 0,95 grams of manganese acetate in 25 ml of mature coconut (green). Solutions were mixed, and then this procedure was repeated until achieving 5 solutions. Subsequently, the pH was adjusted using a NaOH 1M solution. The results of X-ray diffraction showed that the samples exhibit single phase MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with cubic structure belonging to the *Fd-3m* space group. The size of crystallites calculated by the Scherer method ranged 10,10 and 16,76 nm. The analysis by Williamson and Hall method indicated that samples have a homogeneous size distribution subjected to a stretching of the network system. Transmission electron microscopy revealed that the particles have irregular shapes and are bonded. Samples have ferromagnetic character and its magnetic properties showed an increase in their actions because increase in pH with saturation magnetization between 50,62 and 63,85 emu / g, remnant magnetization from 1,69 and 6,37 emu / g, coercivity in the range of 14,49 and 87,10 Oersted and magnetic anisotropy in the range 1620 and 1810 erg / cm<sup>3</sup>. Therefore, this work presents a new synthesis route for manganese ferrite nanoparticles, contributing to further research in nanoscience and nanotechnology, areas as explored lately and that has aroused the interest of many researchers due to wide applicability technology and, especially, because of the fascinating properties that nanomaterials present.

Keywords: nanoparticles, manganese ferrite, Rietveld refinement, diffraction of x-rays, magnetic characterization.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>15</b>
3.1 FERRITA DE MANGANÊS .....	15
3.2 MÉTODO SOL - GEL PROTEICO .....	16
3.3 REFINAMENTO RIETIVELD .....	17
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	20
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	21
3.6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS .....	22
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>27</b>
4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS .....	27
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>28</b>
5.1 ESTUDO MICROESTRUTURAL .....	28
5.2 ESTUDO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) .....	33
5.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO APLICADO .....	35
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>41</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A nanociência estuda a matéria e suas propriedades físicas e químicas em escala nanométrica. E paralelamente, a nanotecnologia, termo introduzido pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi, está focada no controle e manipulação da matéria desde a escala atômica até cerca de 100 nanômetros.

O prefixo "nano" está relacionado a uma escala de medida em que um nanômetro representa um bilionésimo do metro ou um milionésimo do milímetro. O termo nanociência foi proposto pela primeira vez em 1959, por Richard Feynman, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, em 29 de dezembro de 1959. Feynman chamava atenção para o fato de que na dimensão atômica, está trabalhando-se com leis diferentes e, assim, devem ser esperados novos efeitos e novas possibilidades de aplicações físicas.

Uma das hipóteses levantadas por Feynman era a de que seria possível condensar, na cabeça de um alfinete, todos os 24 volumes da Enciclopédia Britânica, vislumbrando as futuras descobertas na fabricação de sistemas em escala atômica e molecular (LEONEL&SOUSA 2009).

Nos últimos anos, houve um aumento significativo no interesse dos pesquisadores pela área da nanociência e nanotecnologia. Uma vez que, na escala nanométrica, os materiais se comportam de maneira muito particular e apresentam, com isso, propriedades físicas e químicas pouco conhecidas. Esse interesse também é devido a grande aplicação no dia a dia, principalmente, no que diz respeito à área da tecnologia, indústria (alimento e manufaturado) e medicinal. Assim, existe, hoje, uma variedade de oportunidades ricas e promissoras no que diz respeito ao estudo da nanociência e nanotecnologia.

Neste trabalho, o hábito de crescimento de nanopartículas de ferrita de manganês sintetizadas via método sol-gel usando água de coco *in natura* foi investigado. Teve-se como principal parâmetro para tal estudo a influência do pH na síntese das partículas nanométricas.

Ferritas são materiais tecnologicamente importantes devido às suas propriedades magnéticas e elétricas, com interessantes aplicações em ferrofluidos, revestimentos absorvedores, dispositivos biomédicos e clínicos, suspensão repulsiva para sistemas de levitação, sensores de gás, para a fabricação de núcleos magnéticos de leitura / gravação de cabeças para fitas digitais de alta velocidade ou para a gravação de discos (SAHOO et al, 2007).

Diversos são os métodos empregados na síntese de nanopartículas como, por exemplo, método da co-precipitação, sol-gel, poliol, nanolitografia, moagem, sonólise entre outros. O

método sol-gel é uma técnica útil e atraente para a síntese de partículas em escala nanométrica, devido, principalmente, ao bom controle estequiométrico e a produção de tamanhos estreitos em um curto espaço de tempo de processamento a temperaturas baixas (LEONELL & SOUZA, 2009).

Cada um dos métodos para a preparação de nanopartículas apresentam seus pontos positivos e negativos e viabilizam a escolha de um método em detrimento de outro (YAN, 2004). Bem importante como o método de síntese das nanopartículas, são os precursores utilizados durante o processo.

A água de coco tem se mostrado ser bastante útil como agente complexante para a síntese de nanopartículas usando o método sol-gel, devido, em especial, por apresentar uma cadeia carbônica muito extensa, típica das substâncias proteicas. Este orgânico já foi usado na síntese de ferritas (DANTAS & COUTO, 2007). As conclusões deste estudo agregam novos conhecimentos, sobretudo, para os materiais ferritas, bem como para a área da física da matéria condensada.

## **2 OBJETIVOS**

### 2.1 Objetivo Geral:

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ).

### 2.2 Objetivos Específicos

- i) Testar uma rota de síntese de baixo custo na produção de NP's de ferrita de manganês.
- ii) Analisar o hábito de crescimento das NP's em função do aumento do pH.
- iii) Estudar as propriedades estruturais e magnéticas das partículas nanométricas.

### 3 REVISÃO DA LITERTURA

#### 3.1 FERRITA DE MANGANÊS

As ferritas fazem parte do grupo dos óxidos que possuem uma estrutura denominada de espinélios e tem fórmula geral  $AB_2O_4$  pertencentes a classe de compostos isoestruturais do  $MgAl_2O_4$  um dos primeiros minerais estudados. Os espinélios normalmente são encontrados sob a forma de óxidos simples como  $Fe_3O_4$  ou mistos  $CoFe_2O_4$ . Os materiais ditos espinélios têm sua estrutura formada pelo empacotamento de ânions bivalentes dentro de um arranjo cúbico, sendo que, quando o ânion é o oxigênio  $O^{2-}$ , temos a classe dos óxidos espinélios, e ao mesmo tempo, caso o cátion trivalente seja o ferro  $Fe^{3+}$ , tem-se os materiais denominados ferritas (SILVA, 2012).

As ferritas são representadas quimicamente por  $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ , sendo que  $Me^{2+}$  é um metal de transição ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc). Esses íons podem ocupar dois interstícios formados pelo oxigênio, sítio A com simetria tetraédrica e sítio B que tem simetria octaédrica com o oxigênio nos vértices. Uma célula unitária possui 8 fórmulas químicas, então são ao todo 64 sítios tetraédrico e 32 octaédricos. Esses sítios são parcialmente ocupados por cátions metálicos, sendo 1/8 pelo sítio A e 1/2 por B. A representação mais detalhada é dada por  $(Me_{\delta}^{II}Fe_{1-\delta}^{III})[Me_{1-\delta}^{II}Fe_{1+\delta}^{III}]O_4$ , em que  $\delta$  é o parâmetro de inversão (ARELARO, 2008)

De acordo com Silva (2012) três comportamentos físicos podem ocorrer:

- 1- Quando  $\delta = 0$ , trata-se de uma ferrita dita normal, onde 8 íons metálicos divalentes ocupam o sítio A e os 16 íons de ferro trivalentes ocupam o B.
- 2- Se  $\delta = 1$ , temos a ferrita tipo inversa na qual 8 íons metálicos divalentes e 8 de ferro trivalentes ocupam o sítio A, ao passo que somente 8 íons de ferro trivalentes ocupam o sítio B.
- 3- Caso  $0 < \delta < 1$ , tem-se as chamadas ferritas mistas com estruturas intermediárias.

Os dois primeiros casos são mais ideais e difíceis de acontecer sendo que, geralmente, ocorre uma redistribuição catiônica. Portanto, as ferritas mistas são mais comuns, como no caso da ferrita de manganês que tem parâmetro de inversão 0,8. Isto é, 80% de  $Mn^{2+}$  ocupam o sítio A e 20% o sítio B (ARELARO, 2008).

As ferritas possuem grande aplicação industrial devido, sobretudo, as suas propriedades óticas, magnéticas e estabilidade termodinâmica (SILVA, 2012). Esses materiais já fazem parte do contexto de aplicação da indústria de micro-ondas, fitas de alta velocidade e na gravação em discos. O interesse pelas ferritas é justificado devido seus efeitos de superfície e de confinamento quântico. As aplicações que se mostram mais promissoras são na área de diagnósticos médicos, liberação controlada de remédios e sensores. (FREIRE, 2012).

### 3.2 MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

Dentre os vários métodos de síntese de nanopartículas, o método sol-gel proteico apresenta-se como uma rota simples e de baixo custo se comparado a outros métodos. Tal simplicidade reside, principalmente, no fato de que não se precisa de equipamentos sofisticados nem de reagentes de alto custo, sua excelente qualidade tem chamado atenção de grupos de pesquisa no mundo todo. O método sol-gel proteico é uma modificação no método sol-gel, na medida em que a água de coco substitui os alcóxidos convencionais (NIKISHIDA & COATES, 2003).

A composição bioquímica da água de coco é complexa, uma vez que seus maiores constituintes são açúcares e minerais, e em proporção menor, lipídeos e compostos nitrogenados. Dessa maneira, a formação do sol-gel com a água de coco ocorre quando íons metálicos se ligam quimicamente às proteínas promovendo uma longa cadeia polimérica. Os grupos amina ( $\text{NH}_2$ ) e o carboxilato ( $\text{COOH}$ ) são os principais responsáveis pela complexação do metal (PAGANINI, 2012).

A grande vantagem da utilização da água de coco é que ela tem, naturalmente, uma grande cadeia de proteínas, que são formadas por aminoácido, e que podem facilmente agregar-se a íons metálicos (SAHOO, 2007). Esses aminoácidos possuem propriedades compatíveis com as necessidades do sol-gel, haja visto serem solúveis em água, reagindo tanto com uma base quanto um ácido.

A alanina presente na água de coco possui átomos de oxigênio carregados negativamente que podem se ligar aos cátions. Por outro lado, o nitrogênio do aminoácido possui um par de elétrons livres prontos para receber o íon  $\text{H}^+$ . Dessa maneira, a alanina adquire terminais positivos e negativos, formando tanto cátions como íons (NIKISHIDA & COATES, 2003).

Um sol é uma dispersão coloidal de um sólido em um meio líquido ou em um gás, isto é, o sol é um fluido. O gel pode ser descrito como um sistema de duas fases, uma é o esqueleto sólido e outra é um líquido ou fase gasosa a qual preenche o sistema poroso. Se os poros estão preenchidos com líquido de base alcoólica o sistema é denominado alcogel e, por outro lado, caso o líquido seja removido por secagem térmica, o gel seco é chamado xerogel (LEITE, 2012).

### 3.3 REFINAMENTO RIETVELD DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

Diversas são as técnicas de caracterização de materiais policristalinos (Difração de Raios-x, Curvas de DTA e DTG, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia Eletrônica de Varredura, Raman, ultravioleta, etc.), sendo que cada uma é mais indicada para determinado fim e muitas podem ser usadas para complementar ou corroborar com as conclusões obtidas pela outra técnica.

Os métodos de caracterização que fazem uso do fenômeno da difração, como por exemplo difração de raios-X e difração de nêutrons, são interessantes para (i) indexação de fases cristalinas, (ii) refinamento de estruturas cristalinas, (iii) determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede, (iv) análise quantitativa de fases, (v) determinação de orientação preferencial, etc (MOURA, 2005).

Contudo, o método mais usado, atualmente, é o refinamento Rietveld de estruturas cristalinas. O método de refinamento Rietveld foi proposto pelo físico holandês Hugo M. Rietveld em 1967. Primeiramente, foi usado para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons (KINAST, 2000). Entre 1961 e 1964, Rietveld trabalhava com difração de raios X e de nêutrons por monocristais com o intuito de determinar as estruturas cristalinas destes, pois naquela época a difração de pó era considerada de qualidade inferior.

Com experiência na utilização de computadores para o refinamento de estruturas de monocristais, e devido à facilidade destes em lidar com grande quantidade de dados numéricos, Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas através de dados de difração de pó que se tornou um dos mais importantes métodos de refinamento de estrutura utilizados ultimamente (AMORIM, 2007).

O refinamento Rietveld de estrutura cristalinas usa o método dos mínimos quadrados para ajustar os dados obtidos por meios da difração de raios X e os dados calculados através de um modelo que deve se aproximar da estrutura real da amostra, pois o padrão de difração gerado é com base nesse modelo. Assim, há uma aproximação entre o difratograma teórico, obtido

através de um programa computacional, como por exemplo (FULLPROF), e o difratograma experimental para uma determinada amostra de pó, obtido através da difração de raios X. Os parâmetros inicialmente informados são “melhorados” de maneira interativa num processo cuja convergência resulta no ajuste de uma curva teórica, sendo que essa curva é gerada por uma determinada função como uma Gaussiana ou Lorentziana. Todavia, geralmente se utiliza mais a função pseudo-voigt, pois é a que com frequência melhor se ajusta à difratogramas experimentais de diversas amostras, minimizando a diferença entre a curva teórica e os dados experimentais.

Portanto, o principal objetivo é refinar os parâmetros das amostras. Para isso, parte-se de um modelo cristalino com os parâmetros característico da amostra como posições atômicas, grupo espacial e parâmetros de rede. Através do refinamento do conjunto de parâmetros e seus valores, tem-se uma solução para o refinamento, com a determinação de parâmetros de rede, fatores de vibração térmica, número de ocupação, identificação de impurezas.

O que chama a atenção e faz com o que método Rietveld seja bastante usada no estudo de estruturas cristalinas, reside no fato de que através desse método torna-se possível determinar o tamanho médio dos cristalitos das amostras e quantificação de múltiplas fases. Conseqüentemente, tem-se a possibilidade em saber se de fato trata-se de um material cristalino e conhecer suas propriedades estruturais (KINAST, 2000).

A qualidade de um refinamento é avaliada com base nos denominados fatores de qualidade de ajuste, onde cada fator estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e teóricos. Basicamente, há dois tipos de ajuste: os que consideram e os que não consideram a correção da linha de base (fatores R convencionais de Rietveld e fatores do programa FULLPROF, respectivamente).

Os fatores R são (em %):

a) Fator de Perfil  $R_p$ :

$$R_p = 100 \left( \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i(obs)} \right) \quad (\text{Equação 1})$$

As intensidade observadas e calculadas no ponto  $2\theta_i$  são, respectivamente,  $y_i(obs)$  e  $y_i(calc)$ . Para os fatores R convencionais de Rietveld as intensidades são subtraídas do correspondente valor da linha de base, tal que:

$$y_i(corrigida) = y_i(obs) - y_i(bkg) \quad (\text{Equação 2})$$

b) Fator de perfil ponderado  $R_{wp}$ :

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_i w_i |y_i(obs) - y_i(calc)|^2}{\sum_i w_i |y_i(obs)|^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde  $w_i$  é o peso estatístico observado.

c) Fator de Bragg  $R_B$ :

$$R_B = 100 \frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum_k |I_k(obs)|} \quad (\text{Equação 4})$$

As intensidades integradas observadas correspondente à  $k$ -ésima reflexão são, respectivamente,  $I_k(obs)$  e  $I_k(calc)$ . Na verdade, a intensidade integrada observada é calculada pela fórmula de Rietveld:

$$I_k(obs) = I_k(calc) \sum_i \left[ \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) \frac{y_i(obs) - y_i(bkg)}{y_i(calc) - y_i(bkg)} \right] \quad (\text{Equação 5})$$

onde  $\Omega$  é uma função analítica que descreve o perfil do pico difratado.

d) Fator esperado  $R_e$ :

$$R_e = 100 \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(obs)} \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 6})$$

onde  $(N-P+C)$  é o número de graus de liberdade ( $N$  número de pontos do difratograma,  $P$  número de parâmetros refinados e  $C$  é o número de equações de vínculo entre os parâmetros).

e) Fator de qualidade de ajuste  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (\text{Equação 7})$$

É importante salientar que todos os fatores de ajuste de qualidade são essencialmente numéricos, logo, podem não refletir de fato um bom ajuste. Portanto, é importante que o operador do refinamento esteja constantemente visualizando os gráficos do refinamento, sobretudo, verificando se os picos propostos pelo modelo usado se apresentam no difratograma experimental. Tal análise permite ao usuário a possibilidade de reconhecer falhas de ajuste e/ou experimental e realizar melhor o refinamento (KINAST, 2000).

### 3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Atualmente, existem várias técnicas não destrutivas de caracterização de materiais, dentre elas, a mais frequentemente utilizada é a difração de raios X (DRX). As técnicas que usam DRX são ferramentas essenciais para a caracterização de amostras cristalinas e são muito utilizadas (MOURA, 2005).

A difração de raios X é uma consequência do fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos que constituem um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranjados no espaço de maneira periódica (estrutura cristalina), o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg. A intensidade dos raios X difratados na rede cristalina é medida em função de  $2\theta$ . Onde  $\theta$  é o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe incidente.

A diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos é  $2d\sin\theta$ . Os raios refletidos pelos diferentes planos interferem construtivamente quando a diferença de percurso é igual a um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda  $\lambda$ , ou seja, quando.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

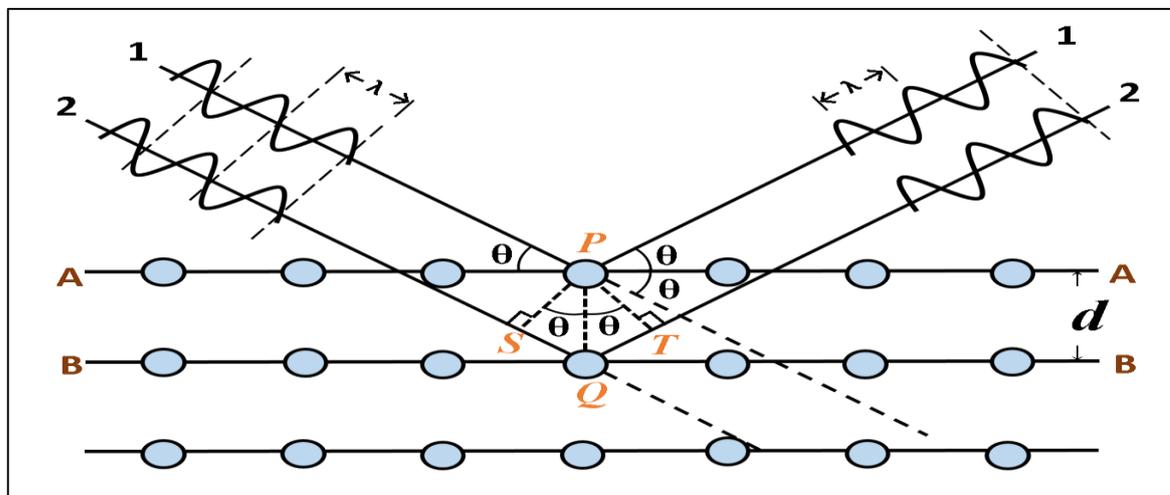
$d$ : representa a distância entre os planos cristalinos;

$\theta$ : é o ângulo de Bragg, ângulos para os quais ocorrem o fenômeno da difração no cristal;

$\lambda$ : é o comprimento de onda dos raios-x;

Essa é a lei de Bragg, que é satisfeita apenas para comprimentos de onda  $\lambda \leq 2d$ . Embora a reflexão seja especular, é apenas para certos valores de  $\theta$  que as reflexões de todos os planos paralelos se somam em fase para formar um feixe difratado intenso. A lei é uma consequência da periodicidade da rede cristalina (KITEL, 2013).

Figura 1 - Esquema ilustrando a condição para lei de Bragg e a difração em planos cristalinos.



### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica análoga à microscopia, no sentido de que a iluminação em um MET é obtida por um canhão de elétrons, que está no topo da coluna do microscópio, enquanto que o sistema de detecção está no fundo (uma tela fluorescente ou um filme fotográfico). A coluna do MET deve estar em vácuo para evitar a contaminação do espécime (amostra) sob o feixe de elétrons, que têm energia suficiente para serem transmitidos através da amostra (tipicamente de 100 – 400 kV). O sinal eletrônico transmitido é magnificado por uma série de lentes eletromagnéticas. O sinal magnificado pode ser observado em duas maneiras: através de difração ou da formação de imagem direta em campo claro ou escuro que são usados para determinar a estrutura cristalográfica e microestrutura, respectivamente. Para a formação da imagem em campo claro, o feixe direto não-espalhado pela amostra atinge o plano da imagem, enquanto que as regiões escuras correspondem às regiões de maior espalhamento de elétrons (menor número de elétrons chega ao plano de imagem). Na outra modalidade (campo escuro), a formação da imagem ocorre com o feixe direto sendo interceptado antes de atingir o plano da imagem (regiões escuras da imagem) e os elétrons espalhados pela amostra são dirigidos para o sistema de formação da imagem final (regiões claras da imagem). A modalidade de campo escuro é muito interessante, particularmente para a observação de cristalitos através de suas reflexões de Bragg, pois a imagem é formada apenas pelos elétrons espalhados pelo plano cristalino desejado. Há também

um outro modo em que os feixes transmitidos e espalhados são usados ao mesmo tempo para criar uma imagem de interferência. A compreensão da formação dessa imagem deve levar em conta a propagação da onda incidente através do objeto e a transferência da onda espalhada por um sistema óptico do microscópio (a lente objetiva). Esse modo é chamado de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) e, para isso, o microscópio de transmissão convencional deve ser de alto desempenho. Isto é, deve possuir um alto grau de estabilidade na corrente das lentes, energia do feixe de elétron e na alta tensão.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para analisar o tamanho, morfologia e estrutura cristalográfica das partículas de ferrita de manganês. O principal equipamento utilizado neste trabalho foi um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (METAR) modelo 2010F da JOEL, em campo claro e com tensão de aceleração de 300 kV. O segundo equipamento utilizado foi um microscópio modelo Morgani, da FEI Company, com uma tensão de aceleração de 80 kV, também em campo claro.

### 3.6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

As propriedades magnéticas das nanopartículas se apresentam, assim como as outras propriedades, de maneira bem particular e diferentes daquelas das quais correspondem os materiais em escala macroscópica.

Essas propriedades se devem em grande parte pela existência de monodomínios magnéticos, regiões nas quais predomina um só alinhamento magnético. Cada átomo se comporta como um pequeno ímã permanente e se alinha, espontaneamente, com cada vizinho, gerando as regiões de domínio magnético.

Entre esses domínios, os momentos têm sua energia aumentada e, devido estarem orientados de maneira aleatória, a magnetização total é nula, na ausência de um campo externo (ARELARO, 2008).

Tais propriedades magnéticas dos nanomateriais estão relacionadas intimamente com a configuração dos spins dos átomos bem como suas interações. As interações de troca entre átomos de sítios adjacentes induzem a um ordenamento paralelo ou antiparalelo desses spins. Tal comportamento eletrônico gera o aparecimento de propriedades diamagnéticas, ferromagnéticas, paramagnéticas, antiferromagnéticas ou ferrimagnéticas (SILVA, 2012).

As interações para materiais espinélios, que é o caso das ferritas, só é possível devido à presença dos elétrons do oxigênio, sendo denominadas de super troca. Os íons do sítio A, assim

como do sítio B, ocupam nó de sub redes de spins com ordenamento ferro ou antiferromagnético.

Todavia, devido a uma distribuição não igual dos íons entre os sítios, o comportamento global é ferrimagnético (SILVA, 2001). O estudo dessas propriedades é possível na medida em que se faz com que este material interaja com um campo magnético externo, avaliando assim, por exemplo, o parâmetro referente a suscetibilidade magnética. Pode-se defini-la como a razão entre a magnetização do material pelo campo externo aplicado:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{Equação 9})$$

As propriedades magnéticas estão intrinsecamente relacionadas com a magnetização (M) dos materiais em resposta a um determinado campo magnético externo aplicado (H). Este parâmetro serve para avaliar o comportamento magnético deste material e classificá-lo em diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético ou ferrimagnético. A magnetização se dá quando se aplica um campo magnético externo fazendo com que ocorra assim um alinhamento dos momentos magnéticos desse material que passa, portanto, a gerar também um campo magnético, e por isso apresenta propriedades magnéticas.

Essas propriedades podem ser divididas em dois grupos de magnetização, os de magnetização forte que englobam materiais magnético e antiferromagnético de acordo com o sentido e intensidades de seus momentos, e os de magnetização fraca os diamagnéticos e paramagnéticos.

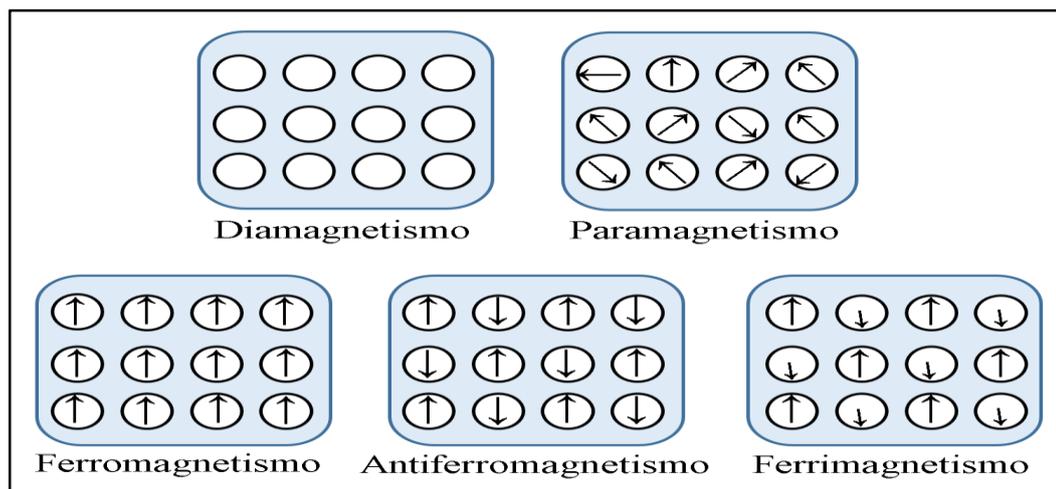
De acordo com Ferreira (2008), a classificação das propriedades magnéticas pode ser dada da seguinte maneira:

- 1- Materiais Ferromagnéticos: são aqueles que possuem um alinhamento paralelo entre o campo gerado espontaneamente pelo material e o campo magnético externo aplicado, criando um campo resultante muito maior que o aplicado. Costumam apresentar permeabilidade magnética muito maior que a unidade. Tornam-se paramagnéticos quando colocados a temperatura maiores que temperatura de Curie (temperatura limite para que o material se mantenha ferromagnético).
- 2- Materiais Ferrimagnéticos: possuem dois tipos de magnetização espontânea orientadas antiparalelamente. O alinhamento em paralelo e mais intenso que seu oposto, fazendo com que se tenha uma interação positiva com o campo externo. Nesse caso, a magnetização resultante não se torna nula, e sim inferior ao caso ferromagnético. Possui permeabilidade muito maior que a unidade, sendo facilmente magnetizados, podendo

apresentar também características dos materiais ferromagnéticos. Para as ferritas, o sítio A será antiferromagnético, ao passo que o sítio B tenderá ao ferromagnético.

- 3- Materiais antiferromagnético: neste caso a interação de troca entre átomos adjacente faz com haja uma orientação antiparalela e de mesmo modulo, apresentando um magnético muito inferior ao do campo aplicado ou até mesmo nulo. A suscetibilidade tende a zero quando a temperatura possuir também tal tendência.
- 4- Materiais Diamagnéticos: seu momento magnético não possui caráter permanente como dos ímãs, entretanto, quando submetidos a um campo magnético externo, respondem sempre com a tendência de se afastarem nas regiões onde se encontra a maior intensidade do campo, possuindo assim magnetismo negativo. São matérias que se magnetizam em sentido oposto do campo aplicado. Tornam-se fracamente magnetizados. Apresentam baixa permeabilidade. Não apresentam magnetização espontânea a campo nulo.
- 5- Materiais Paramagnéticos: a quantidade de magnetização é proporcional ao campo aplicado. Se tornam magnetizados na mesma direção do campo aplicado. Apresentam permeabilidade ligeiramente maior que a unidade sendo que seus efeitos só são analisados a temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos. Não apresentam magnetização espontânea a campo nulo.

Figura 2 – Diagrama do comportamento do momento magnético para distintas propriedades.

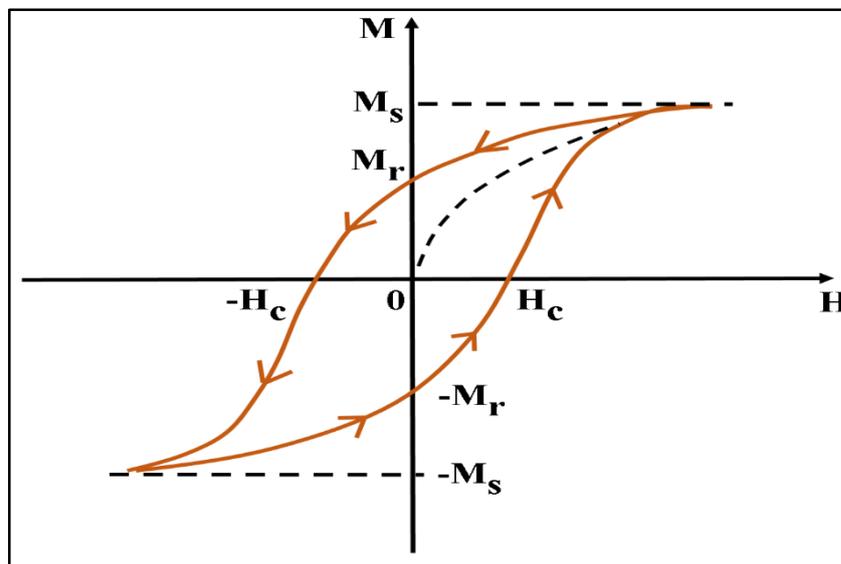


O estudo das propriedades magnéticas, bem como a classificação do material de acordo com o exposto acima se dá através de um estudo baseado na análise da curva de histerese para materiais ferromagnéticos. A curva de histerese é uma das principais técnicas utilizadas no

estudo e classificação de matérias magnéticos, pois fornece parâmetros tais como magnetização de saturação ( $M_s$ ), campo coercitivo ou coercitividade ( $H_c$ ) e magnetização remanescente ( $M_r$ ) que são propriedades dos materiais ferromagnético (FREIRE, 2012).

Ao se aplicar um campo magnético externo a um material desmagnetizado, este apresentará um aumento em sua magnetização de maneira não linear até que atinja um valor máximo, denominado de magnetização de saturação ( $M_s$ ), onde nesse instante todos os momentos magnéticos desse material se alinham em uma única direção. Diminuindo esse campo, a magnetização também diminui até um valor residual chamado magnetização remanescente ( $M_r$ ), ainda que o campo externo seja nulo. Por último, para que a magnetização seja nula faz necessário aplicação de um campo negativo, campo coercivo ( $H_c$ ). Então, com o aumento negativo haverá polarização oposta até atingir outra vez a saturação. A redução do campo a zero deixa a magnetização remanescente negativa, e aumentando-se ainda mais o campo, o material fica novamente saturado. Esse fenômeno é denominado ciclo de histerese magnética (PEDRA, 2011).

Figura 3 – Perfil de uma curva de histerese.



A curva de histerese é obtida com a aplicação de um campo externo até a saturação, isto é, a condição em que todos os dipolos magnéticos possíveis são alinhados na direção do campo externo. Aplicando um campo reverso ocorre a desmagnetização onde é possível se extrair as grandezas que caracterizam os materiais. Aponta Soares (2005), os seguintes conceitos:

- 1- Coercitividade ou campo coercivo é a resistência a um campo desmagnetizante (contrário ou reverso). Quanto maior a coercitividade mais difícil a desmagnetização de um ímã permanente.
- 2- Magnetização de saturação ( $M_s$ ) é uma propriedade intrínseca do material e quanto maior for essa propriedade maior será o campo produzido pelo ímã.
- 3- Campo remanescente ou remanência é o campo produzido por um material magnetizado, ou o campo retido quando há eliminação do campo externo aplicado. O limite superior dessa propriedade é dado pela magnetização de saturação do material ( $M_s$ ). Também depende do grau de orientação cristalográfica dos grãos magnéticos do material.

A resposta dada por um material diante da aplicação de um campo magnético externo trata-se de um fator importantíssimo para o estudo desse material, já que pode fornecer bastante informação a respeito de suas propriedades magnéticas. Portanto, o perfil do gráfico fornecido por meio da resposta a esse campo magnético externo permite identificar que comportamento magnético possui esse material.

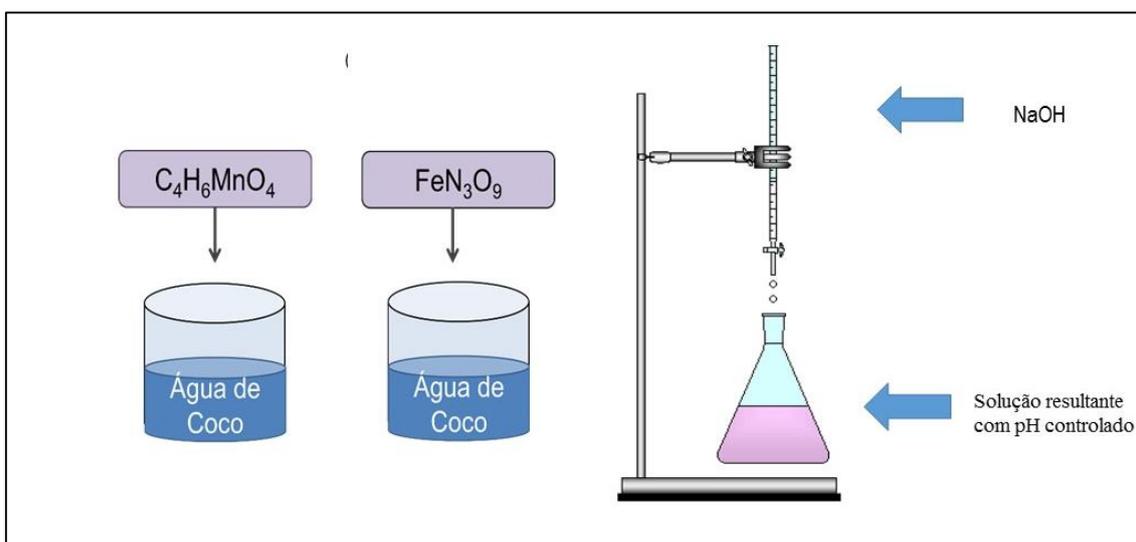
## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

Para a síntese das nanopartículas usando o método sol-gel proteico, preparou-se 2 soluções distintas dissolvendo-se 5, 206 gramas de nitrato de ferro nonahidratado  $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e 0,951 gramas de acetato de manganês  $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4$  em 25 mL de água de coco *in natura*. E em seguida, misturou-se as duas soluções. Repetiu-se esse procedimento até que se obtivesse 5 soluções resultantes. Preparou-se também uma outra solução de 50 mL de hidróxido de sódio NaOH a 1 molar para controlar o pH de cada solução resultante.

Em seguida, com o uso da solução básica (técnica de titulação), controlou-se o pH de cada amostra até que atingissem distintos valores do parâmetro em questão. Assim, obteve-se cinco soluções com pH 2; 4; 7; 10; e 12. Foram feitas amostras únicas, sem repetição das medições de pH. Todo o procedimento foi realizado a temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras permaneceram em uma estufa a temperatura de 60°C por 72 h. E por último, as porções contendo xerogel foram calcinadas em forno mufla durante 60 minutos a 400°C para, enfim, a obtenção dos pós contendo as nanopartículas. O procedimento de síntese pode ser observado de maneira ilustrativa conforme a figura 4.

Figura 4 – Diagrama ilustrativo do procedimento de síntese mostrando as soluções fornecedoras dos íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$ .

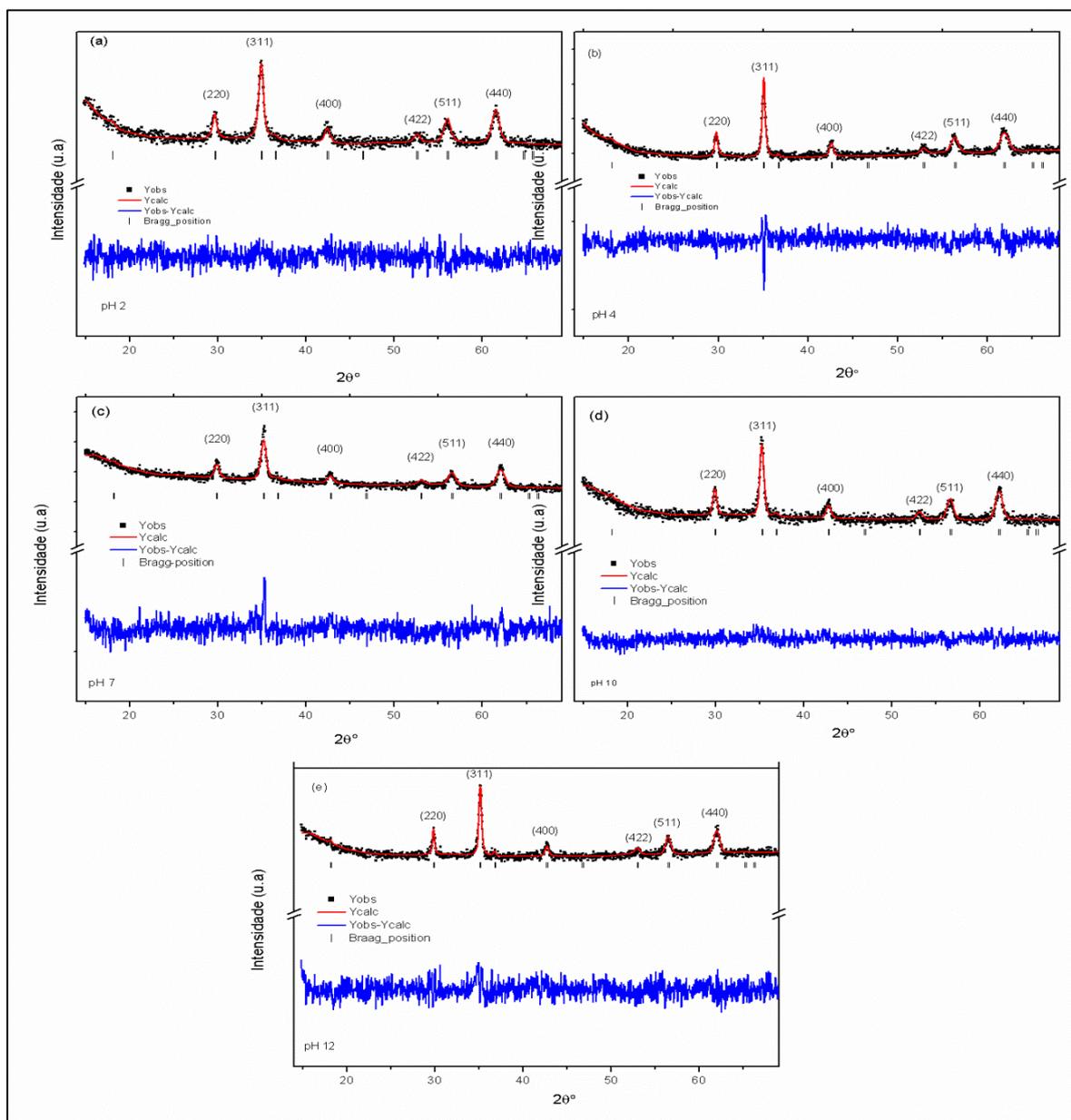


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ESTUDO MICROESTRUTURAL POR DRX

Para o estudo da cristalinidade e morfologia das partículas foi utilizado o método de refinamento Rietveld de estruturas cristalinas. Para tanto, os espectros de DRX usados corresponderam às famílias de planos {220}; {311}; {400}; {422}; {511}; {440}. Os difratogramas para as amostras sintetizadas a diferentes pH's são mostrados na figura 5.

Figura 5 – Espectros de DRX das amostras: (a) pH 2, (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10 e (e) pH 12.



Os gráficos apresentam duas curvas uma em preto que são os pontos experimentais obtidos por DRX, em vermelho que é o ajuste teórico e as linhas em azul correspondem a diferença entre os pontos experimentais e teóricos.

Os gráficos da figura 5 mostram um aumento na intensidade dos picos indicando amostras mais homogêneas, bem como um estreitamento da largura a meia altura indicando um aumento no tamanho do cristalito devido ao aumento do pH. O refinamento Rietveld mostrou que as amostras apresentam estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd-3m$ . Os espectros de DRX para as amostras não apresentaram picos de difração referente fases secundárias nem picos de impurezas.

O tamanho médio dos cristalitos para a ferrita de manganês foi determinado usando a equação de Scherer que relaciona à largura dos picos a meia altura com o tamanho do cristalito em uma determinada orientação cristalográfica:

$$D_{(h,k,l)} = \frac{k\lambda}{\beta_{(h,k,l)} \cos \theta} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde  $k$  é uma constante (fator de forma) usualmente 0,9;  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação empregada na difração de raios-x;  $D$  o tamanho do cristalito;  $B$  a largura dos picos a meia altura, em radianos;  $\theta$  é o ângulo em que se encontra o pico máximo.

Todavia, deve-se considerar a contribuição instrumental na largura dos picos devido à limitação do equipamento (difratômetro). Esta contribuição foi sugerida por Gaglioti e é expressa pela seguinte equação:

$$\beta_{inst}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (\text{Equação 11})$$

Dessa forma, assumindo que os picos possuem a forma de gaussianas, para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos utiliza-se:

$$\beta_{(h,k,l)} = \sqrt{\beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (\text{Equação 12})$$

Por outro lado, é importante salientar que o tamanho dessas nanopartículas encontrado através da equação de Scherer não leva em conta efeitos da microdeformação na estrutura cristalina. Com isso, trata-se de um tamanho médio aproximado que não descreve a situação física real da amostra. A correção para introdução desse parâmetro no cálculo do tamanho desses cristalitos foi proposta por Williamson&Hall (FERREIRA, 2010):

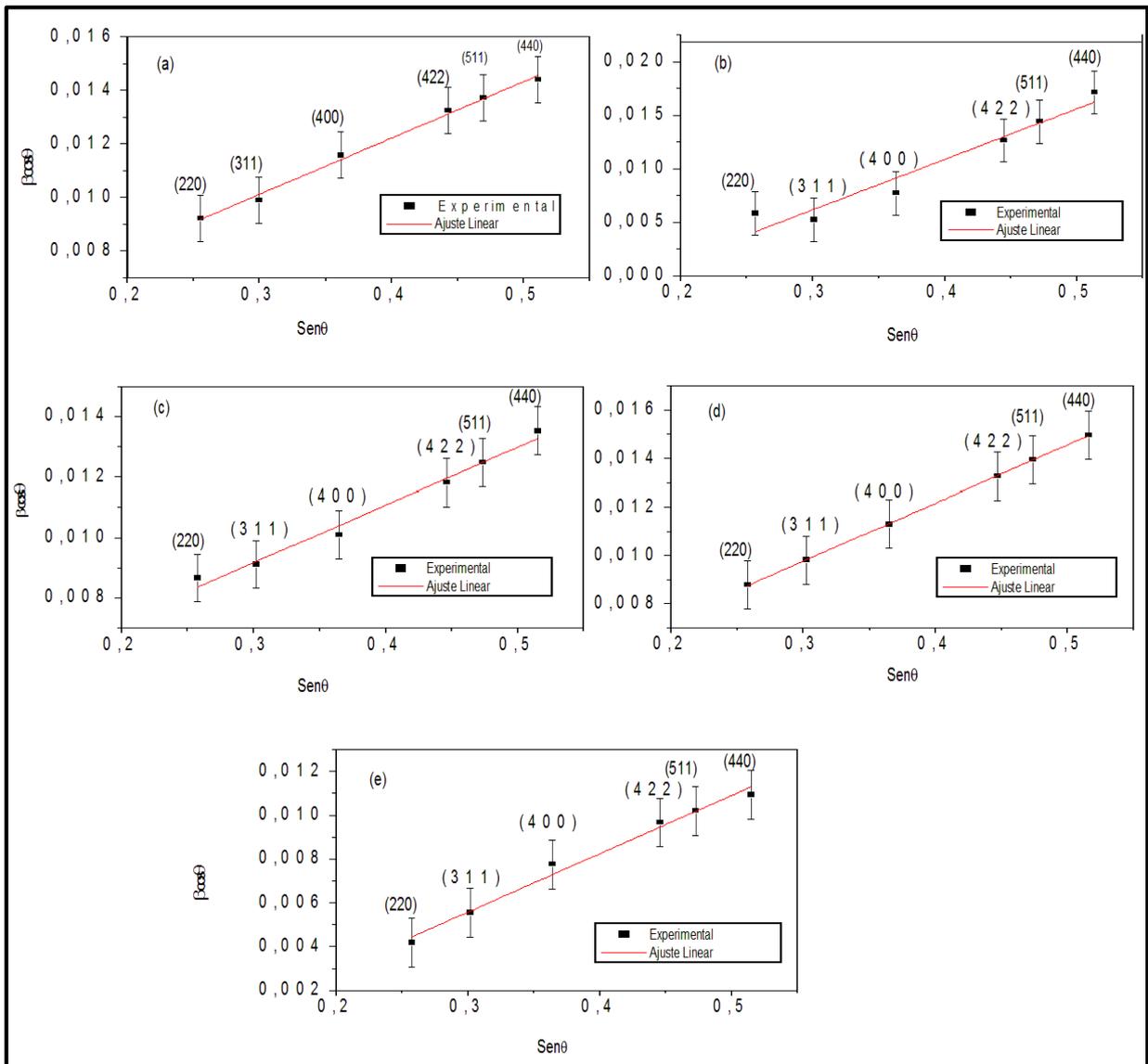
$$\beta_{(h,k,l)} \cos \theta_{(h,k,l)} = \frac{\kappa\lambda}{\langle D \rangle} + 4\langle \varepsilon \rangle \sin \theta_{(h,k,l)} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

$k$  é uma constante 0,9;  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação empregada na difração de raio x;  $\langle D \rangle$  é o tamanho médio do cristalito incluindo micro deformações na rede;  $B$  a largura dos picos a meia altura;  $\langle \varepsilon \rangle$  é o coeficiente de deformação.

A técnica de Williamson-Hall consiste na determinação do tamanho médio do cristalito e a microdeformação da rede comparando o coeficiente linear e angular obtido a partir do gráfico de  $\beta_{(h,k,l)} \cos\theta_{(h,k,l)}$  versus  $\text{sen}\theta_{(h,k,l)}$ , ou seja, comparado a uma reta  $y = ax + b$ . É importante ressaltar, entretanto, que esse método considera que a microdeformações na rede é considerado uniforme em todas as direções cristalográficas. A figura 6 apresenta o perfil dos gráficos.

Figura 6 – Gráficos de Williamson-Hall das amostras: (a) pH 2, (b) pH 4, (c) pH 7, (d) pH 10 e (e) pH 12.



Os gráficos obtidos usando o método de Williamson&Hall permitem um estudo mais profundo com respeito à homogeneidade de tamanho de cristalitos. Se o gráfico for uma reta, indica que a amostra apresenta uma distribuição homogênea de tamanho de cristalito e, além disso, se for uma reta crescente, a microdeformação é positiva, e, portanto, há uma expansão na rede cristalina. Por outro lado, se a reta for decrescente, apresentando microdeformação negativa, há uma contração na rede. E por fim, quando o gráfico tem um formato parabólico, a amostra é cristalograficamente heterogênea e, ao contrário do caso anterior, apresenta duas regiões distintas, sendo uma em que apresenta domínio de compressão ao mesmo tempo outra região que apresenta uma expansão. Dessa maneira, da figura 6 conclui-se que todas as amostras apresentam uma distribuição homogênea de tamanho de cristalito, uma vez que o perfil de seus gráficos é de retas crescentes e, conseqüentemente, a microdeformação é positiva indicando que a rede cristalina está sob regime de distensão.

Utilizando as técnicas de difração de raios X, bem como o refinamento Rietveld, foi possível obter informações da estrutura cristalina das amostras. As informações com os parâmetros estruturais da rede são apresentadas na tabela 1, bem como o resultado do cálculo do tamanho de cristalito obtidos através dos métodos de Scherer e de Williamson&Hall.

Tabela 1. Tamanho médio de cristalito ( $D$ ); parâmetros de rede ( $a = b = c$ ); micro deformação ( $\langle \varepsilon \rangle$ ) e volume da célula ( $V$ ).

<b>pH das amostras</b>	<b><math>a</math> (nm)</b>	<b><math>D^a</math> (nm)</b>	<b><math>\langle D \rangle^b</math> (nm)</b>	<b><math>V (A^0)</math></b>	<b><math>\varepsilon_x 10^{-3}</math></b>
2	8,52	10,10	36,48	619,45	4,26
4	8,48	14,03	20,51	611,03	10,83
7	8,45	11,04	35,71	604,89	4,49
10	8,44	10,17	53,12	602,26	5,96
12	8,46	16,76	47,81	607,20	7,04

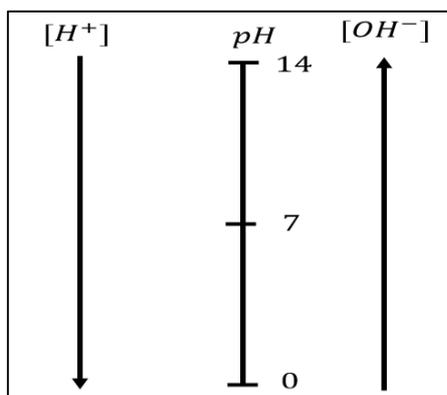
<sup>a</sup> Usando método de Scherer; <sup>b</sup> Usando o método de W&H

Pode-se notar que os parâmetros estruturais ‘V’ e ‘a’ diminuem de acordo com o aumento do pH. Observa-se também que há uma oscilação moderada no crescimento desses cristalitos entre pH 2 e 10. Por outro lado, o crescimento torna-se mais acentuado comparando os extremos da escala de pH. Portanto, houve um aumento no tamanho dos cristalitos devido um aumento no pH. Esta oscilação no tamanho médio também já foi encontrada em outros

trabalhos investigando a influência do pH na síntese de nanopartículas, como no trabalho de VARADHSESHAN et al (2014).

Esse crescimento tem sua explicação dentro da físico-química da metodologia de síntese. Diversos parâmetros como temperatura, quantidade de reagentes entre outros, são responsáveis pelo aumento ou diminuição das nanopartículas. De início, é fundamental que se tenha em mente que o aumento do pH e a concentração de íons  $e$ , conseqüentemente, a disponibilidade de  $O^{2-}$  caminham em mesmo sentido. Ou seja, à medida que se aumenta o pH da solução, passando de uma solução ácida para básica, a concentração de íons  $OH^-$  aumenta e, por outro lado, a concentração de  $H^+$  diminui, como mostra a figura 7.

Figura 7 – Escala de pH e variação da concentração de íons.

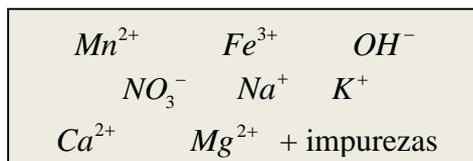


Uma vez que a temperatura de síntese e quantidade dos reagentes permanganato de manganês e nitrato de ferro foram fixas durante a preparação das amostras, o agente químico determinante para a morfologia das amostras foi o pH, isto é, a concentração íons  $OH^-$ , ou mais especificamente, uma relação entre a concentração de íons metálicos, provenientes dos nitratos de partida, e a respectiva concentração de íons hidroxila.

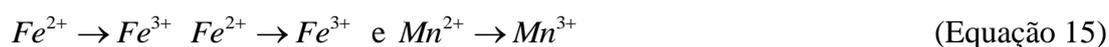
$$\frac{[Me]}{[OH^-]} \rightarrow [Me] = [Mn^{2+}] + [Fe^{3+}] \quad (\text{Equação 14})$$

Entretanto, a menção a íons exposta acima é uma relação simplificada havendo presença de diversos outros íons provenientes da composição bioquímica da água de coco, hidróxido de sódio e dos nitratos de partida, como mostrado na figura 8. No entanto, seus efeitos e contribuição para o crescimento dos cristais são baixos. Assim, resultante da mistura das soluções temos um aglomerado de íons que, dependendo de sua afinidade química e condições durante a síntese, formarão nanopartículas com diferentes tamanhos.

Figura 8 – Íons provenientes da composição bioquímica da água de coco.



O tamanho do cristalito depende da quantidade de células unitárias que se organizam periodicamente no espaço. Esta célula, por sua vez, depende de um aglomerado de átomos ligados entre si. Nesse sentido, após a dissociação, à medida que os íons se ligam e a rapidez com que isso acontece é fundamental no processo de crescimento dos cristalitos. A oxidação do ferro e manganês também contribui de maneira muito significativa no crescimento, isto é, a perda de elétrons e aumento da carga, promovida pelos íons hidroxilas e  $NO_3^{-}$ , conforme equação 15.



A oxidação do manganês é mais provável a temperaturas próximas a 900°C (PONTES, 2012). As amostras foram sintetizadas a 400°C, logo, ocorre basicamente somente a oxidação do ferro. Uma vez que se inicia o processo de síntese com pouca concentração de  $OH^{-}$  e uma pequena disponibilidade de íons  $O^{2-}$  para que se liguem aos íons de ferro e manganês, é possível oxidar íons de ferro e, portanto, aumentar progressivamente o tamanho das NP's à medida em que se aumenta o pH do meio no qual são sintetizadas as nanopartículas.

## 5.2 ESTUDO POR MICROSCOPIA ELTRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As amostras de ferrita de manganês também foram caracterizadas usando a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Esta técnica é muito importante no estudo das propriedades de materiais nanométricos, pois fornece uma distribuição do tamanho de partícula e informações relativas a homogeneidade das partículas, bem como sua forma e organização. Tal técnica opera bombardeando a amostra com um feixe de elétrons e usa lentes eletromagnéticas. As imagens são formadas devido duas regiões de contraste, uma região clara onde há incidência de elétrons e outra região escura onde não houve a incidência de elétrons. As medidas foram realizadas usando o Microscópio do laboratório CMnano-UFS, em Sergipe. As imagens foram tratadas utilizando o software ImageJ e são apresentadas na figura 9 e seus respectivos histogramas na figura 10.

Figura 9 - imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras: (a) pH 2, (b) pH 7 e (c) pH 12.

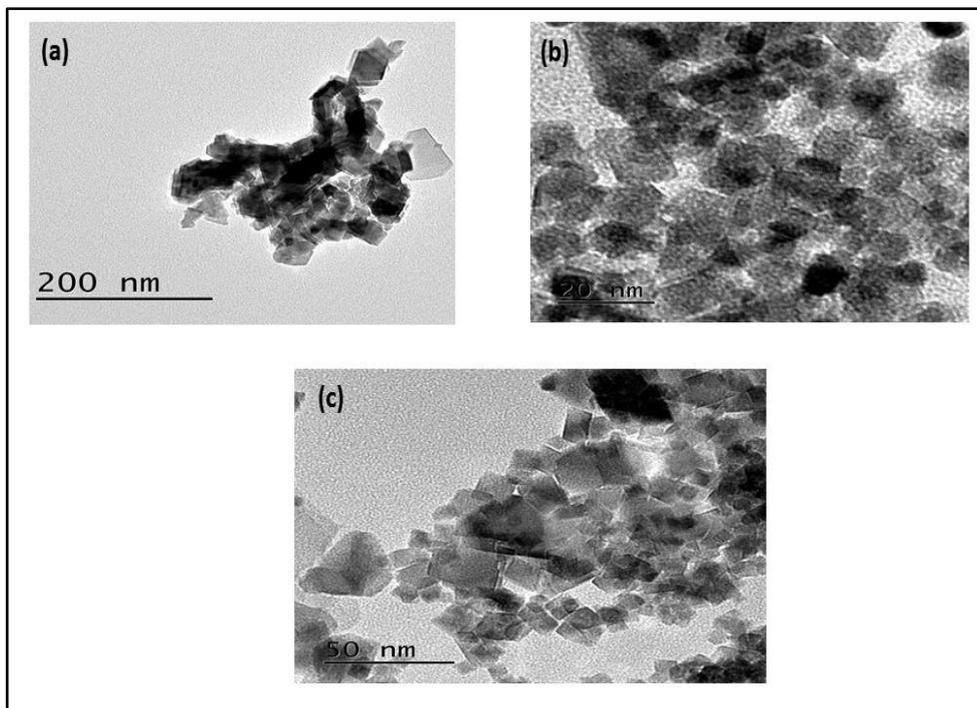
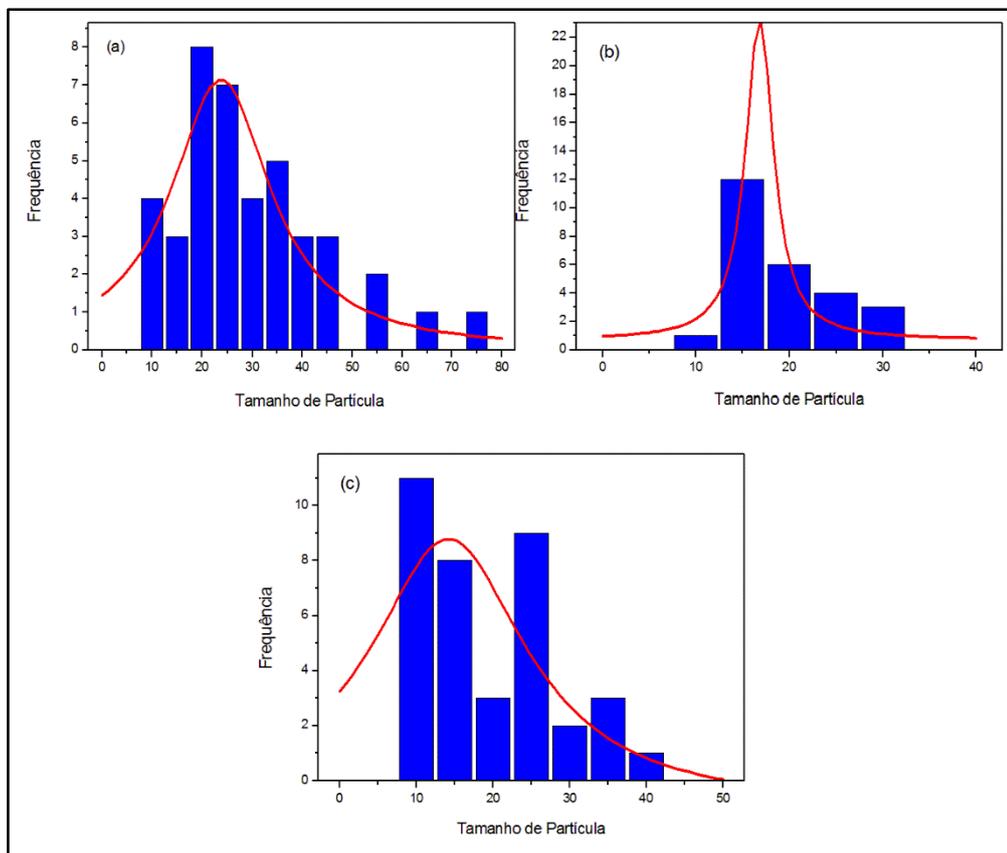


Figura 10 - histograma de distribuição de tamanho de cristalito para amostras: (a) pH 2, (b) pH 7 e (c) pH 12.



O tamanho das partículas usando MET apresentaram uma tendência de diminuição de acordo com o aumento do pH. Os tamanhos médios das partículas encontradas usando MET foram 23,77 nm; 16,83 nm e 14,17 nm correspondente, respectivamente, as amostras de pH 2, 7 e 12.

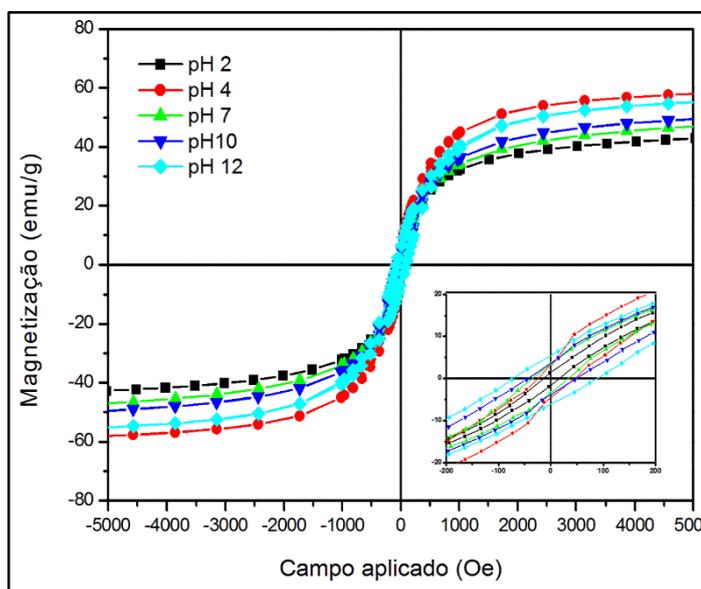
Com relação à homogeneidade, forma e organização, observando a figura 9 nota-se que para todas as amostras a microscopia eletrônica de transmissão revela que as partículas possuem formatos irregulares e bastante desorganizadas uma em relação a outra e também se apresentam aglomeradas. Portanto, as amostras não apresentam boa homogeneidade de forma.

### 5.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO APLICADO

A curva de histerese é obtida com a aplicação de um campo externo até a saturação, isto é, a condição em que todos os dipolos magnéticos possíveis são alinhados na direção do campo. Nesse sentido, a resposta dada por um material diante da aplicação de um campo magnético externo é um parâmetro importante para o estudo desse material, já que pode fornecer bastante informação a respeito de suas propriedades magnéticas. Sendo assim, o perfil do gráfico permite identificar que comportamento magnético possui esse material.

As medidas de magnetização para todas as amostras com pH entre 2 e 12 foram realizadas à temperatura ambiente usando um magnetômetro SQUID (superconducting Quantum Interference Device) no laboratório da UFS. As curvas de histerese para as amostras de ferritas de manganês a diferentes pH são mostras na figura 11.

Figura 11- curvas de histerese das amostras com pH variando de 2-12.



Analisando os gráficos, nota-se que todas as amostras possuem caráter ferromagnético, tendo em vista possuírem curvas de histerese simétricas em relação ao zero para as medidas de magnetização, característica intrínseca de materiais dessa natureza. E também se nota que as nanopartículas não apresentam superparamagnetismo, uma vez que não apresentam campos coercitivos e valores de magnetização remanescente nulo, fato que impossibilitam manifestação de tal propriedade, bem como não possuem também propriedades paramagnéticas devido ausência de linearidade nos gráficos de magnetização.

Agora, analisar-se-á o comportamento para as propriedades denominadas de campo coercitivo  $H_c$ , magnetização remanescente  $M_r$  e magnetização de saturação  $M_s$ , as quais certamente podem mudar de acordo com o pH no qual as nanopartículas foram sintetizadas, haja vista mudanças estruturais que podem fazer com que ocorra uma tendência a surgir diferentes orientações e intensidades para os momentos magnéticos dos monodomínios dessas partículas e, conseqüentemente, distintas respostas a exposição a um campo magnético externo. Para tal análise, deve-se observar a tabela 2.

Tabela 2 – Comportamento das propriedades  $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$  e constante de anisotropia para distintos valores de pH.

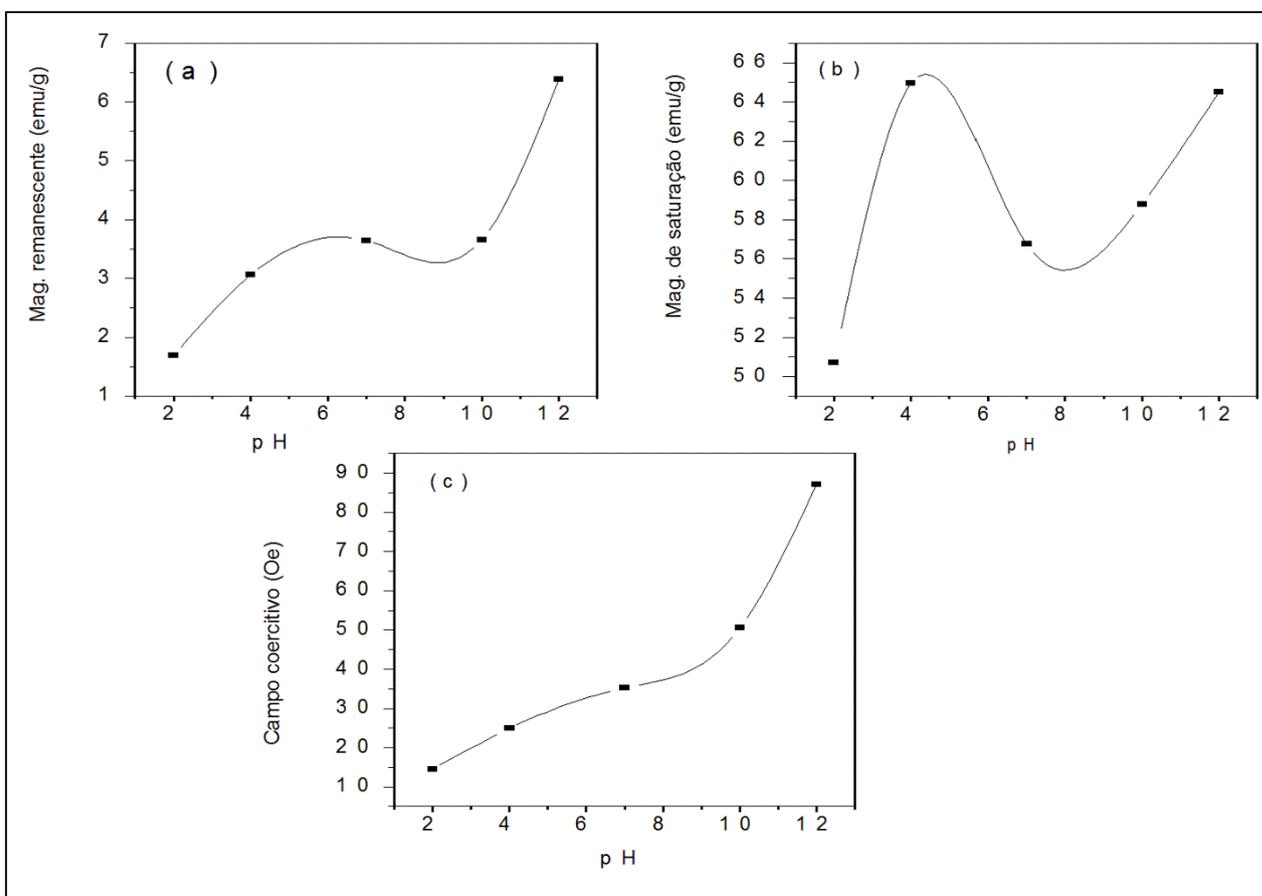
pH	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oersted)	$K_1$ ( $10^3$ erg / $cm^3$ )
2	50,62	1,69	14,49	1,62
4	65,24	3,05	24,93	1,50
7	58,46	3,64	35,23	1,95
10	59,39	3,65	50,54	1,82
12	63,85	6,37	87,10	1,81

No que se refere às propriedades de magnetização, diversos fatores são responsáveis por mudanças em seu comportamento como temperatura, tamanho médio de cristalitos, pH, presença de multidomínio e suas possíveis interações (SCHETTINO, 2009). Também temos que a magnetização remanescente depende do grau de orientação cristalográfica dos grãos magnéticos do material. As propriedades magnéticas, portanto, tendem a se manifestar de mais intensa para valores de pH altos, ficando a exceção por conta das medidas de magnetização de saturação que tendem a oscilar, como mostra a tabela 2 e a figura 12. Entretanto, George et. al (2005) encontraram um aumento na magnetização de saturação com o aumento do tamanho de cristalito, ao passo que outros autores observaram uma diminuição.

Importante ressaltar também que os valores para a magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercitividade encontrados são valores bem próximos dos apontados em outros trabalhos de investigação de materiais ferritas como encontrados por Prasad et al (2014) e Arelaro (2008).

A relação a ser feita entre essas propriedades magnéticas e o hábito de crescimento das nanopartículas em função da alteração de pH é fundamental para explicar os resultados obtidos neste trabalho, pois com um aumento dos tamanhos de cristalitos é esperado uma maior quantidade de domínios magnéticos que é fator primordial em possíveis alterações em propriedades magnéticas dos materiais, e isso está em concordância com nosso trabalho, pois houve um aumento no tamanho das nanopartículas, bem como também uma tendência de aumento das grandezas magnetização remanescente, saturação, campo coercitivo.

Figura 12-comportamento das propriedades magnéticas em função do aumento de pH: (a) magnetização remanescente, (b) magnetização de saturação e (c) campo coercitivo.



Uma outra propriedade magnética presente das NP's é a anisotropia, a qual está relacionada a uma mudança nas curvas de magnetização devido alterações na direção do campo aplicado. Depende de alguns fatores como estrutura cristalina, stress na rede cristalina, temperatura, simetria cristalina, distância entre íons vizinhos. Apresenta valores distintos, pois existem direções preferenciais chamados de eixos de fácil magnetização. Portanto, a anisotropia magnética é reflexo da relação de dependência das propriedades magnéticas dos materiais com a direção na qual é aferida essas medidas.

Através da equação da lei de abordagem a saturação, pode-se determinar a constante de anisotropia e a magnetização de saturação, através de uma regressão linear como apontado por Han et al (1994):

$$M(H) = M_s - \frac{BM_s}{H^2} \quad (\text{Equação 16})$$

Com 
$$B = \frac{4K_1^2}{15M_s^2} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde: B é uma constante denominada de parâmetro de anisotropia; K constante de anisotropia; Ms magnetização de saturação.

Reescrevendo e substituindo 9 em 8 segue:

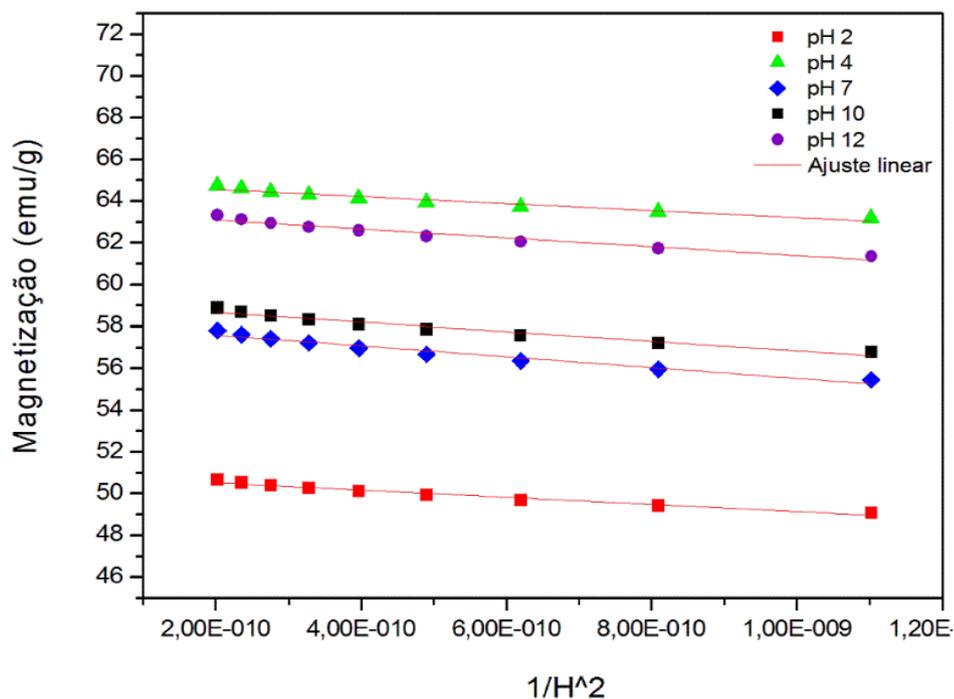
$$M(H) = M_s - \frac{4K_1^2}{15M_s} \frac{1}{H^2} \quad (\text{Equação 18})$$

Através do gráfico de M (H) versus  $1/H^2$  determina-se o coeficiente angular e linear da reta genérica  $y(x) = -ax + b$  tal que:

$$b \equiv Ms \quad \text{e} \quad a \equiv \frac{4K_1^2}{15M_s} \quad (\text{Equação 19})$$

Dessa maneira, determinou-se o perfil do gráfico e calculou-se os parâmetros de magnetização de saturação e os valores da constante de anisotropia magnética. O perfil dos gráficos da lei de abordagem a saturação é apresentado na figura 13, bem como seus valores dos parâmetros magnéticos citados estão presentes na tabela 2.

Figura 13- perfil da curva da lei de abordagem a saturação para as amostras com pH 2-12.



A anisotropia do material tende a oscilar na medida em que se aumenta o pH no qual as amostras foram sintetizadas. Suas propriedades magnéticas, portanto, ficam cada vez mais suscetíveis à direção do campo magnético aplicado frente às quais tais propriedades estão sendo medidas. Isto, por outro lado, significa que existe cada vez mais uma forte dependência das propriedades com a intensidade dos momentos magnéticos dos átomos vizinhos, simetria da rede e a distância entre os átomos ou íons.

## 6 CONCLUSÃO

O método sol-gel proteico mostrou-se eficaz na obtenção de nanopartículas de ferrita de manganês sintetizadas através de uma rota química de baixo custo se comparado com outros métodos de síntese. Os resultados da difração de raios X mostram que as amostras apresentam fase única de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  com estrutura cúbica pertencem ao grupo espacial  $Fd-3m$ . Os tamanhos dos cristalitos encontrados usando a equação de Scherer foram entre 10,10 e 16,76 nm. A análise pelo método de Williamson&Hall indicou que as amostras possuem uma distribuição homogênea de tamanho de cristalitos sujeitas a um regime de distensão da rede. Microscopia eletrônica de transmissão revelou que as partículas possuem formatos irregulares e encontram-se aglomeradas. As amostras possuem caráter ferromagnético e suas propriedades magnéticas apresentaram aumento em suas medidas devido aumento do pH no qual as amostras foram sintetizadas.

Portanto, este trabalho apresenta uma nova rota de síntese para nanopartículas de ferrita de manganês, contribuindo para mais estudos na área de nanociência e nanotecnologia, áreas tão exploradas ultimamente e que têm despertados o interesse de muitos pesquisadores devido à aplicabilidade tecnologia e, principalmente, devido as interessantes propriedades que os materiais nanométricos apresentam.

Por fim, o modo como o pH é determinante no hábito de crescimento de nanopartículas e o uso da água de coco (como agente quelante) é de grande relevância para o estudo dos materiais ditos ferritas.

## REFERÊNCIAS

- AMORIM, C. L. G. **Estudo do Efeito das Interações Água-argila no Inchamento de Argilominerais Através de Difração de Raios-x.** 2007. 145 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2007.
- ARELARO, A. D. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas.** 2008. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.
- ARAÚJO, J. C. de; MOREIRA, E. L.; MORAES, V. C. A. & MOREIRA, A. P. D. **Análise Estrutural de uma Hidroxiapatita Carbonatada pelo método de Rietveld aplicando funções de perfil diferentes.** REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 61(4): 479-484, out. dez. 2008.
- BASTOS, R. M. P. **Nanotecnologia: uma revolução no desenvolvimento de novos produtos.** 2006. 35 f. Monografia - Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais. 2006.
- BRITO, P. C. A. **Nanocristais de Hexaferrita de Estrôncio (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) Obtidas por Processo Sol-Gel.** 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2006.
- HAN, D; YANG, Z. ZENG, H.X. **Cation Site Preference and Magnetic Properties of Co-Sn-Substituted Ba Ferrite Particles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* v. 137, Issues 4, pages.191-196, Jun 1994.
- FALLEIROS, J.B; BRANDL, A. L; FONSECA, A.R. A. **Aplicações da Nanotecnologia no Diagnóstico e Tratamento de Câncer.** *Nucleus*, v.8, n.1, Abr (2011) p. 153-154.
- FERRERA, E. A. **Estudo das propriedades Magnéticas e da Microestrutura em Ímas Permanentes a Base de Pr-Fe-B-Co-Nb Obtidos pelo Processo HD e HDDR.** 2008. 140 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2008.
- FERREIRA, N. S. **Morfologia e Propriedades Estruturais de ZnO sintetizadas pelo Processo Sol-gel Proteico.** 2010. 51 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2010.
- FREIRE, Rafael Melo. **Obtenção de nanocarreadores magnéticos para hipertermia e liberação controlada de fármacos.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Fortaleza, Fortaleza 2012.

PAIVA, J.A.C; MACÊDO, M.A. **Spectroscopy Studies of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanosized Powders Obtained Using Coconut Water.** *Journal of Alloys and Compounds.* v. 485, Issues 1-2, 19 October 2009, Pages 637-641.

VARADHASESHAN et al. **Effect of pH and particle size on the magnetic behavior of cobalt doped ZnO nanocrystals.** *Physics Procedia* 54 ( 2014 ) 55 – 61.

M. F. Lobato et al. **Efeito da variação de pH na síntese e nas propriedades de BaCe<sub>0,2</sub>Pr<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> Obtido pelo Método de Complexação EDTA-Citrato.** *Cerâmica* 60 (2014). Pages 532-536.

KINAST, E J. **Refinamento Estrutural com o Método Rietveld: Implementação e Ensaios com o programa Fullprof.** 2000. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.2000.

KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido.** LTC: 8<sup>a</sup> ed. Rio d Janeiro, 2013.

LEITE, W. C. **Qualidade do Refinamento do Método Rietveld em Amostras de Solo.** .2000. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa. 2000.

LEONELL, A. A; SOUZA, C. A. **Nanociência e Tecnologia para o Ensino de Física Moderna e Contemporânea na Perspectiva da Alfabetização Científica e Técnica.** VII Enpec: encontro nacional de pesquisas em educação e ciências. Florianópolis, 8 de Novembro de 2009.

GEORGE, M et al. **Finite Size Effects on the Structural and Magnetic Properties of Sol-gel Synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* v. 302, Issue 1, July 2006, Pages 190–195.

MEDEIROS, A. C. D. **Anisotropia Magnética (110) em Nanofilmes de Permalloy sobre MgO (100).** 76 f. Dissertação (Mestrado) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2014.

MOURA, E. S. **Preparo, Caracterização e Perfil de Liberação *in Vitro* de Microesfera de Sílica Processadas por *Spray Drying*.**2005. 150 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.2005.

MARTINS, M. A; TRINDADE, T. **Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada do Químico.** *Química Nova.* v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

NIKISHIDA, K; COATES, J. **Infrared and Raman Analysis of polymers.** In: LOBO, H. and BONILLA, J.V. (Ed). *Handbook of plastics analysis.* New York, N.Y.: Marcel Dekker, 2003. p. 200-340.

PEDRA, P. P. **Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas do Sistema Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O (M = Fe, Ni, Al e Zn).**2011. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2011.

PONTES, A. M.M. **Síntese de Ferrita Cobalto-Manganês para Fotodegradação de Fenol.** 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2012.

PRASAD, M. S R. BABU, B. R. RAMESH, K.V. **Structural and Magnetic Studies on Chromium Substituted Ni-Zn Nano Ferrite Synthesized by Citrate Gel Auto Combustion Method.** *Journal Supercond Nov. Mag.* v. 27. August (2014). pages 2735-2745.

SAHOO, S. K.; PARVEEN, S. P, J. J. **The Present and Future of Nanotechnology in Human Health Care Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine,** Oxford, v.3, n. 1, pages 20-31, 2007.

SCHETTINO JR, M. A. **Obtenção e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Inseridas em Materiais Carbonosos Porosos a partir da decomposição do Pentacarbonil Ferro.** 2009. 162 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2009.

SOUZA, K.N. **Síntese de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicação Biomédicas.** 2011. 232 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.

S. Abedini Khorrami, A.A. Mehrdad. Sharif and M. Abdizadeh. **Effect of Surfactant and pH on the Structural and Morphological Properties of CoFe O Nanoparticles.** *Journal of Scientific Research* (2012), pages 1202-1206.

SILVA, M. D. P. **Síntese e Caracterização do Sistema Espinélios  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=1,0,0,75,0,50,0,25,0,0$ ) pelo Método dos Precursores Poliméricos.** 118 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, São Luiz. 2012.