

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JULIO DE MESQUITA FILHO” - UNESP
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS - POSMAT**

MÁRCIO DE SOUSA GÓES

**FERRITAS $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_{\delta}\text{Fe}_2\text{O}_4$ OBTIDAS POR SÍNTESE DE
REAÇÃO DE COMBUSTÃO: CARACTERIZAÇÃO
ESTRUTURAL E NANOESTRUTURAL**

ARARAQUARA
2006

MÁRCIO DE SOUSA GÓES

**FERRITAS $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_{\delta}\text{Fe}_2\text{O}_4$ OBTIDAS POR SÍNTESE DE
REAÇÃO DE COMBUSTÃO: CARACTERIZAÇÃO
ESTRUTURAL E NANOESTRUTURAL**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais sob a orientação do Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos e co-orientação da Profa. Dra. Lucianna da Gama F. Vieira.

ARARAQUARA
2006

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCIO DE SOUSA GOES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de janeiro do ano de 2006, às 14:00 horas, no(a) Instituto de Química - Câmpus de Araraquara, sob a presidência do Prof. Dr. CARLOS DE OLIVEIRA P SANTOS, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Dr. CARLOS DE OLIVEIRA P SANTOS do Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Dr. PAULO ROBERTO BUENO do Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Dra. ELISABETE INACIO SANTIAGO do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / IPEN-CNEN, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCIO DE SOUSA GOES, intitulado "Ferritas $Mg_1 \times Zn \times Fe_{204}$ Obtidas por Síntese de Reação de Combustão: Caracterização Estrutural e Nanoestrutural". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros competentes da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: **APROVADO**. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

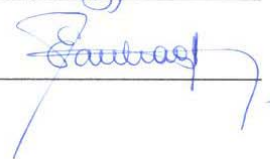
Prof. Dr. CARLOS DE OLIVEIRA P SANTOS



Prof. Dr. PAULO ROBERTO BUENO



Prof^a. Dra. ELISABETE INACIO SANTIAGO



Aos meus pais, Mauro e Maria do Céu, a quem devo tudo e muito mais.

Aos meus irmãos, Marcelo e Marcos Lúcio. Ao Marcos pelos ensinamentos, orientações e apóio sempre e a minha outra metade (o que dizer?)... sem ela não seria completo ou nada.

A Suheide pelo amor, compreensão e paciência. E por fazer de minha vida muito melhor. AMO-TE.

AGRADECIMENTOS

No momento de agradecer sempre nos paira a dúvida se não vamos esquecer de alguém que em um momento ou outro foi importante em nossa trajetória, não por que queremos, mas porque a memória às vezes nos abandona... A esses peço as minhas eternas desculpas.

Ao meu orientador, Prof. Carlos de Oliveira Paiva Santos, que com paciência, exigência e dedicação ensina-me a trilhar o caminho do conhecimento e do saber, e por sua amizade conquistada ao longo desses anos.

As Profas. Lucianna Gama e Ana Cristina que com apóio e incentivo proporcionou a execução desse trabalho.

Ao Prof. Paulo R. Bueno pelo incentivo e orientação dedicados ao longo do desenvolvimento de (i)números trabalhos e por sua amizade, alicerçada desde do início com solidez, liberdade e sinceridade.

Aos Professores Grandini, Margarida, Ariovaldo, Giacometti, Humberto e Eduardo Bianchi pelos ensinamentos e orientação nas disciplinas cursadas na FC/Bauru/UNESP.

Ao Grupo do Prof. Hercílio Rodolfo Rechenberg do Laboratório de Materiais Magnéticos, Instituto de Física – USP, pelas medidas de Espectroscopia Mössbauer. Ao Rorivaldo de Camargo, LIEC/UFSCar, pela ajuda e paciência nas medidas de microscopia de varredura e a Irene A. A. Costa, IQ-UNESP, pelas medidas de Infravermelho.

Ao Dr. Eduardo José Miola que gentilmente cedeu o seu tempo para ajudar-me na interpretação e valiosos comentários sobre Espectroscopia Mössbauer.

Aos colegas Anderson, Beatriz, Edmar, Jomilson, Michelle, Rodney, Rebeca e Armando, amigo e companheiro de discussões frutíferas, que juntamente comigo enfrentaram os primeiros passos do mestrado. Agradecimento que estendo em especial a Selma, uma amiga que compartilha comigo a alegria e, às vezes, tempestuosos momentos que envolvem o aprender e compreender os desafios de nossa formação.

Aos amigos e colegas, próximos e distantes, do Laboratório Computacional de Análises Cristalográficas e Cristalinas – LABCACC: Neide Felício, Putvinskis, Hamilton, Vegner, Manoel, Tamara e André Vitor, que sempre me ensinam muito.

A Daniela Russo, Jefferson Ferrari, Gisele, Renata Cristina, Margarete Soares, Amauri, Adaci, Iêdo, Goran, Alejandra, Presley, Alexandre, Mirzia, Graça, Siqueira, Eder, Fernanda, Juliana Gimenez, Laudemir, Rodrigo Marques.... que com seus esforços e trabalho proporcionaram a mim o desafio de sempre aprender mais.

Ao meu amigo-irmão Ademir F. do Santos que sempre esteve comigo e por seu apóio constante.

Aos amigos e colegas Cristiano Bosco, Vanessa Miziara, Samanta, Carla, Andreza, Bianca, Márcia, Aislan, Luís Eduardo, Fernando Brandão, Fábio Montanheiro e Rilmara que fazem com que os momentos sejam sempre melhores.

A minha outra família: Sr. Oliveira, D. Hailta, Suslaine e Sildênia que sempre, mesmo que distante, torcem por mim.

Um especial agradecimento a Djanira da Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, FC/Bauru/UNESP, que com zelo e atenção sempre se prontificou a ajudar-me.

A todos os colegas e amigos do IQ/UNESP e LIEC/UNESP que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Físico-Química, do Instituto de Química - UNESP, Campus de Araraquara, agradeço pela atenção e respeito.

A FAPESP pelo apóio financeiro.

“Não devemos deixar de explorar. E no final da exploração vamos chegar aonde começamos e conhecer o lugar pela primeira vez.”

T. S. Eliot

RESUMO

Os espinélios compreendem um grande grupo de compostos com aplicações tecnológicas, sendo que tais aplicações são, fundamentalmente, por sua capacidade de acomodar diferentes cátions em sua estrutura cristalina e essas propriedades estão diretamente correlacionadas ao método de preparação. Neste trabalho as ferritas $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq \delta \leq 1$) foram preparadas, com diferentes razões de nitrato e uréia, por reação de combustão. Os pós resultantes da combustão foram calcinados a 600 e 800°C por 2h. A difração raios X foi usada para avaliar comportamento na formação de fases cristalinas do material resultante da combustão e da calcinação. O método de Rietveld com dados de difração de raios X foi utilizado para analisar os efeitos da quantidade de combustível, da temperatura de calcinação e da adição do zinco nos parâmetros da estrutura cristalina, nanoestrutura e formação de fases secundárias das ferritas formadas para as composições com o 2 e 2,5 vezes a quantidade de combustível e calcinados a 800 °C/2h. As técnicas de espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foram utilizadas para complementação dos estudos realizados pelo método de Rietveld. Em todas as séries das amostras estudadas os melhores resultados para a formação das ferritas foram observados para a reação de combustão envolvendo o dobro da quantidade estequiométrica de uréia. A adição do zinco aumenta cristalinidade do material resultante da combustão e estimula a homogeneidade dos pós calcinados. O método de Rietveld e a espectroscopia Mössbauer mostraram que para concentrações de $\delta \geq \frac{1}{2}$ o zinco ocupa parcialmente o sitio octaédrico para a composição com o dobro de uréia, mesmo para o caso do ZnFe_2O_4 que normalmente é um espinélio normal.

ABSTRACT

The spinels include a great group of composites with technological applications, being that such applications are, basically, for its capacity to accommodate different cations in its crystalline structure and these properties directly are correlated to the preparation method. In this work the ferrites $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq \delta \leq 1$) were prepared, with different reasons of nitrate and urea, for combustion reaction. The powders resulting from the combustion were calcined at 600 and 800°C for 2h. The X-ray diffraction data was used to evaluate behavior in the formation of crystalline phases of the resultant material of combustion and calcinations. The Rietveld method with X-ray diffraction data was used to analyze the effect of the amount of fuel, temperature of calcination and the addition of zinc in the parameters of the crystalline structure, nanostructure and formation of secondary phases of ferrites formed for compositions with 2 and 2,5 times the amount of the fuel and calcined 800°C/2h. The techniques of Infrared spectroscopy, Mössbauer spectroscopy and high resolution scanning electronic microscopy were used for complementation of the studies carried out through the Rietveld method. In all series of the studied samples the best results for the formation of ferrites were observed for the combustion reaction involving double of the stoichiometric amount of urea. The addition of zinc increases crystalline of the combustion's resulting material and it stimulates the homogeneity of the calcined powders. The Rietveld method and the Mössbauer spectroscopy had shown that for concentrations of $\delta \geq \frac{1}{2}$ the zinc partially occupies the octahedral site for composition with twice the urea, even for the case of ZnFe_2O_4 that on the whole is a normal spinel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do espinélio $MgAl_2O_4$. (a) Com os tetraedros e octaedros preenchidos e (b) com os interstícios tetraédricos e octaédricos. Em (b) estão representados os cátions octaédricos com as ligações. Os átomos tetraédricos estão envolvidos pelos poliedros dos interstícios, vazios.	19
Figura 2. Difração de raios X em cristal.	22
Figura 3. Etapas finais da reação de combustão para a síntese do espinélio $Mg_{1-\delta}Zn_\delta Fe_2O_4$. As cinco primeiras ilustrações foram captadas a cada 10s e as treze últimas a cada 1s.	33
Figura 4. Curva termogravimétrica para o material resultante da combustão para Zn0, Zn05 e Zn1 para composição C2X.....	37
Figura 5. Difratogramas das amostras com C1X, C2X, C2,5X e C3X resultantes da combustão. (a) C1X, (b) C2X, (c) C2,5X, (d) C3X. NOTA: e = espinélio ($Fd\bar{3}m$), z = ZnO ($P6_3mc$), f = Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$), ° = Fe_2O_3 ($Pna2_1$) e * = $Fe_{0,942}O$ ($Fm\bar{3}m$). Ampliação da região entre 27-44° (2 θ).	39
Figura 6. Difratogramas das amostras com C1X, C2X, C2,5X e C3X resultantes da calcinação a 600 °C/2h. (a) C1X, (b) C2X, (a) C2,5X, (d) C3X. NOTA: e = espinélio, z = ZnO e f = Fe_2O_3 . Ampliação da região entre 27-44° (2 θ).	42
Figura 7. Difratogramas das amostras com C1X, C2X, C2,5X e C3X resultantes da calcinação a 800 °C/2h. (a) C1X, (b) C2X, (a) C2,5X, (d) C3X. NOTA: e = espinélio, z = ZnO e f = Fe_2O_3 . Ampliação da região entre 27-44° (2 θ).	43
Figura 8. Infravermelho para o material resultante da combustão de C2X.	45
Figura 9. Infravermelho para o material resultante da combustão de C2,5X.	45
Figura 10. Infravermelho para as amostras C2X calcinadas a 600 °C por 2h.....	47
Figura 11. Infravermelho para as amostras C2X calcinadas a 800 °C por 2h.....	47
Figura 12. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn0 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura ambiente.....	49
Figura 13. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn05 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura ambiente.....	49
Figura 14. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn1 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura ambiente.....	50
Figura 15. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn0 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura 4,2K.....	51
Figura 16. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn05 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura 4,2K.....	51

Figura 17. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn1 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura 4,2K.	52
Figura 18. Gráfico final de Rietveld para Zn0 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.	57
Figura 19. Gráfico final de Rietveld para Zn025 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h....	57
Figura 20. Gráfico final de Rietveld para Zn05 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.	57
Figura 21. Gráfico final de Rietveld para Zn075 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h....	58
Figura 22. Gráfico final de Rietveld para Zn1 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.	58
Figura 23. Variação da cela unitária das amostras (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.	59
Figura 24. Variação da posição do oxigênio para C2X calcinadas a 800 °C/2h.....	59
Figura 25. Variação das distâncias interatômicas dos sítios tetraédrico e octaédrico para C2X calcinadas a 800 °C/2h.	60
Figura 26. Gráfico final de Rietveld para Zn0 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h. ...	63
Figura 27. Gráfico final de Rietveld para Zn025 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.	64
Figura 28. Gráfico final de Rietveld para Zn05 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h...	64
Figura 29. Gráfico final de Rietveld para Zn075 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.	64
Figura 30. Gráfico final de Rietveld para Zn1 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h. ...	65
Figura 31. Variação da cela unitária das amostras (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.	65
Figura 32. Variação da posição do oxigênio para C2,5X calcinadas a 800 °C/2h.....	66
Figura 33. Variação das distâncias interatômicas dos sítios tetraédrico e octaédrico para C2,5X calcinadas a 800 °C/2h.	66
Figura 35. Micrografias para as amostras C2X calcinadas a 800 °C/2h. Zn0 (a-b), Zn025 (c-d), Zn05 (e-f), Zn075 (g-h) e Zn1 (i-j) com ampliação de 50kx e 150kx, respectivamente.	68
Figura 36. Micrografias para as amostras C2X calcinadas a 800 °C/2h. Zn0 (a-b), Zn05 (c-d) e Zn1 (e-f) com ampliação de 50kx e 150kx, respectivamente.....	69
Figura 37. Micrografias para as amostras C2,5X calcinadas a 800 °C/2h. Zn05 (a) e Zn1 (b) com ampliação de 150 kx e 70 kx, respectivamente.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de ferritas.....	16
Tabela 2. Tipos de espinélios.....	20
Tabela 3. Cálculo da valência do agente redutor $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	31
Tabela 4. Cálculo da valência dos agentes oxidantes $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	30
Tabela 5. Quantidade de reagentes na síntese por combustão para se obter 2 g de produto na composição C1X.....	32
Tabela 6. Tempo de chama para as amostras preparadas com variação de uréia. O tempo, em segundos, refere-se ao início e final da chama mais intensa.	36
Tabela 7. Fases identificadas para os materiais resultantes da combustão para as composições C1X, C2X, C2,5X e C3X. Sendo $\hookrightarrow$ presente na amostra	41
Tabela 8. Resultado da análise por espectroscopia Mössbauer, para as amostras com $\delta = 0$, $\frac{1}{2}$ e 1 para composição C2X, calcinadas a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$	50
Tabela 9. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas, fator de ocupação e índice qualidade obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn1 (C2X) resultante da combustão.	53
Tabela 10. Os índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para as amostras Zn0, Zn025, Zn05, Zn075 e Zn1 da síntese C2x resultante da calcinação a 800°C por 2h.	54
Tabela 11. Resultado da análise quantitativa de fases para as amostras Zn0, Zn025, Zn05, Zn075 e Zn1 da síntese C2x resultante da calcinação a 800°C por 2h.	54
Tabela 12. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn0 (C2X) calcinada a 800°C por 2h.	55
Tabela 13. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn025 (C2X) calcinada a 800°C por 2h.....	55
Tabela 14. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn05 (C2X) calcinada a 800°C por 2h.	55
Tabela 15. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn075 (C2X) calcinada a 800°C por 2h.....	56

Tabela 16. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn1 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.	56
Tabela 17. Microdeformação (ϵ) (%) e tamanho de cristalito (t) (nm) para C2X calcinado a 800°C/2h.	60
Tabela 18. Os índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para C2,5X resultante da calcinação a 800 °C por 2h.....	61
Tabela 19. Resultado da análise quantitativa de fases C2,5X resultante da calcinação a 800 °C por 2h.	61
Tabela 20. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn0 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.	62
Tabela 21. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn025 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.....	62
Tabela 22. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn050 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.....	62
Tabela 23. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn075 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.....	63
Tabela 24. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn1 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.	63
Tabela 25. Microdeformação (ϵ) (%) e tamanho de cristalito (t) (nm) para C2,5X calcinado a 800°C/2h.	67

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS	SIGNIFICADO
a_{hi}	Função de assimetria da reflexão h
C1X	Razão estequiométrica uréia-nitrato
C2,5X	2 vezes e ½ a massa de combustível
C2X	2 vezes a massa de combustível
C3X	3 vezes a massa de combustível
d_{hkl}	Distância interplanar dos planos (hkl)
d_x	Densidade calculada para a cela unitária
F_h	Fator de estrutura da reflexão h
foc	Fator de ocupação do átomo em um sítio cristalográfico
G_{hi}	Função de perfil da reflexão h
h	Forma matricial do índice de Miller (hkl)
(hkl)	Índices de Miller
ι	Grau de inversão na estrutura tipo espinélio
i	iº ponto no difratograma
I_{hkl}	Intensidade da reflexão (hkl) corrigida pelo fator de Lorentz e polarização
J_h	Multiplicidade da reflexão h
K	Constante de Scherrer
Lp_h	Fator de Lorentz e de polarização da reflexão h
M	Função de minimização
m	Multiplicidade da reflexão (hkl)
M	A massa da cela unitária em unidade atômica de massa
n	Número inteiro da Lei de Bragg ou pontos do difratograma. Interpretado de acordo com o contexto.
N_f	Fases cristalinas consideradas no refinamento
N_{obs}	Número de pontos observados
N_{var}	Número de parâmetros sendo refinados
P	Conjunto de parâmetros
p	Sub-índice que se refere à fase sendo analisada
$p_{\perp}$	Tamanho de cristalito na direção perpendicular ao eixo de anisotropia
$p_{//}$	Tamanho de cristalito na direção paralela ao eixo de anisotropia
P_h	Função para corrigir a orientação preferencial da reflexão h
R_{wp}, R_{exp}	Índices de confiabilidade do refinamento
R_F	
R_{Bragg}	
$S = \sqrt{\chi^2}$	

S	Fator de escala na função da intensidade dos pontos do difratograma
$S_s(hkl)$	Coeficientes da microdeformação anisotrópica
u	Posição do oxigênio na estrutura tipo espinélio
V	O volume da cela unitária
w_i	Peso atribuído ao i^o ponto do difratograma
X	Coeficiente de Lorentz da largura total a meia altura, usado no cálculo do tamanho de cristalito
$x, y \text{ e } z$	Posições atômicas fracionárias
X_e	Coeficiente da contribuição anisotrópica para o alargamento Lorentziano da função de perfil. Usado no cálculo da forma anisotrópica do cristalito
y_{bi}	Intensidade da radiação de fundo no i^o ponto
$y_i,$ $y_{i(calc)}$	Pontos calculados no difratograma
$y_{oi},$ $y_{oi(obs)}$	Pontos observados no difratograma
Z	O número de fórmulas unitárias por cela unitária
$Zn0$	Para $\delta = 0$ de zinco
$Zn025$	Para $\delta = 0,25$ de zinco
$Zn05$	Para $\delta = 0,50$ de zinco
$Zn075$	para $\delta = 0,75$ de zinco
$Zn1$	Para $\delta = 1$ de zinco
Letras Gregas	
δ	Fração de zinco na composição
η	Número de mols uréia
ϕ	Sub-índice para designar as fases cristalinas
ϕ_{Rsi}	Função para correção da rugosidade superficial no i^o ponto
λ	Comprimento de onda do raio X
θ	Ângulo de incidência do feixe de raios X
Φ_e	Coeficiente elementar estequiométrico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	16
1.1.1	Estrutura Cristalina	18
1.2	SÍNTESE POR COMBUSTÃO	20
1.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E NANOESTRUTURAL	21
1.3.1	Método de Rietveld	22
2	OBJETIVO	29
3	PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	34
3.3	MÉTODO DE RIETVELD	34
3.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	34
3.5	ANÁLISE MORFOLÓGICA	35
3.6	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1	VARIAÇÃO DO COMBUSTÍVEL	36
4.2	ANÁLISE TÉRMICA (TERMOGRAVIMÉTRICA – TG)	37
4.2.1	Difração de Raios X	38
4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	44
4.3.1	Composições C2X e C2,5X	44
4.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	48
4.5	REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTALINA	52
4.6	ANÁLISE MORFOLÓGICA	67
5	CONCLUSÃO	71
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS	72
7	REFERÊNCIAS	73
	ANEXO	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de materiais para a indústria (micro)eletrônica, cerâmica, engenharia, entre outras, são essenciais para que se tenha uma sociedade desenvolvida tecnologicamente e cientificamente, uma vez que possibilitam, entre outros aspectos, materiais eletrônicos e magnéticos mais resistentes e com melhor desempenho. Dessa forma, a busca de novos meios para a síntese desses materiais vem a cada dia aumentando e isso se deve, principalmente, aos avanços e às facilidades que as técnicas de caracterização têm possibilitado aos pesquisadores e cientistas, no entendimento dos fenômenos geradores de suas propriedades.

Dentre os inúmeros materiais que podem ser aplicados no campo tecnológico e científico, estão as ferritas, que são materiais cerâmicos que contêm ferro, oxigênio e outro metal, e apresentam características magnéticas e condutividade elétrica alta ou baixa, dependendo dos cátions presentes e de sua distribuição na estrutura cristalina. Sob o ponto de vista tecnológico, dividem-se, basicamente, em três grandes tipos estruturais: espinélio, granada e hexagonal (Tabela 1) (1, 2). Embora se tenha consciência da importância desses, foca-se aqui o primeiro, isto é, a estrutura do tipo espinélio ($Mg_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$). O nome espinélio inicialmente se referia a um grupo de minerais avermelhados, que são hoje conhecidos como cristais de $MgAl_2O_4$ e a sua estrutura foi determinada, em 1915, de forma independente por BRAGG e NISHIKAWA (3).

Tabela 1. Tipos de ferritas.

TIPO	ESTRUTURA	FÓRMULA GERAL
Espinélio	Cúbica	$M^{II}Fe_2O_4$
Granada	Cúbica	$M^{III}_3Fe_5O_{12}$
Hexagonal	Hexagonal	$M^{II}Fe_{12}O_{19}$

Os espinélios compreendem um grande grupo de compostos com inúmeras aplicações tecnológicas, tais como, pigmentos anti-corrosivos, refratários, catalisadores para desidrogenação, eletrodos, supercondutores, varistores e dispositivos magnéticos (4-11). Sendo que, além dessas aplicações tradicionais, os espinélios também vêm tendo certo destaque na área da ciência biomédica (12, 13) como possibilidade no tratamento do câncer. Essa gama de aplicações e possibilidades tecnológicas deve-se, basicamente, à capacidade dos espinélios de acomodar diferentes cátions em sua estrutura cristalina.

Dentre os espinélios interessantes estão os do grupo das ferritas moles (magnetos não permanentes) que podem ser representados pela seguinte fórmula unitária: $M^{II}Fe_2O_4$, em que M^{II} pode ser Co, Fe, Zn, Cd, Mn ou Mg. Tais ferritas são comercialmente importantes por causa da suas excelentes propriedades elétricas e magnéticas como, por exemplo, alta resistividade, baixas perdas energéticas por histerese, baixo campo coercitivo magnético e alta permeabilidade inicial (2, 14). Essas são, em geral, as características típicas desejadas de um material ferromagnético mole e tais propriedades são desejáveis para o desenvolvimento de núcleos de transformadores, motores, geradores, cabos de condução em telefonia e televisão, entre outras.

Neste trabalho, estão sendo focadas as ferritas moles, mais especificamente $Mg_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ ($\delta = 0; \frac{1}{4}; \frac{1}{2}; \frac{3}{4}$ e 1). As ferritas $MgFe_2O_4$ e $ZnFe_2O_4$ possuem aplicações em vários campos, incluindo materiais magnéticos, sensores de gás, absorvente de enxofre e catálise heterôgenea (15-20), sendo que suas aplicações estão correlacionadas ao modo de preparação. Nos anos de 1997 (21) e 1999 (22), Sepelæk *et al.*, prepararam $ZnFe_2O_4$ por síntese mecânica e devido à alta energia envolvida nos moinhos de bola produziram pós nanocristalinos, que foi testado para absorção do enxofre, apresentado uma melhor eficiência. Em 1999 (23), Qi Che *et al.* sintetizaram o $MgFe_2O_4$ por coprecipitação. Nesse trabalho foram obtidas nanopartículas que apresentaram estados superparamagnéticos. Em 1999, Ravinder & Latha (24) prepararam o composto $Mg_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ ($\delta = 0,0; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1,0) em duas etapas de sinterização e concluíram que o comportamento dielétrico depende da composição do composto, associado ao valor da concentração do íon Fe^{2+} presente na estrutura do composto. Em 2002, Toledo-Antonio *et al.* (25), analisaram as propriedades físicas da ferrita $ZnFe_2O_4$ preparada pelos métodos de co-precipitação e síntese hidrotermal. Os autores concluíram que a rota de síntese

tem influência significativa nas propriedades magnéticas e catalíticas dessa ferrita, sendo observado que a síntese hidrotermal possibilita propriedades físicas melhores do que o de co-precipitação, devido a uma maior ocupação dos íons Fe^{2+} no sítio tetraédrico. Assim, podemos afirmar que as propriedades e/ou aplicações dessas ferritas estão relacionadas com as características físicas e químicas, que por sua vez são dependentes do método de síntese.

1.1.1 Estrutura Cristalina

Muitos calcogênios binários cristalizam-se com a mesma estrutura do mineral espinélio (Figura 1) (26) e possuem fórmula geral AB_2O_4 , em que A refere-se aos cátions no sítio tetraédrico (8a); B, aos cátions no sítio octaédrico (16d) e os oxigênios localizam-se nos sítios 32e de uma estrutura cúbica cujo grupo espacial é $\text{Fd}3\text{m}$ (27). Na estrutura do espinélio, existem 96 interstícios formados entre os cátions e ânions: 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos, sendo que apenas 24 desses são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 os sítios octaédricos (28). Assim, existem 56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios nos espaços intersticiais da estrutura que, conceitualmente, poderiam conter um cátion. Entretanto, todos os sítios tetraédricos e octaédricos vazios na célula unitária interseccionam-se em pelo menos duas faces com um sítio tetraédrico A ou um sítio octaédrico B. Dessa forma, a ocupação simultânea de sítios intersticiais e sítios A e/ou B acaba não sendo possível devido a distâncias serem curtas e por ocorrerem interações coulombianas entre o íon adicionado em um sítio intersticial e os íons localizados nos sítios tetraédricos e/ou octaédricos.

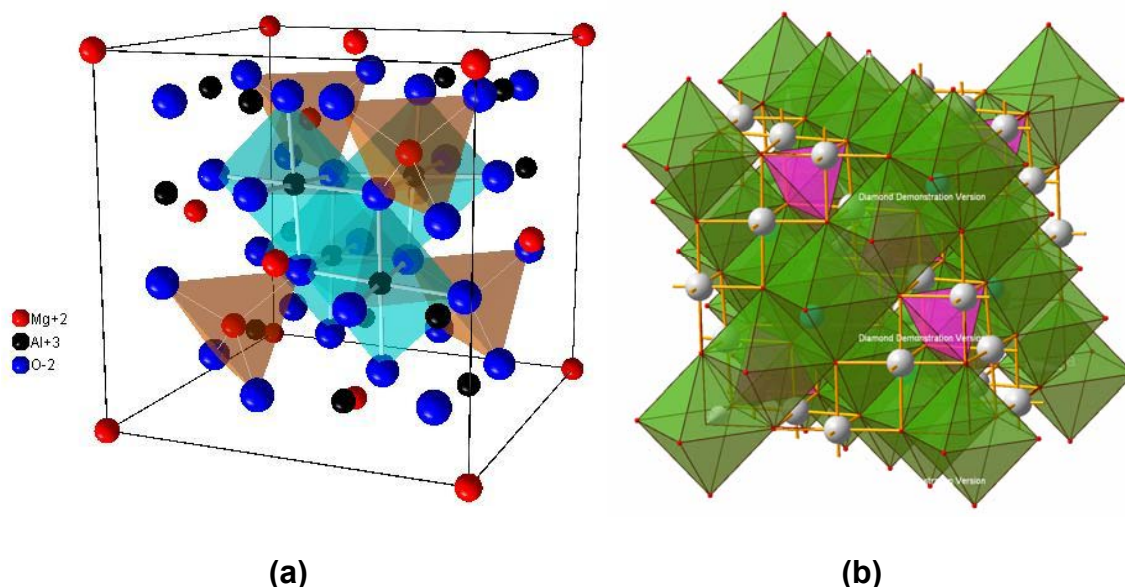


Figura 1. Estrutura do espinélio MgAl_2O_4 . (a) Representando alguns tetraedros e octaedros. (b) Mostrando apenas os poliedros dos interstícios tetraédricos e octaédricos, e os cátions octaédricos com as ligações. Os átomos tetraédricos, em (b), estão envolvidos pelos poliedros vazios dos interstícios e não são visíveis na Figura.

A distribuição de cátions no espinélio normal, no qual um único cátion A da fórmula unitária ocupa o sítio tetraédrico e os dois cátions B ocupam os sítios octaédricos, é representada pela fórmula $(\text{A})[\text{B}_2]\text{O}_4$ ⁱ. Há uma segunda distribuição, na qual os sítios tetraédricos são ocupados por metade dos cátions B; enquanto a outra metade, somada aos cátions A, ocupa os sítios octaédricos, de acordo com a fórmula $(\text{B})[\text{AB}]\text{O}_4$. O primeiro arranjo é definido como espinélio normal e o segundo como espinélio inverso (27, 29). Entre esses dois extremos estão os espinélios mistos, no qual a distribuição dos cátions está de acordo com a fórmula $(\text{A}_{1-\iota}\text{B}_\iota)[\text{A}_\iota\text{B}_{2-\iota}\text{O}_4]$ no qual ι ($0 \leq \iota \leq 1$) é conhecido como grau de inversão. Vermey/Heilman (30) e Mozzi/Paladino (31) verificaram, respectivamente, que a ferrita de zinco, $(\text{Zn})[\text{Fe}_2]\text{O}_4$, é um espinélio normal e a ferrita de magnésio, $(\text{Mg}_{1-\iota}\text{Fe}_\iota)[\text{Mg}_\iota\text{Fe}_{2-\iota}]\text{O}_4$, um espinélio parcialmente inverso (Tabela 2). Entretanto, O'Neill *et al* (32), em 1992, reportaram que se o ZnFe_2O_4 for tratado a alta temperatura e resfriado rapidamente para a temperatura ambiente, ocorre uma mudança parcial de sítios entre os íons do Zn^{2+} (tetraédrico) e Fe^{3+} (octaédrico), ou seja, a estrutura fica parcialmente inversa.

ⁱ Os parênteses designam sítios tetraédricos e os colchetes sítios octaédricos

Tabela 2. Tipos de espinélios.	
Espinélio	Fórmula geral
Normal	$(A)[B_2]O_4$
Mista	$(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$
Inversa	$(B)[AB]O_4$

Outro parâmetro que devemos considerar na análise dos espinélios é a posição do oxigênio (u). Esse parâmetro descreve, essencialmente, os desvios da subrede aniônica em um arranjo cúbico regular, sendo que o seu tamanho relativo pode variar de acordo com os cátions presentes na estrutura (33). Para valores de u igual a 0,25, os ânions formam um arranjo cúbico empacotado e definem um poliedro de coordenação regular tetraédrico nos sítios 8a (simetria pontual 43m) e um octaédrico regular sobre os sítios 16d (m3m). Quando esse parâmetro é maior do que 0,25, os ânions oxigênio deslocam-se ao longo da direção [111], ocasionando uma expansão do tetraedro e uma diminuição do octaedro (29).

1.2 Síntese por combustão

Em geral, o processamento industrial das ferritas é feito por meio do método cerâmico de mistura de óxidos. Embora seja um método econômico, ele não possibilita o controle da homogeneidade e pureza, porque se utiliza, principalmente, de processos de mistura e moagem. Assim, com o objetivo de se otimizar esses fatores, alguns processos de síntese, em escala laboratorial, vêm sendo desenvolvidos, visando, sobretudo, o controle nanoestrutural e homogeneidade química (23, 25), para que possam possibilitar, conseqüentemente, propriedades eletromagnéticas e características intrínsecas adequadas para aplicações tecnológicas que exijam alto desempenho.

A utilização de métodos químicos para a síntese de pós policristalinos produz cerâmicas com características peculiares, tais como alta área superficial, composição química bem definida e homogeneidade na distribuição dos elementos. Entretanto, muitos desses métodos (por exemplo, coprecipitação, síntese hidrotermal, entre outras) só podem ser aplicados, geralmente, em pequena escala acarretando uma inviabilidade para produção industrial, em razão, principalmente do

elevado custo financeiro. Neste sentido, uma das rotas de síntese que vem sendo empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais é a reação de combustão (34-36).

O método de combustão possui a característica de ser um processo simples, que proporciona uma economia significativa de tempo e de consumo de energia em relação aos outros métodos e que, no final do processo, pode gerar materiais com tamanho de cristalitos nanométricos (37, 38), que são de interesse para aplicações em nanotecnologia. Contudo, em algumas condições específicas, a reação de combustão não é suficiente para preparar os materiais diretamente, mas estimula para que a formação da estrutura desejada possa ser finalizada com um tratamento térmico a mais baixas temperaturas do que o métodos convencionais.

Basicamente, o método consiste em saturar soluções de sais de nitratos e um combustível orgânico apropriado (uréia, por exemplo), até que a ignição da mistura seja auto-sustentável e que resulte no final da reação em um pó seco, cristalino e fino. Embora a reação redox seja exotérmica e muitas vezes explosiva se não for controlada, a combustão resultante da mistura dos nitratos metálicos e da uréia ocorre normalmente, sem explosões consideráveis. A grande quantidade de gás formado pode resultar em uma aparência de chamas que pode atingir temperatura superior a 1000 °C (35), dependendo da razão comburente/combustível.

1.3 Caracterização estrutural e nanoestrutural

Na indústria, assim como em pesquisa acadêmica e tecnológica, a difração de raios X é uma das principais ferramentas para a caracterização de materiais, da qual pode-se obter uma série de informações, tais como, análise quantitativa de fases incluindo a porcentagem da fase amorfa, determinação e refinamento de estrutura cristalina, determinação nanoestrutural (tamanho de cristalito e microdeformação), grau de orientação preferencial e grau de cristalinidade, fornecendo, dessa forma, subsídios para se entender e melhorar as propriedades dos materiais.

O estudo da difração dos raios X em cristais deu-se com Laue a partir de 1912. A difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma

amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura (Figura 2), localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , deve satisfazer a Lei de Bragg (Equação 1), ou seja, a difração só ocorre quando o comprimento de onda λ é da ordem dos centros espalhadores (39).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

no qual, n = número inteiro, λ = comprimento de onda do raio X, d_{hkl} = distância interplanar entre os planos (hkl) e θ = ângulo de incidência.

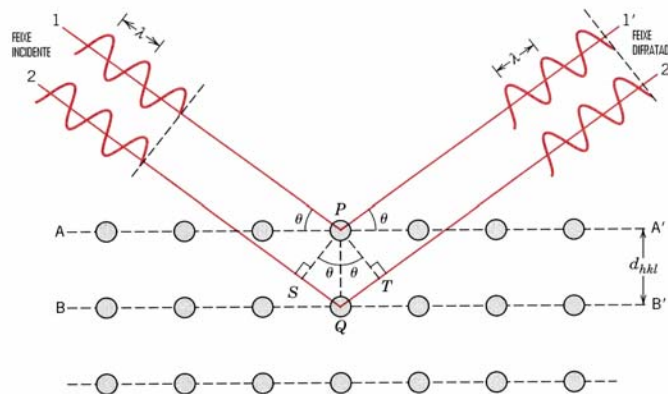


Figura 2. Difração de raios X em cristal.

1.3.1 Método de Rietveld

A maioria dos materiais de interesse tecnológico não é obtida na forma de monocristais, e a solução deve ser encontrada por meio de métodos que usam a difração por policristais. A desvantagem do método de policristais é que os picos de Bragg sobrepõem-se, dificultando a decomposição do padrão de difração para a extração das intensidades integradas, necessárias para a determinação da estrutura.

Assim, o Método de Rietveld (40) tornou-se uma ferramenta bastante eficaz e prática para estudo da estrutura de compostos policristalinos, pois não requer a decomposição do padrão de difração em seus picos de Bragg. Além disso, com ele, pode-se realizar a análise de muitas fases simultaneamente, o que permite a análise quantitativa sem a necessidade de um padrão interno ou de curva de calibração (41).

Nesse método, os parâmetros, tanto da estrutura cristalina quanto os que estão relacionados com as características físicas das amostras e com as características instrumentais, são refinados até que se obtenha o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o calculado.

O padrão observado é definido pela intensidade dos n pontos medidos (y_{oi}) num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. O difratograma calculado é definido pelos n pontos calculados (y_i), nas mesmas posições dos pontos observados.

A intensidade calculada é dada pela Equação 2:

$$y_i = \phi_{RSi} \cdot \sum_{\phi} S_{\phi} \cdot \sum_{h\phi} J_{h\phi} \cdot Lp_{h\phi} \cdot |F_{h\phi}|^2 \cdot G_{h\phi} \cdot a_{h\phi} \cdot P_{h\phi} + y_{bi} \quad (2)$$

,sendo ϕ_{RSi} a correção da rugosidade superficial no i^o ponto; S o fator de escala; J_h a multiplicidade da reflexão h ; Lp_h o fator de Lorentz e de polarização; F_h o fator de estrutura; G_{hi} e a_{hi} , os valores da função de perfil e da função assimetria no i^o ponto, respectivamente; P_h a função para corrigir a orientação preferencial; e y_{bi} a intensidade da radiação de fundo no i^o ponto. A somatória em “ ϕ ” leva em consideração todas as fases presentes na amostra, com picos h contribuindo na posição i .

O conjunto de parâmetros **P** envolve todos os parâmetros para se calcular a Equação 2. Assim, para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade y_i que é comparada com a intensidade observada y_{oi} . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O que o Método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma a permitir que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a

calculada $(y_{oi(obs)} - y_{i(calc)})$ atinja um valor mínimo. Isto é, os parâmetros serão refinados por meio do método de mínimos quadrados, no qual a quantidade a ser minimizada é chamada função de minimização, definida pela Equação 3:

$$M = \sum_i w_i (y_{oi(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (3)$$

Sendo o peso $w_i = \frac{1}{y_{oi(obs)}} \cdot$

A teoria do método de mínimos quadrados requer que as equações sejam lineares e que os pontos sejam linearmente independentes. Como se pode notar pela Eq. 2, as intensidades variam de forma não linear com os parâmetros. Assim, é necessário lineariza-las desenvolvendo em série de Taylor e eliminando os termos acima da primeira ordem. O desenvolvimento na série de Taylor é feito em torno de um conjunto de parâmetros, os quais devem ser próximos ao real. Com a função de minimização linearizada, obtém-se o mínimo de M derivando-a com relação a cada parâmetro e igualando a zero:

$$\frac{\partial M}{\partial p_j} = 0 \quad (4)$$

Uma equação será criada para cada parâmetro refinado e então será montado um sistema de m equações e m parâmetros. No desenvolvimento do sistema, novos valores para os parâmetros do conjunto $\mathbf{P}$ serão gerados. Assim, esse novo conjunto é usado como conjunto inicial para um novo ciclo de refinamentos que se sucede, iterativamente, até que a convergência dos parâmetros seja alcançada.

1.3.1.1 Índices de qualidades

A qualidade do refinamento é verificada por meio dos seguintes índices:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{oi(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum_i w_i [y_{oi(obs)}]^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

O numerador dessa equação é a função minimização (Equação 3). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o processo de refinamento está convergindo. R_{wp} diminui quando o refinamento está sendo bem sucedido.

O χ^2 também serve de indicação do andamento do refinamento, e é definido como:

$$\chi^2 = \frac{M}{N_{obs} - N_{var}} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = S^2 \quad (6)$$

sendo que N_{obs} é o número de pontos observados, N_{var} é o número de parâmetros sendo refinados e M é a função minimização, R_{exp} (Equação 7) é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , e S é chamado de “goodness of fit”. S deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, indicando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos.

$$R_{exp} = \left[\frac{(N_{obs} - N)}{\sum_j w_j (y_j)^2} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), o índice R_F que é fundamentado no fator de estrutura (F_{hkl}) é definido na Equação 8.

$$R_F = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs) - F_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}(obs)|} \quad (8)$$

Embora esse índice seja, naturalmente, indicado para o modelo estrutural, ele dá uma indicação da confiabilidade da estrutura cristalina. Da mesma forma, o R_{Bragg} , definido pela Equação 9, pode ser usado para acompanhar na melhoria no modelo estrutural (42, 43).

$$R_{BRAGG} = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} |I_{hkl}(obs)|} \quad (9)$$

, no qual $I_{hkl} = m F_{hkl}^2$, m é a multiplicidade da reflexão (hkl), I_{hkl} é intensidade da reflexão (hkl) corrigida pelo fator de Lorentz e polarização.

1.3.1.2 Análise Quantitativa de Fases

A fração em massa de cada fase é dada pela Equação 10 (40):

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^{N_f} (SZMV)_i} \quad (10)$$

, no qual p refere-se à fase sendo analisada, e a somatória em i são para todas as N_f fases cristalinas consideradas no refinamento. S é o fator de escala (refinado); V o volume da cela unitária (obtido a partir dos parâmetros refinados da cela unitária), M a massa da cela unitária em unidade atômica de massa (calculado com base nos fatores de ocupação atômicos, que são refináveis); Z é o número de fórmulas unitárias por cela unitária e é uma característica intrínseca da estrutura cristalina; ZM é a massa de uma cela unitária.

1.3.1.3 Cálculo do tamanho de cristalito e microdeformação de rede.

A anisotropia no alargamento do pico devido à anisotropia da microdeformação é descrita por uma superfície no espaço recíproco na qual a distância radial a partir da origem [$S_s(hkl)$] é dada pelo formalismo de P. Stephens (1999) (44), isto é,

$$S_s(hkl) = \frac{\pi d^2}{18000} \sqrt{\Gamma_s^2} \cdot 100\% \quad (11)$$

, no qual d é a distância interplanar da reflexão hkl e Γ_s^2 , para a simetria cúbica, que é o caso do espinélio (Fd3m), é dado pela equação abaixo:

$$\Gamma_S^2 = S_{400}(h^4 + k^4 + l^4) + 3S_{220}(h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) \quad (12)$$

, no qual h , k e l são os índices de Miller e S_{400} e S_{220} são valores refináveis.

O tamanho de cristalito na direção paralela ($p_{//}$) e perpendicular ($p_{\perp}$) ao eixo anisotrópico, definido pelo pesquisador de acordo com a simetria, são dados, respectivamente, por:

$$p_{//} = \frac{18000K\lambda}{\pi(X + X_e)} \quad (13)$$

e

$$p_{\perp} = \frac{18000K\lambda}{\pi X} \quad (14)$$

no qual K é a constante de Scherrer, λ é o comprimento de onda usada para a coleta de dados, X coeficiente de Lorentz para tamanho de cristalito e X_e é o coeficiente da contribuição anisotrópica para o alargamento Lorentziano da função de perfil.

2 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é sintetizar, pelo método de reação de combustão, a série de ferritas $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq \delta \leq 1,0$ mol) e analisar o efeito da adição do zinco e dos parâmetros de síntese (razão comburente:combustível e temperatura calcinação) sobre as características finais dos pós (tamanho e morfologia da partícula) e da estrutura cristalina (distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos).

Usar a difração de raios X e o Método de Rietveld para estudar as variações estruturais e nanoestruturais (tamanho de cristalito e microdeformação) dos pós resultantes da combustão e do processo de calcinação.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das amostras

Para a formação do composto $Mg_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ ($\delta = 0; \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ e 1), usamos os seguintes reagentes precursores, com aproximadamente 99% de pureza: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Synth), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Vetec) e $CO(NH_2)_2$ (Synth). As especificações desses reagentes estão apresentadas no Anexo I.

Consideramos que a melhor estequiometria oxidante:redutor (nitratos:combustível) é aquela na qual os nitratos e o combustível reajam completamente e isso é dependente, principalmente, dos estados de oxidação dos elementos que compõem o produto final. Para determinarmos a estequiometria nitratos:combustível, o total de valências das espécies oxidadas e reduzidas envolvidas na síntese foi obtido de acordo com a seguinte metodologiaⁱⁱ (45, 46):

Os agentes oxidantes: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Vide Tabela 3.

Tabela 3. Cálculo da valência dos agentes oxidantes $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Átomos	Mg	Zn	Fe	N	O
Valências	2+	2+	3+	0	2-
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$		
Mg	2+	Zn	2+	Fe	3+
N	0	N	0	N	0
O	12-	O	12-	O	18-
Valência Total (VT)	10-	VT	10-	VT	15-
Mol	0,5	Mol	0,5	Mol	2
total	5-	total	5-	total	30-
Valência Geral (VG) dos agentes oxidantes = 40-					

ⁱⁱ Os cálculos mostrados, como exemplo, são para $\delta = \frac{1}{2}$.

O agente redutor: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (uréia) (Tabela 4).

Tabela 4. Cálculo da valência do agente redutor $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Cátions/ânions	H	C	O	N
valências	1+	4+	2-	0
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$				
C		4+		
O		2-		
H		4+		
N		0		
Valência Total = 6+				

Logo,

$$\text{VG} + 6\eta = \text{ZERO}$$

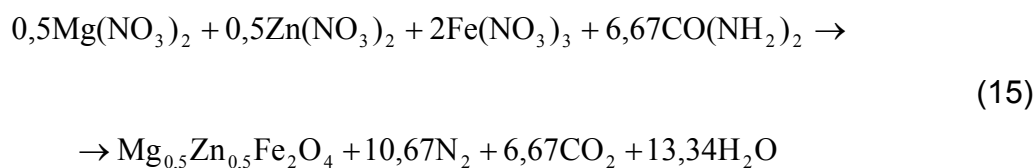
$$-40 + 6\eta = \text{ZERO}$$

$$\eta = 6,6667$$

no qual η representa o número de mols de combustível (uréia) para os cálculos estequiométricos.

A valência “zero” atribuída ao nitrogênio necessário para que a reação ocorra estequiometricamente vem da suposição que a espécie do produto é N_2 . Há evidência que nitrogênio também pode ter a valência $+2x$, por exemplo, na formação NO (47), portanto, os cálculos estequiométricos podem não refletir a verdadeira estequiometria da relação entre o combustível e os nitratos. Entretanto, neste trabalho, não consideramos os erros que surgem da suposição acima, tendo em vista a dificuldade de identificar os produtos de reação e também de sua composição molar. A razão entre as somas de oxidação e redução de valências é chamada de coeficiente elementar estequiométrico ϕ_e e quando o seu valor for igual a 1 a mistura é considerada estequiométrica, com liberação máxima de energia (44).

Inicialmente, a estequiometria da razão molar entre os nitratos e o combustível foi $(1-\delta):\delta:2:6,6667$ ⁱⁱⁱ para $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, respectivamente (Equação 15)^{iv}. As quantidades dos reagentes usados para se obter 2 gramas de produto (ferrita) estão apresentadas na Tabela 4.



Além da preparação estequiométrica de nitrato:uréia, que chamaremos de C1X (Tabela 5), o processo de preparação foi realizado com três outras proporções. Em uma segunda preparação usamos o dobro da massa de combustível (C2X), na terceira e quarta com 2,5 (C2,5X) e 3,0 (C3X) da massa de combustível, respectivamente. As notações Zn0, Zn025, Zn05, Zn075 e Zn1 que são usados referem-se, respectivamente, a $\delta = 0$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ e 1 de zinco na composição.

Tabela 5. Quantidade de reagentes na síntese por combustão para se obter 2 g de produto na composição C1X.

Reagentes	Massa (g)				
	$\delta = 0$ (Zn0)	$\delta = 0,25$ (Zn025)	$\delta = 0,50$ (Zn05)	$\delta = 0,75$ (Zn075)	$\delta = 1,0$ (Zn1)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,5642	1,8292	1,1627	0,5555	-
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	0,7074	1,3490	1,9334	2,4680
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	8,0802	7,6855	7,3276	7,0015	6,7032
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	4,0039	3,8083	3,6309	3,4693	3,3215

ⁱⁱⁱ δ refere-se as composições 0; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4}$ e 1,0.

^{iv} A Equação 16 apresentada é para $\delta = \frac{1}{2}$.

Os materiais precursores foram pesados e colocados num cadinho de sílica translúcida de 200 ml e, em seguida, colocados, sem adição de água, sobre uma chapa aquecedora pré-aquecida (temperatura em torno de 500°C) para a reação de combustão. As etapas finais do processo de combustão podem ser observadas na Figura 3.

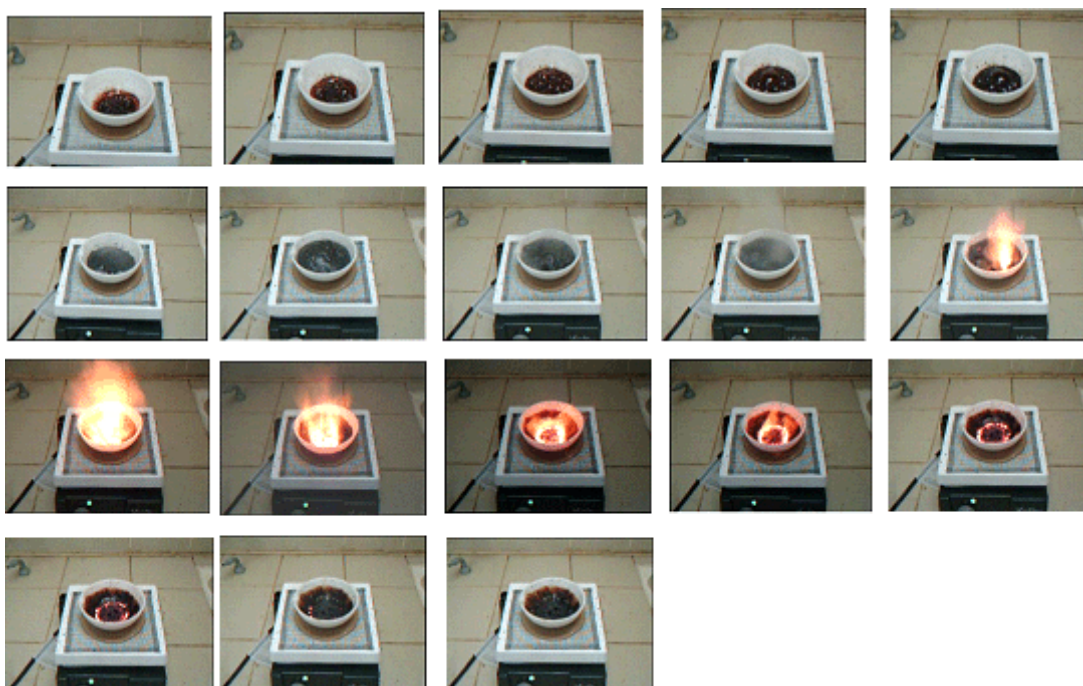


Figura 3. Etapas finais da reação de combustão para a síntese do espinélio $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. As cinco primeiras ilustrações foram captadas a cada 10s e as treze últimas a cada 1s.

Após a reação de combustão, cujo processo total para todas as preparações durou menos de 10 minutos, os materiais foram moídos em um almofariz de ágata, para uma melhor homogeneização. Posteriormente, os pós foram calcinados em forno convencional nas temperaturas de 600 e 800 °C por 2 horas, na tentativa de melhorar as características dos materiais obtidos.

3.2 Difração de Raios X

Os dados de difração de raios X para as amostras foram coletados no difratômetro Rigaku® RINT2000, de 20 a 80° (2 θ), $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, 0,3 s/ponto, radiação de cobre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5405\text{\AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1,5443\text{\AA}$, $I_{K\alpha 1}/I_{K\alpha 2} = 0,5$), fendas de divergência = 0,5 mm e recepção = 0,30 mm, potência no tubo dada por 42kV X 120mA e/ou 50kV X 150mA. No caso dos dados coletados para cálculo pelo Método de Rietveld as condições de coleta foram de 20 a 130° (2 θ), $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ no mesmo difratômetro, as fendas foram as mesmas utilizadas na varredura rápida, sendo que o tempo por ponto foi escolhido para que a intensidade máxima ficasse acima de 5000 contagens (cts).

3.3 Método de Rietveld

Para os cálculos pelo Método de Rietveld, foi utilizado o programa General Structure Analysis System (GSAS) (48). A função usada para o ajuste do perfil foi a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) (49), a assimetria da reflexão devido à divergência axial foi corrigida pelo modelo descrito por Finger et al (50) e a anisotropia corrigida pelo modelo fenomenológico para a microdeformação descrito por Stephens (43).

3.4 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros das amostras foram obtidos no espectrômetro Nicolet FT-IR Impact 400, com resolução de 4 cm⁻¹, empregando-se a técnica de pastilhas de KBr. As amostras C2X e C2,5 obtidas pela reação de combustão foram analisadas por IV, sendo que para a C2X as amostras calcinadas a 600 e 800 °C também foram analisadas com o objetivo de se verificar as bandas vibracionais do material calcinado.

3.5 Análise morfológica

Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG^v, sigla em inglês) foi realizado no Microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35 no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC/CMDMC na Universidade Federal de São Carlos.

Os pós foram desaglomerados em acetona com uso de ultra-som e colocados, em seguida, no suporte adequado para as medidas. Os pós analisados foram as composições C2X e C2,5X calcinados a 800°C por 2h, sendo que para o caso da composição C2,5X apenas as estequiometrias Zn0, Zn05 e Zn1 foram medidas.

3.6 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer foram obtidos usando fonte de ⁵⁷Co com matriz de Ródio e espectrômetro de transmissão de acelerador constante executados em 4,2K e 296 K para as amostras C2X, com $\delta = 0, \frac{1}{2}$ e 1, calcinadas a 800 °C por 2h. Esses pós foram escolhidos por terem apresentado a maior proporção de fase espinélio em sua composição. Os pós foram preparados na forma de plaquetas em cilindro de nylon em suportes de 2 cm² de seção transversal e o deslocamento isomérico relativo foi obtido a temperatura ambiente utilizando α -Fe. As medidas e os ajustes foram realizados pela equipe do Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg no Laboratório de Materiais Magnéticos, Instituto de Física – USP. A interpretação foi realizada com a orientação do Dr. Eduardo José Miola, do Depto de Física – UFSCAR.

^v Scanning Electron Microscopy - Field Emission Gun

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Variação do combustível

Na Tabela 6 estão apresentados o tempo de chama para as amostras preparadas pela síntese de combustão para as composições C1X, C2X, C2,5X e C3X.

Tabela 6. Tempo de chama para as amostras preparadas com variação de uréia. O tempo, em segundos, refere-se ao início e final da chama mais intensa.

Amostra	Quantidade de Combustível			
	C1X	C2X	C2,5X	C3X
Tempo aproximado de chama (s)				
Zn0	-	≅ 5	≅ 7	≅ 4
Zn025	-	≅ 4	≅ 6	≅ 6
Zn050	-	≅ 7	≅ 8	≅ 7
Zn075	≅ 2	≅ 8	≅ 8	≅ 11
Zn1	≅ 3	≅ 9	≅ 10	≅ 13

Para a composição C1X foi observada uma chama apenas nas amostras Zn075 e Zn1. Notamos que o tempo de chama tem uma tendência a aumentar com o acréscimo de nitrato de zinco na composição (Tabela 6). Podemos destacar também que durante a reação entre comburente e combustível há possibilidade da reação não ser completa, uma vez que o processo sofre interferências externas (umidade do ar, distribuição do calor na chapa, entre outros) e/ou baixa homogeneidade entre os reagentes, o que acreditamos que podem ocasionar essas variações aleatórias. Essa observação corrobora no entendimento, que veremos adiante, na formação das fases resultantes da síntese a combustão.

4.2 Análise Térmica (Termogravimétrica – TG)

A Figura 4 apresenta os resultados da análise termogravimétrica (TG) para composição C2X proveniente da combustão.

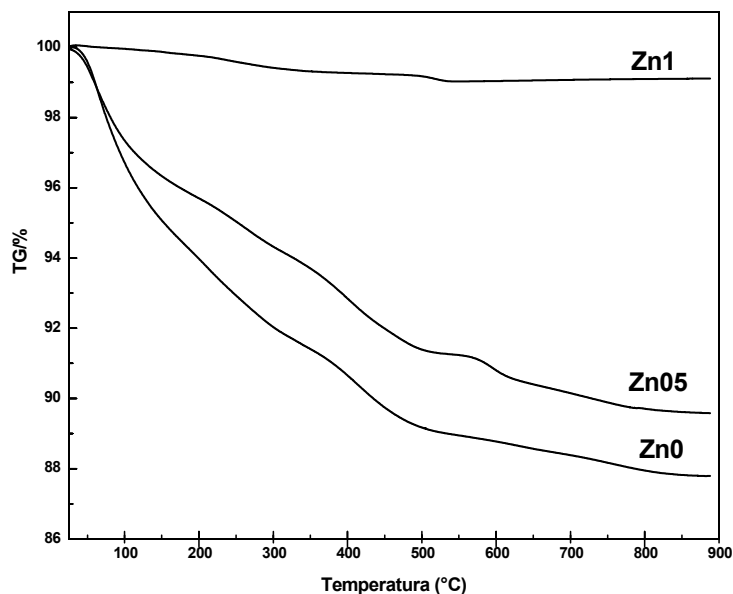


Figura 4. Curva termogravimétrica para o material resultante da combustão para Zn0, Zn05 e Zn1 para composição C2X.

A Figura 4 corrobora com o que foi salientado na seção 4.1 que o acréscimo de zinco na composição ocasiona um tempo maior de chama, tendo por consequência uma perda maior de material orgânico durante a síntese, ou seja, para a composição Zn0 (C2X) há uma perda de massa em torno de 12% e para Zn05 (C2X) e Zn1 (C2X) de 10% e 1%, respectivamente, com o aumento da temperatura até 900 °C o que ocasiona, consequentemente, uma proporção de material amorfo menor para composições com maior presença de zinco.

4.2.1 Difração de Raios X

4.2.1.1 Material resultante da combustão

Na Figura 5^{vi} estão os difratogramas de raios X dos materiais resultantes da combustão para as composições C1X, C2X, C2,5X e C3X. As análises realizadas nessa seção e na 4.2.1.2 são apenas qualitativas. Análises quantitativas são apresentadas na seção 4.5, de refinamento de estrutura cristalina pelo método de Rietveld. Decidimos apresentar essa análise quantitativa porque desejamos que esse texto sirva de referência para futuros e atuais usuários da difração de raios X, no qual poderão se basear para tirar o máximo proveito dessa análise prévia, antes de se entregarem aos cálculos pelo método de Rietveld, que podem, muitas vezes, serem desnecessários.

Observamos, nos difratogramas da Figura 5, que o sistema se comporta de forma distinta para cada razão comburente:combustível e para cada fração de zinco na estequiometria, com relação ao número de fases formadas. Tanto para o aumento do combustível quanto para o aumento da adição de Zn, os materiais se tornam mais cristalinos (note que a linha de base fica mais linear), os cristalitos ficam maiores (note que os picos são mais estreitos) e ocorrem a formação de fases secundárias (identificadas na Figura 5). O acréscimo de zinco na composição favorece a reatividade entre os materiais precursores, fato que pode ser observado pelo aumento na cristalinidade do material, uma vez que os picos de difração estão mais estreitos nos difratogramas.

^{vi} Salientamos que embora os gráficos estejam ampliados de 27-44° (2 θ), eles foram estudados separadamente até 20-80° (2 θ). Nós os apresentamos assim para uma melhor visualização dos picos com menor intensidade relativa.

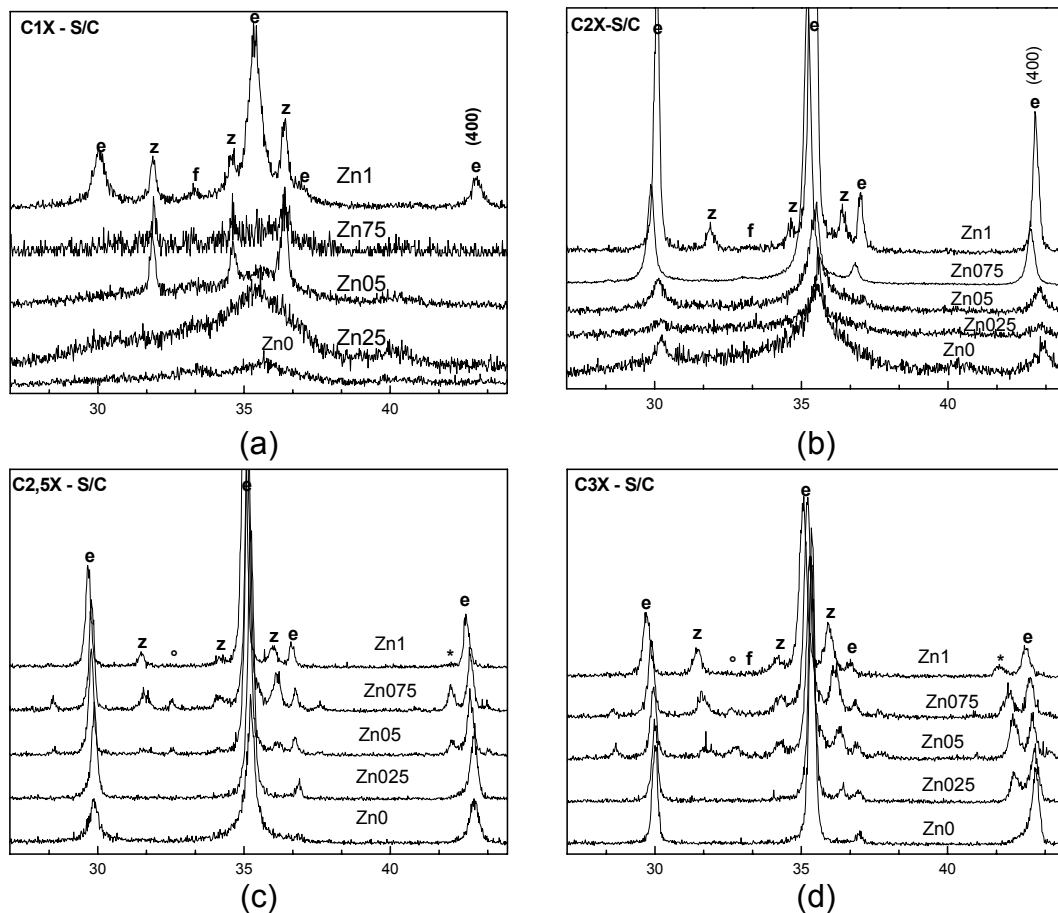


Figura 5. Difratomogramas das amostras com C1X, C2X, C2,5X e C3X resultantes da combustão. (a) C1X, (b) C2X, (c) C2,5X, (d) C3X. NOTA: e = espinélio ($Fd\bar{3}m$), z = ZnO ($P6_3mc$), f = Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$), ° = Fe_2O_3 ($Pna2_1$) e * = $Fe_{0,942}O$ ($Fm\bar{3}m$). Ampliação da região entre 27-44° (2θ).

Para as amostras da composição C1X entre os nitratos e uréia (Figura 5a) o Zn0 e Zn025 apresentam cristaltos muito pequenos, nanométricos, indicado pela largura de aproximadamente 10° (2θ) do pico 100% do espinélio, evidenciando que a relação entre os nitratos e o combustível não foi suficiente para a formação da fase cristalina. Para as amostras a partir da Zn05, o padrão de DRX já apresenta picos de Bragg definidos, sendo que nos casos de Zn05 e Zn075 os picos do óxido de zinco estão melhores definidos e do espinélio não aparece, isto porque a energia e tempo de reação fornecida ao sistema foram suficientes apenas para formar o óxido de zinco. Para o Zn1 os picos do espinélio estão melhores definidos juntamente com as fases ZnO e Fe_2O_3 ($R\bar{3}c$). Os picos estão largos e a linha a radiação de fundo está irregular, indicando, respectivamente, cristaltos pequenos e elevada porcentagem de amorfo presente nas amostras.

Para composição C2X (Figura 5b) há uma melhor reatividade entre os reagentes precursores durante a síntese, fato que pode ser verificado pela presença de picos de difração bem definidos já a partir da amostra Zn0. Embora, que para os casos de Zn0 e Zn025 ainda haja uma baixa cristalinidade observada pela largura e ausência de alguns picos de difração. Conseqüentemente, observamos que para essa composição a formação da fase espinélio está mais acentuada nas amostras, embora em alguns casos não tenha sido possível eliminar a(s) fase(s) ZnO e/ou Fe₂O₃.

Na composição C2,5X (Figura 5c) observa-se, para o Zn0, apenas a fase espinélio, e para Zn025, Zn05 e Zn1 além da fase do espinélio, também estão presentes o ZnO, o Fe₂O₃ ($R\bar{3}c$) e uma quarta fase que é o Fe_{0,942}O ($Fm\bar{3}m$). Já para o C3X (Figura 5d) observa-se que a fase ZnO está presente para $\delta \geq \frac{1}{2}$, sendo que o Fe_{0,942}O já aparece a partir de Zn05. A quantidade de uréia ocasiona a formação da Fe_{0,942}O ($Fm\bar{3}m$) já a partir do Zn05 devido a reação entre os reagentes. A Tabela 7 apresentada todas as fases identificadas nas amostras e composições desse trabalho.

A fase Fe_{0,942}O, embora não seja usual, foi a única que pode ser atribuída para aqueles picos indicados nos difratogramas, e também foram observadas duas outras fases o Fe₂O₃ e o ZnO. Com isso, é provável que na fase espinélio formada deva ocorrer flutuação composicional. Concluimos que a reação de combustão não foi suficiente para a síntese de materiais monofásicos e estequiométricos, o que nos fez optar pela calcinação em baixas temperaturas ($\leq 800^{\circ}\text{C}$), na tentativa de se obter materiais mais cristalinos e fase espinélio com a estequiometria desejada.

Tabela 7. Fases identificadas para os materiais resultantes da combustão para as composições C1X, C2X, C2,5X e C3X. Sendo ☺ presente na amostra

	Combustível	FASES				
		Espinélio (Fd $\bar{3}$ m)	ZnO (P6 $_3$ mc)	Fe $_2$ O $_3$ (R $\bar{3}$ c)	Fe $_2$ O $_3$ (Pna2 $_1$)	Fe $_{0,942}$ O (Fm $\bar{3}$ m)
Zn0	C1X					
	C2X	☺				
	C2,5X	☺				
	C3X	☺	☺		☺	
Zn025	C1X					
	C2X	☺				
	C2,5X	☺				
	C3X	☺	☺			☺
Zn050	C1X		☺			
	C2X	☺				
	C2,5X	☺	☺		☺	☺
	C3X	☺	☺	☺	☺	☺
Zn075	C1X		☺			
	C2X	☺	☺	☺	☺	
	C2,5X	☺	☺		☺	☺
	C3X	☺	☺		☺	☺
Zn1	C1X	☺	☺	☺		
	C2X	☺	☺	☺		
	C2,5X	☺	☺			☺
	C3X	☺	☺			☺

4.2.1.2 Material calcinado

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentados, respectivamente, os difratogramas de DRX das amostras com C1X, C2X, C2,5X e C3X resultantes da calcinação a 600 e 800 °C por 2h.

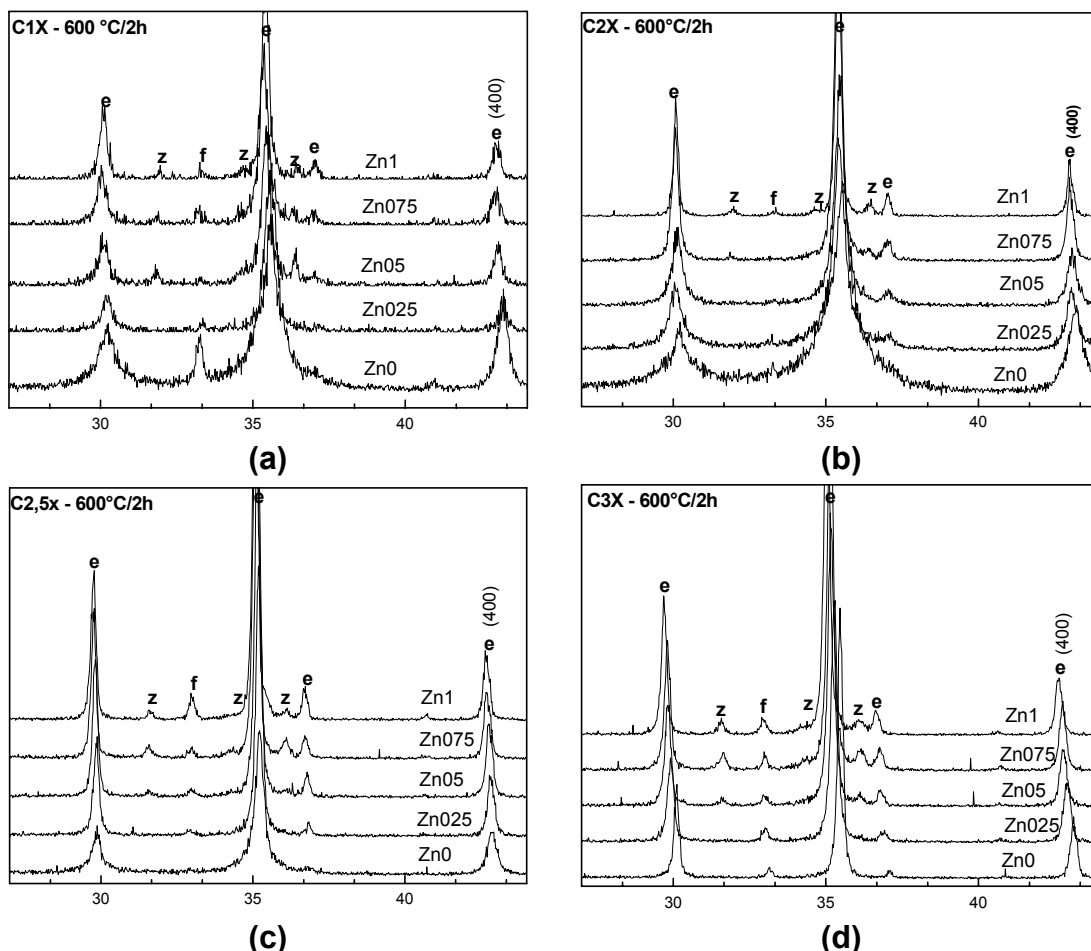


Figura 6. Difratogramas das amostras com C1X, C2X, C2,5X e C3X resultantes da calcinação a 600 °C/2h. (a) C1X, (b) C2X, (c) C2,5X, (d) C3X. NOTA: e = espinélio, z = ZnO e f = Fe₂O₃. Ampliação da região entre 27-44° (2θ).

Notamos, nos difratogramas das Figuras 6 e 7, que a temperatura de calcinação favorece a cristalização, tendo como consequência a diminuição das fases secundárias (diferença nas intensidades relativas) e aumento na proporção da fase espinélio.

No caso das amostras calcinadas a 600°C/2h, embora tenha aumentado a cristalinidade e o tamanho de cristalito da fase espinélio, observados pelo estreitamento dos picos de difração, a calcinação não foi suficiente para eliminar completamente as fases secundárias, como desejado. Houve o desaparecimento dos óxidos de ferro Fe_{0,942}O (Fm $\bar{3}$ m) e Fe₂O₃ (Pna2₁), o aumento do óxido Fe₂O₃ (R $\bar{3}$ c) e a diminuição da proporção da fase ZnO. A fase Fe_{0,942}O pode ter se transformado no Fe₂O₃ ou difundido para o espinélio. O ZnO pode, também, ter se difundido para a fase espinélio, ou, teve sua proporção diminuída em vista da maior

formação das outras fases (Fe_2O_3 , espinélio), a partir do material amorfo presente no produto da combustão.

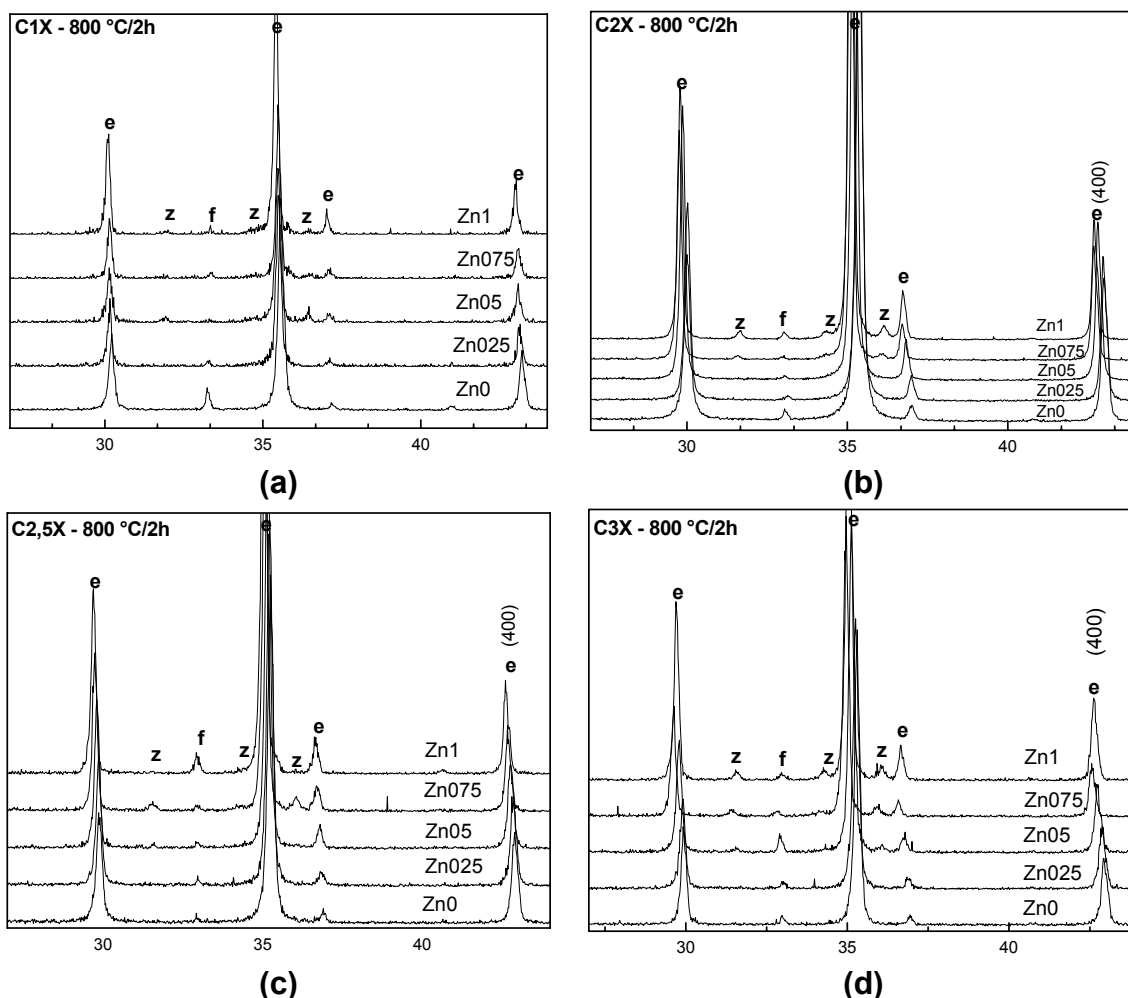


Figura 7. Difratomogramas das amostras com C1X, C2X, C2,5X e C3X resultantes da calcinação a 800 °C/2h. (a) C1X, (b) C2X, (c) C2,5X, (d) C3X. NOTA: e = espinélio, z = ZnO e f = Fe_2O_3 . Ampliação da região entre 27-44° (2θ).

No caso de C2X (Figura 6b) o aquecimento a 600 °C favorece a formação da fase espinélio para as amostras Zn0 e Zn025 e para os outros casos ocorre a diminuição da fração da fase ZnO, o que pode ser observado pela diminuição da intensidade relativa dos picos dessa fase no difratograma. No caso das amostras C2,5X há uma diminuição na fração da fase ZnO, eliminação da fase $\text{Fe}_{0,942}\text{O}$ e o aparecimento do Fe_2O_3 . Concluímos que a calcinação deve ser a temperaturas mais altas ou por um período de tempo maior no tratamento térmico aplicado, para

permitir a inter-difusão dos cátions que poderia resultar na fase espinélio com a estequiometria desejada.

Podemos notar também que os picos da fase espinélio se deslocam para o lado de mais baixo ângulo, conforme aumenta δ (ou seja, a concentração de Zn na estrutura). Isso fica mais claro observando o pico (400) da fase espinélio (o último nas 5 a 7). Isso mostra que parte do Zn^{2+} está sendo incorporado na estrutura do espinélio, causando um aumento nos parâmetros da cela unitária. Isso também é observado tanto nos materiais sem calcinar quanto nos materiais calcinados a 600 e 800°C por 2h.

No caso dos materiais calcinados a 800 °C/2h as composições C2X (Figura 7b) e C2,5X (Figura 7c) foram as que apresentaram o menor número de fases secundárias, sendo que o comportamento foi distinto para as diferentes composições de magnésio e zinco nas amostras. Por exemplo, para a amostra Zn0-C2,5X há menor quantidade da fase Fe_2O_3 do que na amostra Zn0-C2X. Notamos também que o material resultante da combustão apresentou melhor cristalinidade para o Zn0-C2,5X. Assim, acreditamos que a reação foi mais efetiva nessa amostra, cristalizando o material amorfo e permitindo a difusão dos cátions presentes na fase espinélio.

Salientamos que as análises acima são fundamentadas apenas na interpretação das intensidades relativas e posição dos picos das fases e que uma discussão mais detalhada (quantitativa) será dada mais adiante quando apresentarmos os resultados dos refinamentos pelo Método de Rietveld para algumas das séries das amostras preparadas.

4.3 Espectroscopia no Infravermelho

4.3.1 Composições C2X e C2,5X

Os espectros de infravermelho para as amostras $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq \delta \leq 1$) resultantes da combustão de C2X e C2,5X são ilustrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

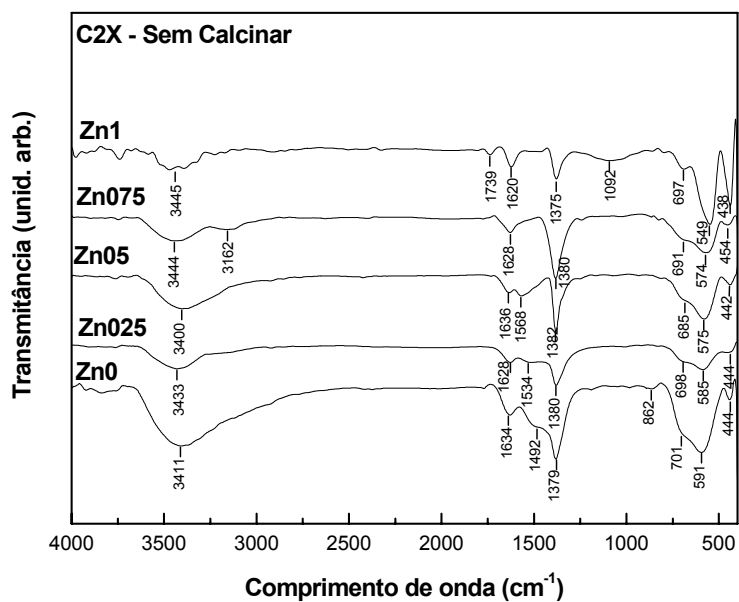


Figura 8. Infravermelho para o material resultante da combustão de C2X.

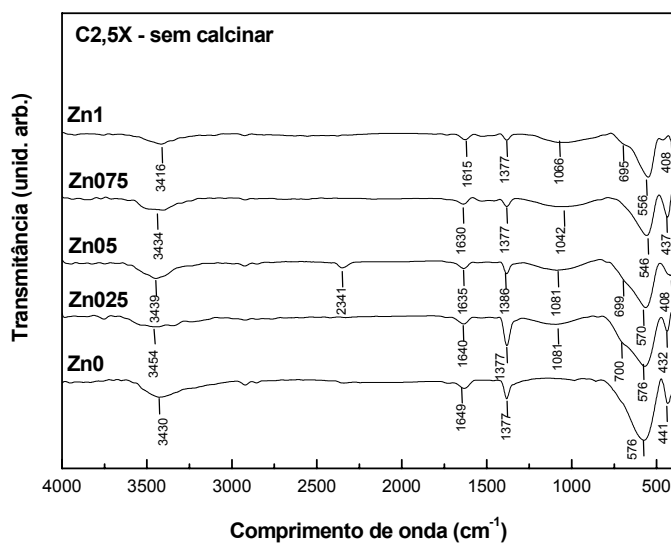


Figura 9. Infravermelho para o material resultante da combustão de C2,5X.

A banda larga intensa em torno de 3400 cm^{-1} é devido ao estiramento vibracional $\text{O} \leftrightarrow \text{H}$ interagindo por meio das ligações hidrogênio. O estiramento vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$ para o grupo carboxilado (CO_2^-) é observado em 1380 cm^{-1} e a banda $\approx 1060\text{ cm}^{-1}$ indica traços de nitratos.

No infravermelho, há duas bandas largas que são características das fases espinélio e, particularmente, nas ferritas. O primeiro (ν_1) bastante intenso, em geral, é observado entre $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao estiramento vibracional intrínseco do metal no sítio tetraédrico ($M_{\text{tetra}} \leftrightarrow O$). Já a segunda (ν_2) banda, menos intensa, observada entre $450\text{-}385\text{ cm}^{-1}$, é característica do estiramento metal no sítio octaédrico ($M_{\text{octaed}} \leftrightarrow O$) (51). Corroborando com o que foi observado pela difração de raios X que para o material sem tratamento térmico, há formação da fase ferrita e o estreitamento nas bandas, em torno dos estiramentos vibracionais do sítio tetraédrico e octaédrico, com a variação da composição podem ser atribuídas a uma maior formação da fase ferrita.

O Mg^{2+} é estabilizado tanto no sítio tetraédrico quanto no octaédrico, enquanto o Zn^{2+} prefere, normalmente, o sítio tetraédrico por causa da facilidade para formar ligações covalentes envolvendo orbitais híbridos sp^3 (52). Desta forma, a banda ν_1 , observada por volta 572 cm^{-1} para a solução sólida $Mg_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ ($0 \leq \delta \leq 1$) (Figuras 8 e 9) pode ser atribuída ao estiramento no sítio tetraédrico e a banda ν_2 observada em torno de 442 cm^{-1} refere-se às vibrações no sítio octaédrico, sendo que os cátions podem variar conforme a estequiometria.

Os espectros de infravermelho para as amostras $Mg_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ ($0 \leq \delta \leq 1$) resultantes da calcinação de 600 e $800\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, para as amostras C2X, são mostrados, respectivamente, nas Figuras 10 e 11.

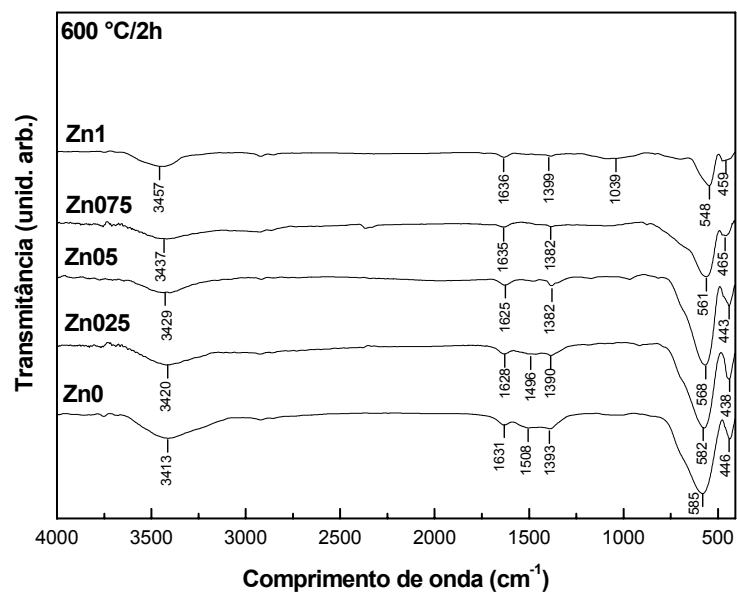


Figura 10. Infravermelho para as amostras C2X calcinadas a 600 °C por 2h.

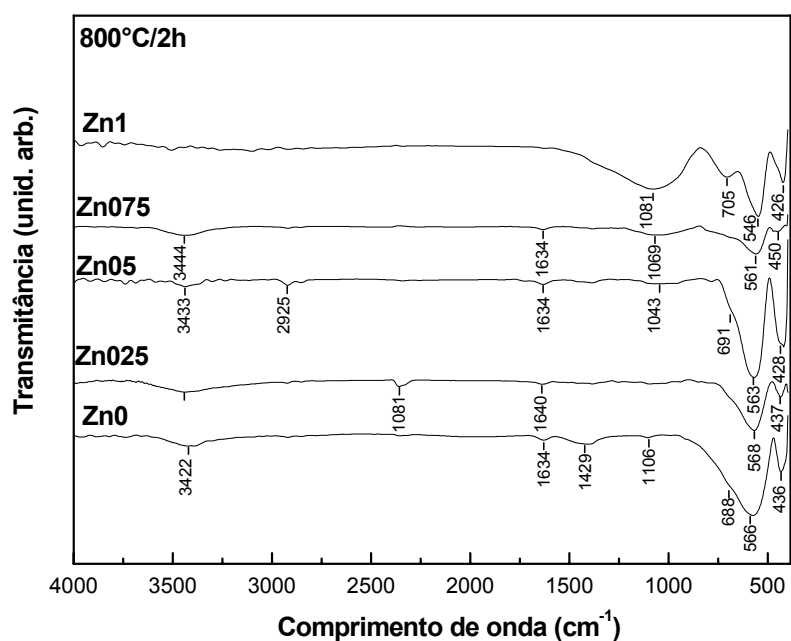


Figura 11. Infravermelho para as amostras C2X calcinadas a 800 °C por 2h.

Nota-se que as bandas atribuídas aos estiramentos vibracionais C=O ainda estão presentes no material calcinado a 600 °C, e os nitratos não estão mais presentes nessas amostras (Figura 10). Já no caso das amostras calcinadas a 800 °C, esses dois grupos funcionais não estão mais presentes (Figura 11). A

diferença na faixa das bandas pode ser atribuída à diferença vibracional nos sítios à medida que o zinco vai sendo incorporado à estrutura da ferrita.

4.4 Espectroscopia Mössbauer

Como já salientamos na introdução, o ZnFe_2O_4 normalmente é conhecido como espinélio normal com sítios tetraédricos exclusivamente ocupados por íons Zn^{2+} , uma vez que sua preferência por esse sítio se deve a sua facilidade para formar ligações covalentes envolvendo orbitais híbridos sp^3 . Trabalhos recentes (53, 54) com ZnFe_2O_4 nanocristalino mostram que a distribuição dos cátions nesse material é parcialmente inversa, ou seja, os cátions Zn^{2+} e Fe^{2+} compartilham os sítios tetraédricos e octaédricos simultaneamente quando o ZnFe_2O_4 está em um desequilíbrio estrutural.

Os trabalhos com espectroscopia Mössbauer mostram diferentes espectros para temperatura ambiente (Figuras 12 a 14) e para temperatura de 4,2 K (Figuras 15 a 17). É visível na figura que os espectros mudam de dubletos, à temperatura ambiente, para um sexteto, com a diminuição temperatura.

O espectro Mössbauer da ferrita ZnFe_2O_4 , preparada pelo método de combustão e calcinada a 800 °C/2h, medido à temperatura ambiente (Figura 14) foi ajustado com dois dubletos, indicando uma desordem na posição do Fe^{3+} , que pode ser tanto atribuída à fase secundária quanto ao ferro nos sítios tetraédrico e octaédrico. Essas medidas à temperatura ambiente não são conclusivas, a não ser que elas fossem realizadas com aplicação de campo magnético para ordenação dos spins. Contudo, quando chegamos à conclusão de que essas medidas precisavam ser realizadas, o Laboratório de Materiais Magnéticos estava sem disponibilidade de tempo. Entretanto, a medida a baixa temperatura (4,2K) foi realizada, o que permite inferir sobre a distribuição do ferro nos sítios tetraédrico e octaédrico da estrutura do espinélio.

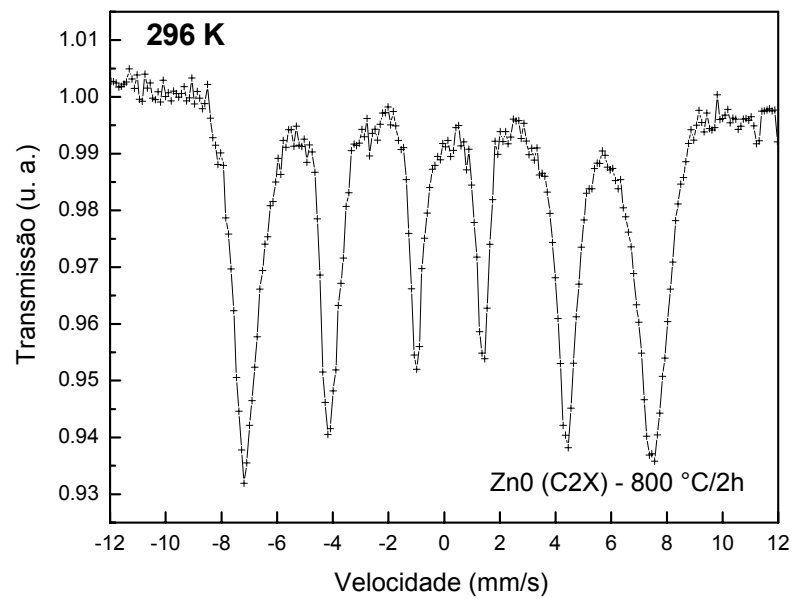


Figura 12. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn0 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura ambiente.

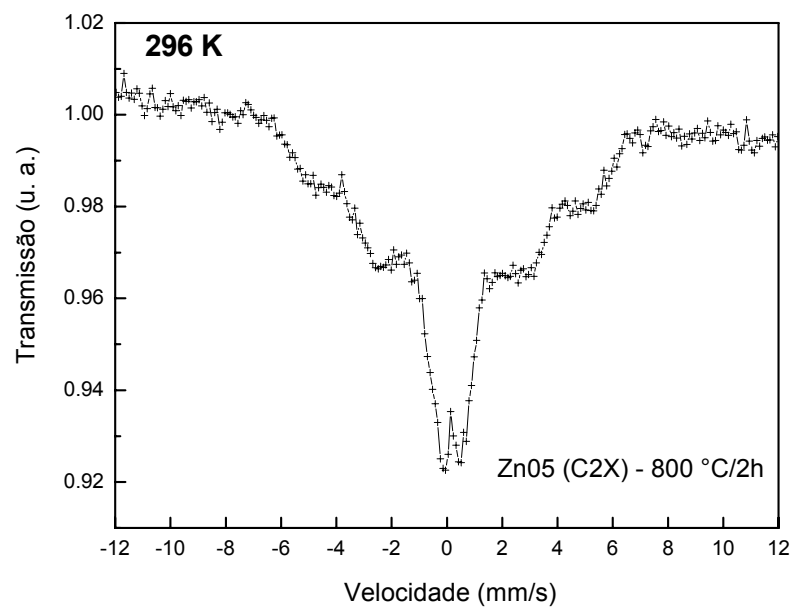


Figura 13. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn05 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura ambiente.

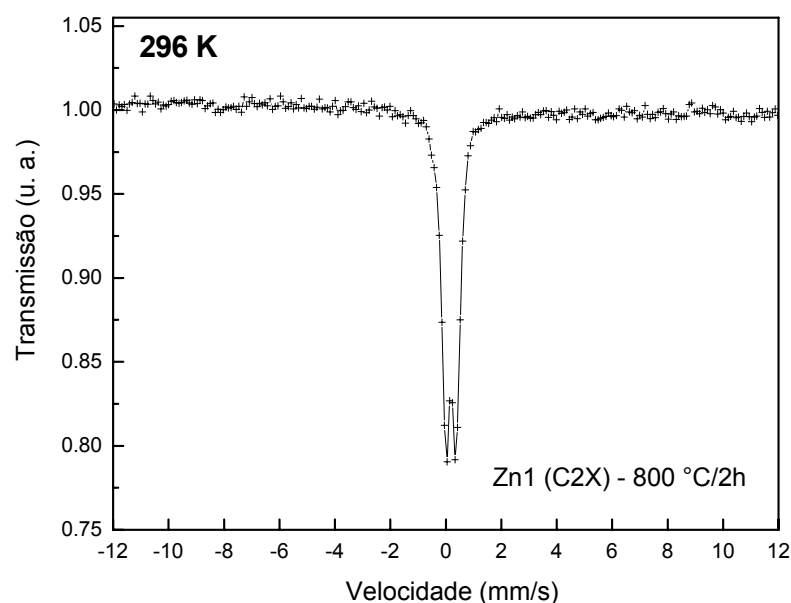


Figura 14. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn1 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura ambiente.

Na Tabela 8 estão os resultados obtidos dos ajustes realizados para as amostras com 2 vezes a quantidade estequiométrica de combustível, medidas à temperatura de 4,2K.

Tabela 8. Resultado da análise por espectroscopia Mössbauer, para as amostras com $\delta = 0, \frac{1}{2}$ e 1 para composição C2X, calcinadas a 800°C/2h.

δ	Bhf(1) octaédrico	Dbhf(1)	IS(1)	%	Bhf(2) tetraédrico	Dbhf(2)	IS(2)	%
0	50,84	0,7	0,361	55(5)	55,81	1,2	0,479	45(4)
0,5	51,44	1,5	0,434	76(14)	50,27	0,3	0,481	24(5)
1	49,80	1,0	0,453	40(13)	47,3	4,6	0,47	60(19)

A essa temperatura podemos concluir que a fração de Fe nos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico) variam conforme a concentração de Zn na composição. Para o ZnFe_2O_4 existe também uma quantidade razoável de Fe no sítio tetraédrico, o que não é usual, mas já foi observado anteriormente por outros autores, para materiais preparados em condições especiais e que apresentaram características de nanocristalitos (32, 52, 53).

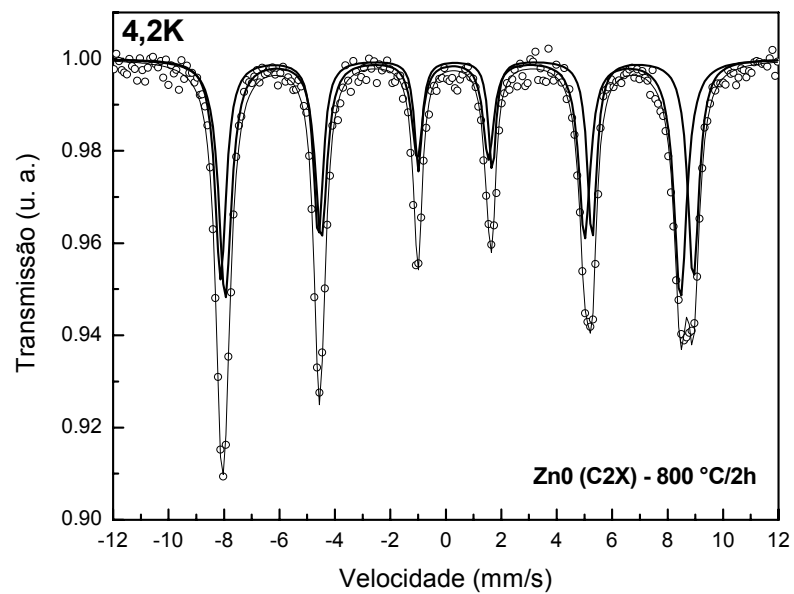


Figura 15. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn0 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura 4,2K.

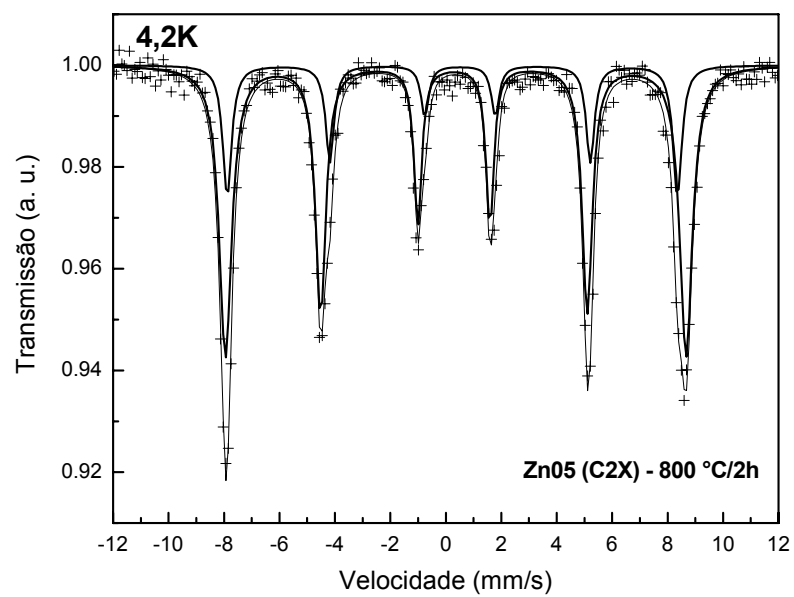


Figura 16. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn05 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura 4,2K.

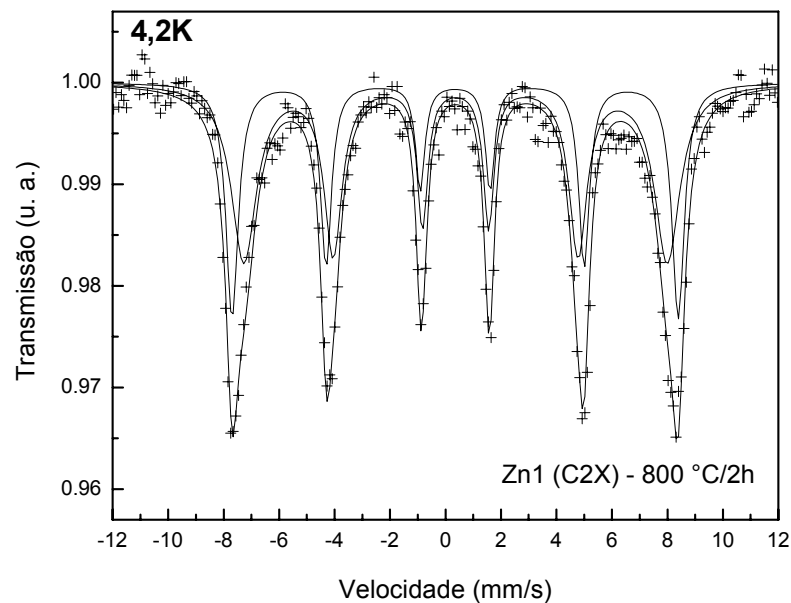


Figura 17. Espectro Mössbauer da ferrita de Zn1 (C2X) calcinado a 800 °C/2h medido a temperatura 4,2K.

4.5 Refinamento da estrutura cristalina

Durante a análise qualitativa realizada na seção 4.2.1, notamos que as amostras resultantes da combustão, com 2 vezes (C2X) e 2,5 vezes (C2,5X) a quantidade estequiométrica de combustível são as que apresentam o menor número de fases indesejadas. De fato, as amostras C1X, para $0 \leq \delta \leq$ nem mesmo apresentaram a fase espinélio para as amostras resultantes da combustão. E as amostras C3X apresentaram mais ou igual número de fases secundárias que as 2X e 2,5X. Assim, resolvemos aplicar o método de Rietveld apenas nas amostras de “melhor qualidade”. Dizemos “melhor qualidade” porque consideramos que nenhuma delas atingiu o desejado, que seria um sistema monofásico da fase espinélio.

Inicialmente o refinamento foi feito considerando que todo o Zn^{2+} estivesse presente apenas no sítio tetraédrico. Contudo, de acordo com os resultados de espectroscopia Mössbauer (Seção 4.4) para a amostra Zn1 (C2X), calcinada a 800°C/2h verificou-se que há uma parcela de Fe^{3+} no sítio tetraédrico. Sendo assim, incluímos um vínculo (“constraint”) para os refinamentos das

ocupações atômicas, de modo a permitir a existência de Fe^{3+} no sítio tetraédrico e do zinco no sítio octaédrico.

Assim, dentre as amostras resultantes da combustão, decidimos refinar a estrutura apenas da Zn1-C2X, por ser esse o material que apresentou uma característica não usual, que é a de possuir o ferro e o zinco em ambos os sítios, conforme observado por espectroscopia Mössbauer.

Na Tabela 9 estão os índices de qualidade do refinamento, parâmetros da cela unitária, posições atômicas e análise quantitativa de fase para a amostra Zn1-C2X resultante da combustão.

Tabela 9. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas, fator de ocupação e índice qualidade obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn1 (C2X) resultante da combustão.

Amostra – Zn1 – sem calcinar					
G.E. Fd3m; $a = 8,43928(6)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $V = 601,05(2)\text{\AA}^3$; $d_x = 5,328 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Zn^{2+}	8a	0,125	0,25	0,125	0,90(1)
Fe^{3+}	8a	0,125	0,125	0,125	0,09(1)
Fe^{3+}	16d	0,5	0,5	0,5	0,954(7)
Zn^{2+}	16d	0,5	0,5	0,5	0,046(7)
O^{2-}	32e	0,2587(3)	0,2587(3)	0,2587(3)	1.0
$R_{wp} = 10,86$, $\chi^2 = 1,55$, $R_F^2 = 2,78$, $R_F = 1,71$					

Pela análise quantitativa de fases, pelo Método de Rietveld, foram determinadas 92,37(4)% de ZnFe_2O_4 , 7,03(1)% de $\text{ZnO}(1)$ e 0,59(8)% de Fe_2O_3 . Por meio dos resultados apresentados na Tabela 9 o espinélio ZnFe_2O_4 é parcialmente inverso. Isto se deve ao fato que a combustão atinge a alta temperatura, em segundos, e a energia fornecida pode ser suficiente para que o Zn^{2+} vá para o sítio octaédrico tendo o espinélio um estado estrutural não estável, como salientamos na seção 4.4 (Espectroscopia Mössbauer).

Na Tabela 10 estão os índices de qualidade obtidos no final do refinamento pelo método de Rietveld, para as amostras Zn0, Zn025, Zn05, Zn075 e Zn1 da síntese C2X resultantes da calcinação a 800°C por 2h.

Tabela 10. Os índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para as amostras Zn0, Zn025, Zn05, Zn075 e Zn1 da síntese C2x resultante da calcinação a 800 °C por 2h.

Índices	Zn0	Zn025	Zn05	Zn075	Zn1
R_{wp}	13,254 %	11,95 %	11,81 %	12,69 %	12,89 %
R_F^2	4,74 %	4,15 %	4,20 %	6,89 %	4,13 %
R_F (Ferrita)	2,15 %	2,00 %	1,84 %	2,64 %	2,03 %
χ^2	1,84	1,49	1,62	1,54	1,72

Na Tabela 11 estão as porcentagens em massa das fases presentes nas amostras Zn0, Zn025, Zn05, Zn075 e Zn1 da síntese C2x resultante da calcinação a 800 °C por 2h.

Tabela 11. Resultado da análise quantitativa de fases para as amostras Zn0, Zn025, Zn05, Zn075 e Zn1 da síntese C2x resultante da calcinação a 800 °C por 2h.

Fases	Ferrita (%)	Fe₂O₃ (%)	ZnO (%)
Amostras			
Zn0	98,48(5)	1,52(5)	-
Zn025	99,34(2)	0,65(5)	-
Zn05	99,52(2)	0,47(3)	-
Zn075	98,74(5)	0,41(4)	0,85(4)
Zn1	96,47(2)	1,35(6)	2,18(6)

Podemos observar na Tabela 11, que à medida que o zinco vai sendo adicionado à composição, ocorre favorecimento da reação entre os reagentes, há uma diminuição da fase Fe₂O₃ nos materiais desde $\delta = 0$ até $\delta = \frac{3}{4}$. Embora uma pequena parte do zinco também esteja presente no sítio octaédrico (Tabela 15) para $\delta = \frac{3}{4}$ a incorporação do Zn na estrutura do espinélio é dificultada, uma vez que a sua preferência é pelo sítio tetraédrico e há outros dois elementos (Mg e Fe) competindo por esse mesmo sítio. Isso justifica a presença de zinco para $\delta = \frac{3}{4}$.

No caso de Zn1 (C2X) podemos verificar, por meio das da análise quantitativa de fases da amostra resultante da combustão e da calcinada a 800 °C/2h que tanto o zinco e o ferro são incorporados a estrutura do espinélio, uma vez que ocorre a redução de suas presença na amostra.

Nas Tabelas de 12 a 16 estão os parâmetros de cela unitária, densidade, posições atômicas e fator de ocupação para as amostras Zn0 a Zn1 C2X calcinadas a 800 °C/2h.

Tabela 12. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn0 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn0					
G.E. Fd3m; $a = 8,39096(7)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $V = 590,79(1)\text{\AA}^3$; $d_x = 4,497 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Mg ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,237(6)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,763(6)
Mg ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,382(3)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,618(3)
O ²⁺	32e	0,2548(3)	0,2548(3)	0,2548(3)	1,0

Tabela 13. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn025 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn025					
G.E. Fd3m; $a = 8,40783(4)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $V = 594,36(1)\text{\AA}^3$; $d_x = 4,700 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	Z	foc
Mg ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,165(5)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,585(5)
Zn ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,25
Mg ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,293(2)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,707(2)
O ²⁻	32e	0,2568(2)	0,2568(2)	0,2568(2)	1,0

Tabela 14. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn05 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn05					
G.E. Fd3m; $a = 8,42047(4)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $V = 597,049(8)\text{\AA}^3$; $d_x = 4,907 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Mg ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,149(4)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,351(4)
Zn ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,499(4)
Mg ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,176(2)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,824(2)
Zn ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,000(2)
O ²⁻	32e	0,2580(2)	0,2580(2)	0,2580(2)	1,0

Tabela 15. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn075 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn075					
G.E. Fd3m; $a = 8,43296(3)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $V = 599,709(7)\text{\AA}^3$; $d_x = 5,113 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Mg ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,036(4)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,214(4)
Zn ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,749(4)
Mg ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,107(2)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,893(2)
Zn ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,001(2)
O ²⁻	32e	0,2587(2)	0,2587(2)	0,2587(2)	1,0

Tabela 16. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn1 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn1					
G.E. Fd3m; $a = 8,44245(4)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $V = 601,735(8)\text{\AA}^3$; $d_x = 5,322 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Zn ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,98(1)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,02(1)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,990(7)
Zn ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,010(7)
O ²⁻	32e	0,2592(2)	0,2592(2)	0,2592(2)	1,0

Durante o refinamento para Zn025 todo zinco foi incorporado no sítio tetraédrico da estrutura do espinélio. Nos casos Zn05, Zn075 e Zn1, podemos afirmar que uma pequena porção de zinco ainda se encontra presente no sítio octaédrico. Outro ponto que podemos destacar é que o tratamento térmico favorece para que o zinco migre para o sítio tetraédrico, no que tem maior preferência, tornando a estrutura mais estável, fato que podemos observar pelo fator de ocupação (foc) apresentados nas Tabelas de Tabela 9 a Tabela 16. Entretanto, a calcinação por 2h ainda não foi suficiente para que todo o ZnO e Fe₂O₃ fossem incorporados na estrutura da ferrita.

Nas Figuras de 18 a 22 estão os gráficos finais de Rietveld para Zn0 a Zn1 com composição C2X calcinada a 800 °C/2h, respectivamente.

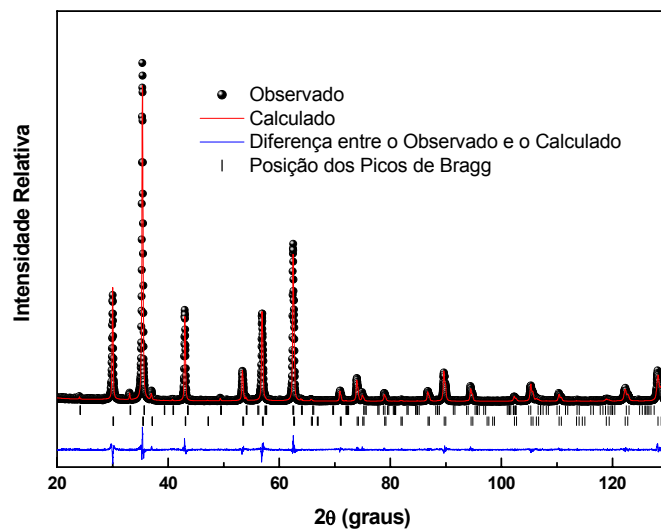


Figura 18. Gráfico final de Rietveld para Zn0 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

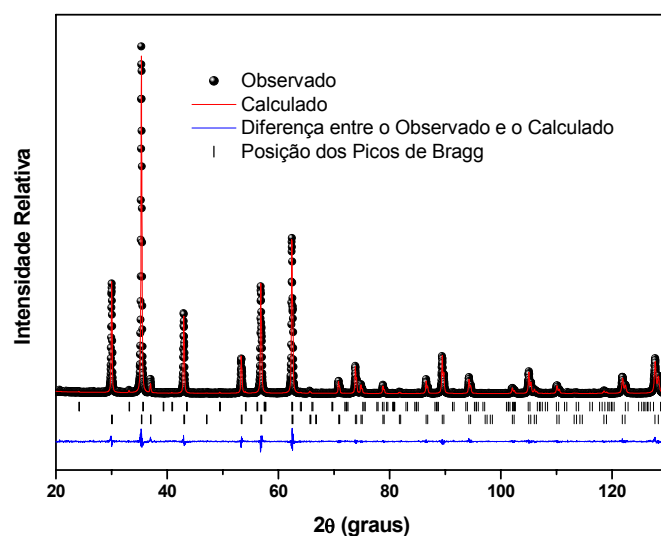


Figura 19. Gráfico final de Rietveld para Zn0.25 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

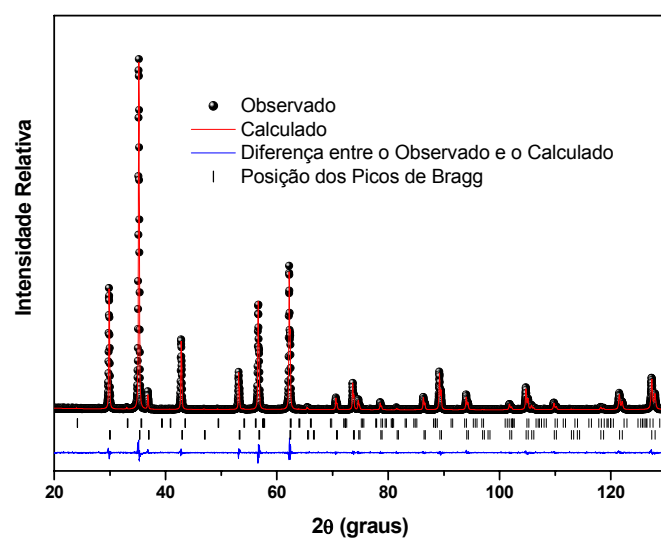


Figura 20. Gráfico final de Rietveld para Zn0.05 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

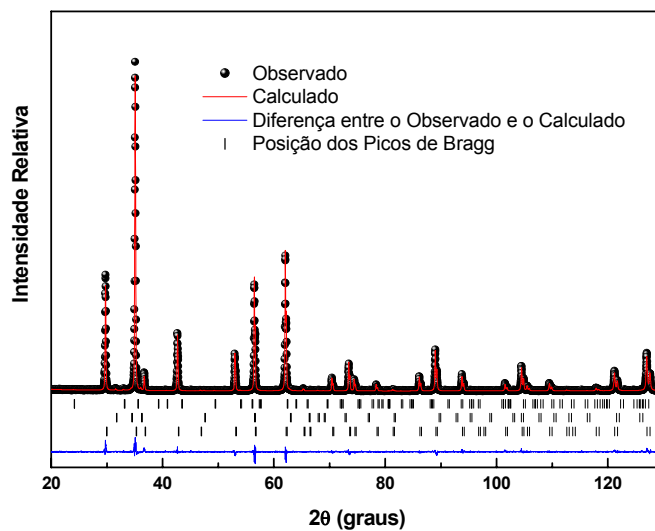


Figura 21. Gráfico final de Rietveld para Zn075 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

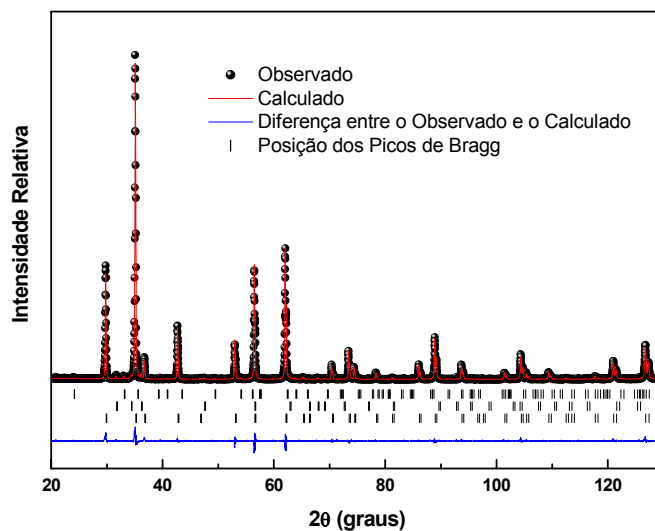


Figura 22. Gráfico final de Rietveld para Zn1 (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

A Figura 23 mostra a evolução dos parâmetros de cela unitária para Zn0 a Zn1 com composição C2X calcinada a 800 °C/2h

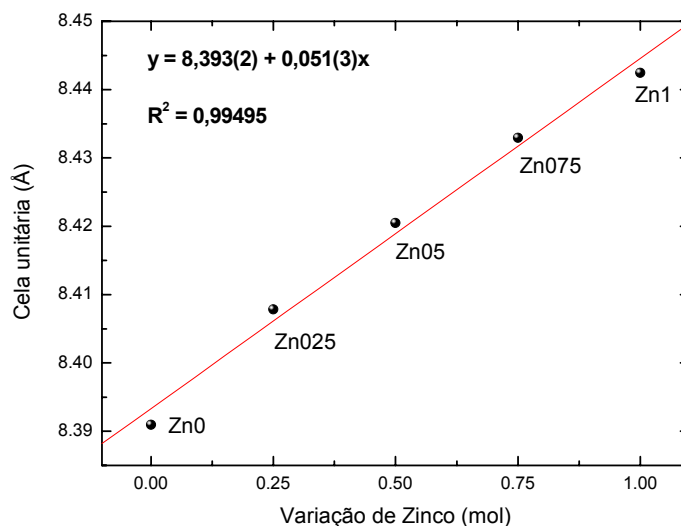


Figura 23. Variação da cela unitária das amostras (C2X) calcinada a 800 °C por 2h.

Há um aumento nos parâmetros de cela unitária de ~8,39 Å para ~8,44 Å com a adição de zinco na composição. Isso ocorre em razão do raio iônico do Zn^{2+} ser ligeiramente maior do que o do Mg^{2+} tanto no sítio octaédrico (0,74 Å X 0,72 Å) quanto no sítio tetraédrico o (0,60 Å X 0,57 Å), respectivamente. O sistema segue a Lei de Vegard, no qual o parâmetro de rede varia linearmente com a composição.

Nas Figuras 24 e 25 são apresentadas as variações na posição do oxigênio (u) e, conseqüentemente, a distorção nos sítios tetraédrico e octaédrico para Zn0 a Zn1 com composição C2X calcinada a 800 °C/2h.

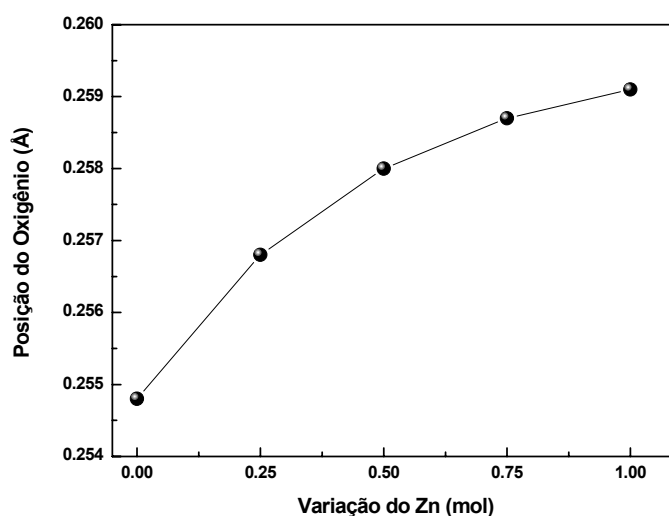


Figura 24. Variação da posição do oxigênio para C2X calcinadas a 800 °C/2h.

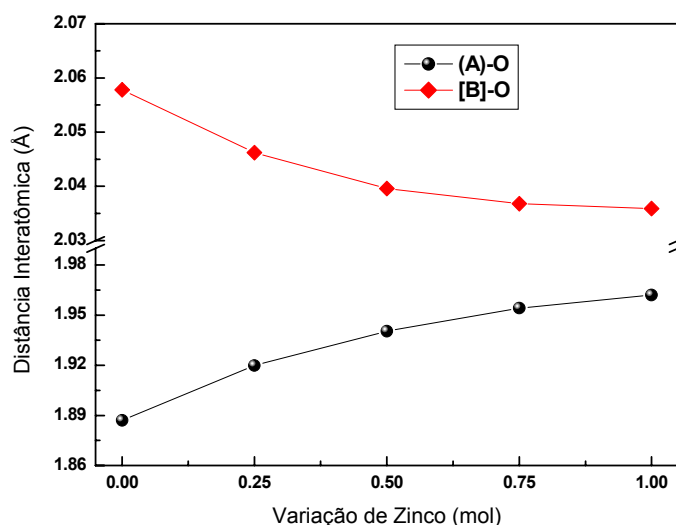


Figura 25. Variação das distâncias interatômicas dos sítios tetraédrico e octaédrico para C2X calcinadas a 800 °C/2h.

Observamos que à medida que o zinco vai sendo adicionado há um aumento do valor de u na posição do oxigênio dentro da cela unitária, ocasionando distorções nos sítios tetraédricos e octaédricos, tendo, como consequência, o aumento das distâncias entre os cátions e o oxigênio no sítio tetraédrico e a diminuição no sítio octaédrico (Figura 25). O zinco tem grande afinidade pelo sítio tetraédrico e como seu cátion é maior que o Mg^{2+} nesse sítio, a distância aumenta ocasionando as distorções na rede cristalina.

Tabela 17. Microdeformação (ϵ) (%) e tamanho de cristalito (t) (nm) para C2X calcinado a 800°C/2h.

Amostras	$\langle \epsilon \rangle_{100}$	$\langle \epsilon \rangle_{110}$	$\langle \epsilon \rangle_{111}$	$\langle t \rangle_{\perp}$	$\langle t \rangle_{\parallel}$
Zn0	0,1	0,09	0,08	131	56
Zn025	0,1	0,08	0,07	219	149
Zn05	0,1	0,08	0,07	285	268
Zn075	0,07	0,07	0,07	573	562
Zn1	0,07	0,05	0,05	369	444

Na Tabela 17 estão os resultados da microdeformação da rede cristalina e tamanho de cristalito. A medida que o zinco vai sendo adicionado podemos observar que há um aumento do tamanho de cristalito e uma diminuição

na microdeformação da rede. Isto porque com adição de zinco há um maior tempo de chama ao sistema, tendo como consequência uma melhor difusão e organização dos cátions na estrutura, diminuindo a microdeformação e permitindo o aumentando do tamanho dos cristalitos.

Na Tabela 18 estão os índices de qualidade obtidos no final do refinamento pelo método de Rietveld para as amostras Zn0, Zn025, Zn05, Zn075 e Zn1 para a composição calcinados a 800 °C/2h. Nesse caso ao considerarmos, durante o refinamento, que o zinco poderia estar no sítio octaédrico e, consequentemente, o ferro no sítio tetraédrico para a amostra Zn1, os parâmetros convergiram para valores sem sentido físico. Assim, mantivemos o Zn^{2+} apenas no sítio tetraédrico para todas as amostras, uma vez a conversão foi semelhante ao caso Zn1 (C2,5X).

Tabela 18. Os índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para C2,5X resultante da calcinação a 800 °C por 2h.

Índices	Zn0	Zn025	Zn05	Zn075	Zn1
R_{wp}	13,68 %	13,98 %	13,80 %	13,76 %	14,57 %
R_F^2	5,79 %	7,44 %	5,86 %	6,44 %	5,80 %
R_F (Ferrita)	2,32 %	2,63 %	2,31 %	2,04 %	2,30 %
χ^2	1,57	1,48	1,58	1,48	1,74

Tabela 19. Resultado da análise quantitativa de fases C2,5X resultante da calcinação a 800 °C por 2h.

Fases	Ferrita (%)	Fe₂O₃ (%)	ZnO (%)
Amostras			
Zn0	99,15(5)	0,85(5)	-
Zn025	98,76(2)	1,23(6)	-
Zn05	97,71(1)	1,8(8)	0,47(4)
Zn075	95,70(2)	1,60(7)	2,69(6)
Zn1	94,39(3)	5,19(8)	0,41(3)

Nessa composição C2,5X estão presentes mais fases secundárias que na composição C2X, exceto para a amostra Zn0, na qual a porcentagem de Fe₂O₃ é menor (Tabela 19). Como observamos pela análise qualitativa por DRX (Seção 4.2.1) para as amostras resultantes da calcinação há um outro tipo de óxido de ferro

que pode resultar na formação de Fe_2O_3 e que ocasiona interferência na difusão dos cátions na estrutura do espinélio.

Nas Tabelas de 20 a 24 estão os parâmetros de cela unitária, densidade, posições atômicas e fator de ocupação para as amostras Zn0 a Zn1 C2,5X calcinadas a 800 °C por 2h.

Tabela 20. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn0 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn0					
G.E. Fd3m; a = 8,39066(7) $\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; V = 590,72(1) $\text{\AA}^3$; $d_x = 4,498 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Mg ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,181(6)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,819(6)
Mg ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,409(3)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,591(3)
O ²⁺	32e	0,2545(3)	0,2545(3)	0,2545(3)	1,0

Tabela 21. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn025 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn025					
G.E. Fd3m; a = 8,40673(8) $\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; V = 594,13(2) $\text{\AA}^3$; $d_x = 4,701 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Mg ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,139(8)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,611(8)
Zn ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,25
Mg ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,306(4)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,694(4)
O ²⁻	32e	0,2561(3)	0,2561(3)	0,2561(3)	1,0

Tabela 22. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn050 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn05					
G.E. Fd3m; a = 8,4203(5) $\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; V = 597,01(1) $\text{\AA}^3$; $d_x = 4,907 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Mg ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,135(6)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,365(6)
Zn ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,50
Mg ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,182(3)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,818(3)
O ²⁻	32e	0,2582(3)	0,2582(3)	0,2582(3)	1,0

Tabela 23. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn075 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn075					
G.E. Fd3m; a = 8,43181(5) $\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; V = 599,46(1) $\text{\AA}^3$; $d_x = 5,115 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Mg ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,069(6)
Fe ³⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,181(6)
Zn ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	0,75
Mg ²⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,090(3)
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	0,910(3)
O ²⁻	32e	0,2593(2)	0,2593(2)	0,2593(2)	1,0

Tabela 24. Parâmetros de cela unitária, volume ($\text{\AA}^3$), densidade, coordenadas atômicas e fator de ocupação obtidos pelo refinamento de Rietveld para Zn1 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

Amostra – Zn1					
G.E. Fd3m; a = 8,44183(5) $\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; V = 601,60(1) $\text{\AA}^3$; $d_x = 5,323 \text{ g/cm}^3$					
Átomos	Wyckoff	x	y	z	foc
Zn ²⁺	8a	0,125	0,125	0,125	1.0
Fe ³⁺	16d	0,5	0,5	0,5	1.0
O ²⁻	32e	0,2595(2)	0,2595(2)	0,2595(2)	1.0

Nas Figuras de 26 a 30 estão os gráficos finais de Rietveld para Zn0 a Zn1 com composição C2,5X, respectivamente.

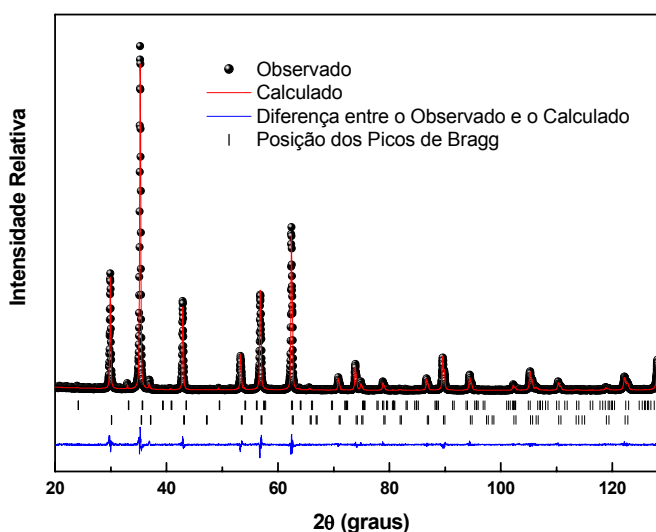


Figura 26. Gráfico final de Rietveld para Zn0 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

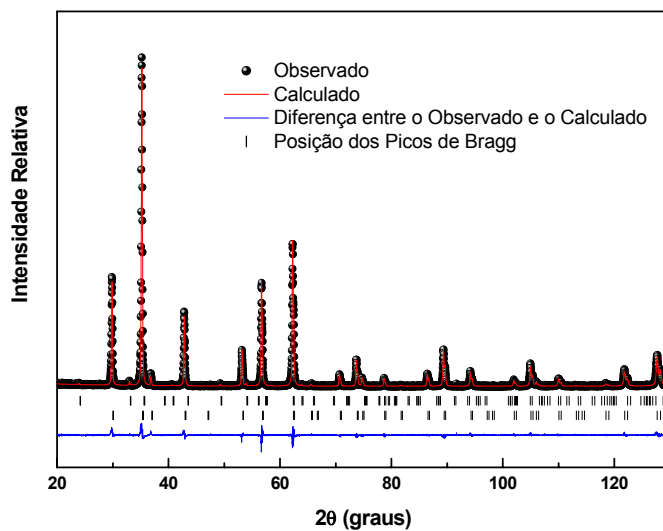


Figura 27. Gráfico final de Rietveld para Zn025 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

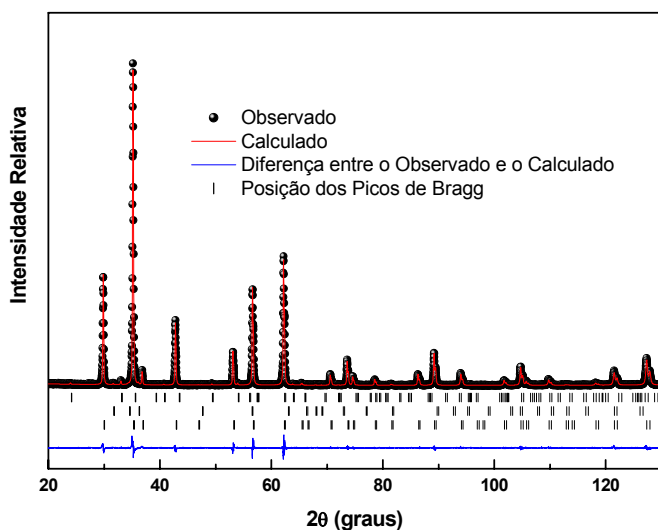


Figura 28. Gráfico final de Rietveld para Zn05 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

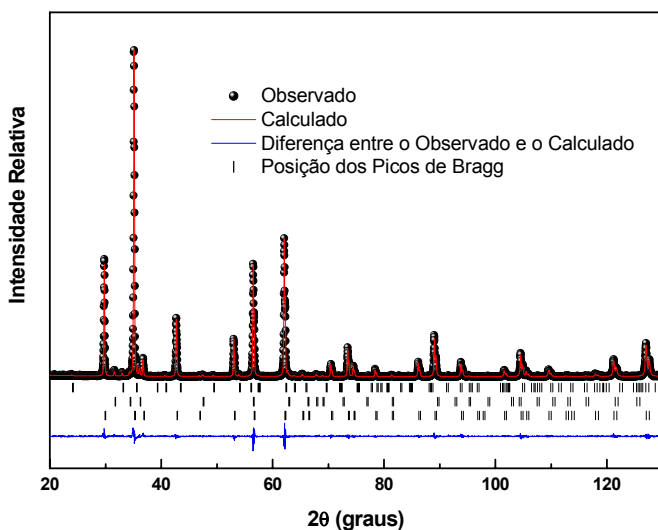


Figura 29. Gráfico final de Rietveld para Zn075 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

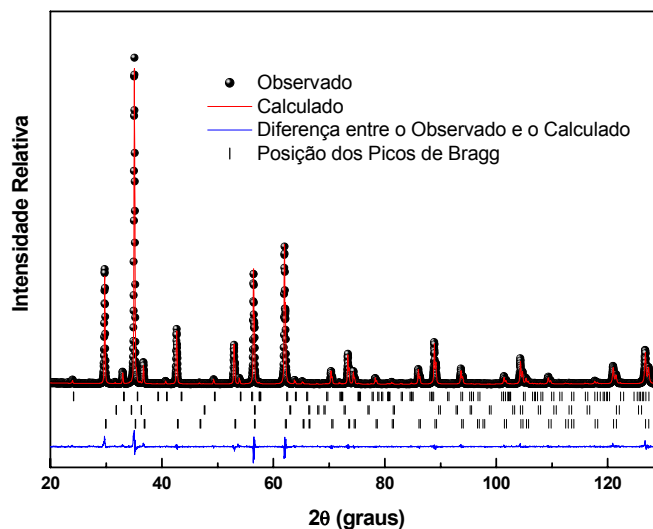


Figura 30. Gráfico final de Rietveld para Zn1 (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

Similarmente às composições C2X, há um aumento nos parâmetros de cela unitária de ~8,39 Å para ~8,44 Å com o acréscimo de zinco para as composições C2,5X (Figura 31). Levando em consideração que o tempo de chama é maior (Tabela 6) foi suficiente para que o Zn^{2+} permaneça ou migre para o sítio tetraédrico no qual ele tem mais afinidade. Com esse resultado podemos afirmar que nas amostras preparadas com C2,5X e calcinadas a 800 °C/2h o espinélio está em um estado de equilíbrio mais estável que no caso do C2X.

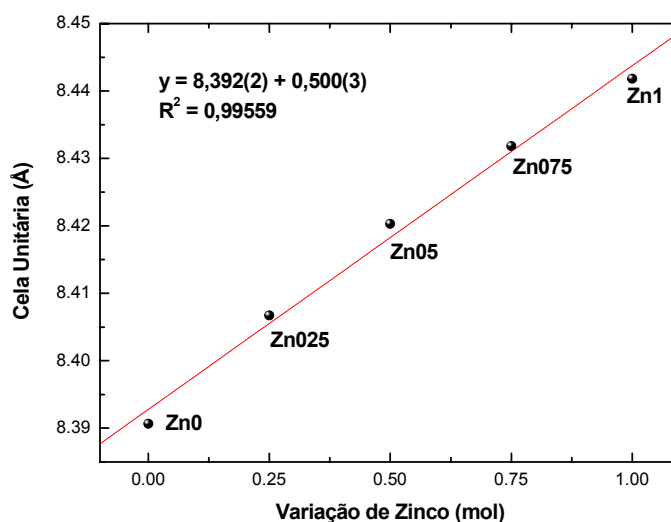


Figura 31. Variação da cela unitária das amostras (C2,5X) calcinada a 800 °C por 2h.

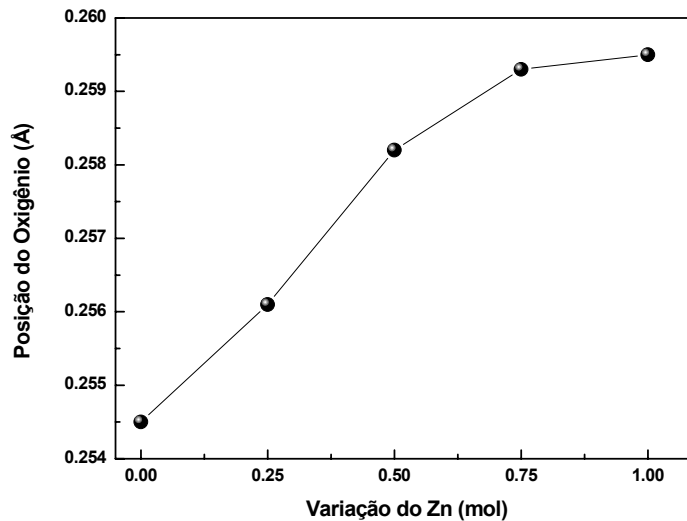


Figura 32. Variação da posição do oxigênio para C2,5X calcinadas a 800 °C/2h.

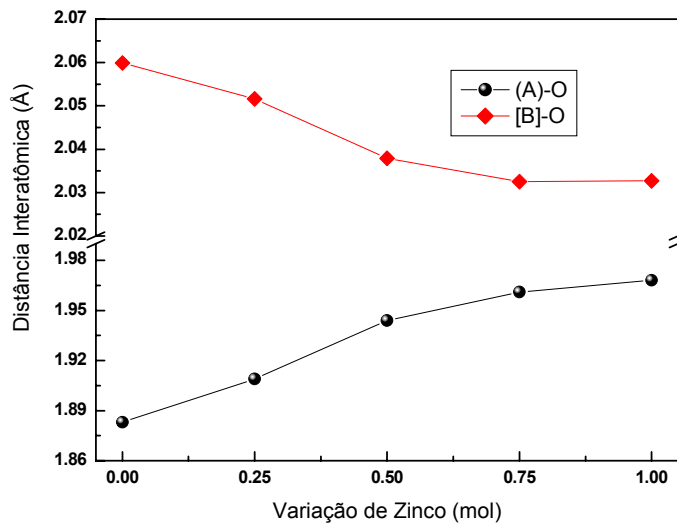


Figura 33. Variação das distâncias interatômicas dos sítios tetraédrico e octaédrico para C2,5X calcinadas a 800 °C/2h.

Pelas Figuras 32 e 33 podemos observar que a distorção nos sítios tetraédricos e octaédricos para a C2,5X é menos acentuada do que a composição C2X (Figuras 24 e 25), ou seja, quando zinco é adicionado na estrutura, as posições sofrem uma menor distorção em razão de seu volume no sítio tetraédrico ser menor.

Tabela 25. Microdeformação (ϵ) (%) e tamanho de cristalito (t) (nm) para C2,5X calcinado a 800°C/2h.

Amostras	$\langle \epsilon \rangle_{100}$	$\langle \epsilon \rangle_{110}$	$\langle \epsilon \rangle_{111}$	$\langle t \rangle_{\perp}$	$\langle t \rangle_{\parallel}$
Zn0	0,2	0,1	0,1	199	88
Zn025	0,2	0,1	0,1	261	269
Zn05	0,2	0,2	0,1	881	735
Zn075	0,2	0,2	0,1	1720	2813
Zn1	0,1	0,1	0,09	1157	1060

Fazendo uma comparação entre as Tabelas 17 e 25 podemos observar que quanto maior a proporção de combustível maior é o tamanho de cristalito, uma vez que para o material resultante da combustão o tempo chama foi maior. No caso da microdeformação para C2,5X ela é praticamente constante isso pode ser atribuído à quantidade de fases secundárias ainda presentes na composição.

4.6 Análise Morfológica

Na Figura 34 estão os resultados de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo para as amostras de Zn0 a Zn1 de composição C2X para o material calcinado a 800 °C por 2 horas.

Observamos que as partículas estão mais uniformes, isto é, a diferença entre os tamanhos é menor e que as morfologias formam aglomerados maiores e menos dispersos de Zn0 a Zn1 para composição de C2X. Outro ponto que podemos destacar é que nas composições Zn05, Zn75 e Zn1 nos parece que há ativação do mecanismo de sinterização, nos aglomerados, durante a calcinação a 800 °C.

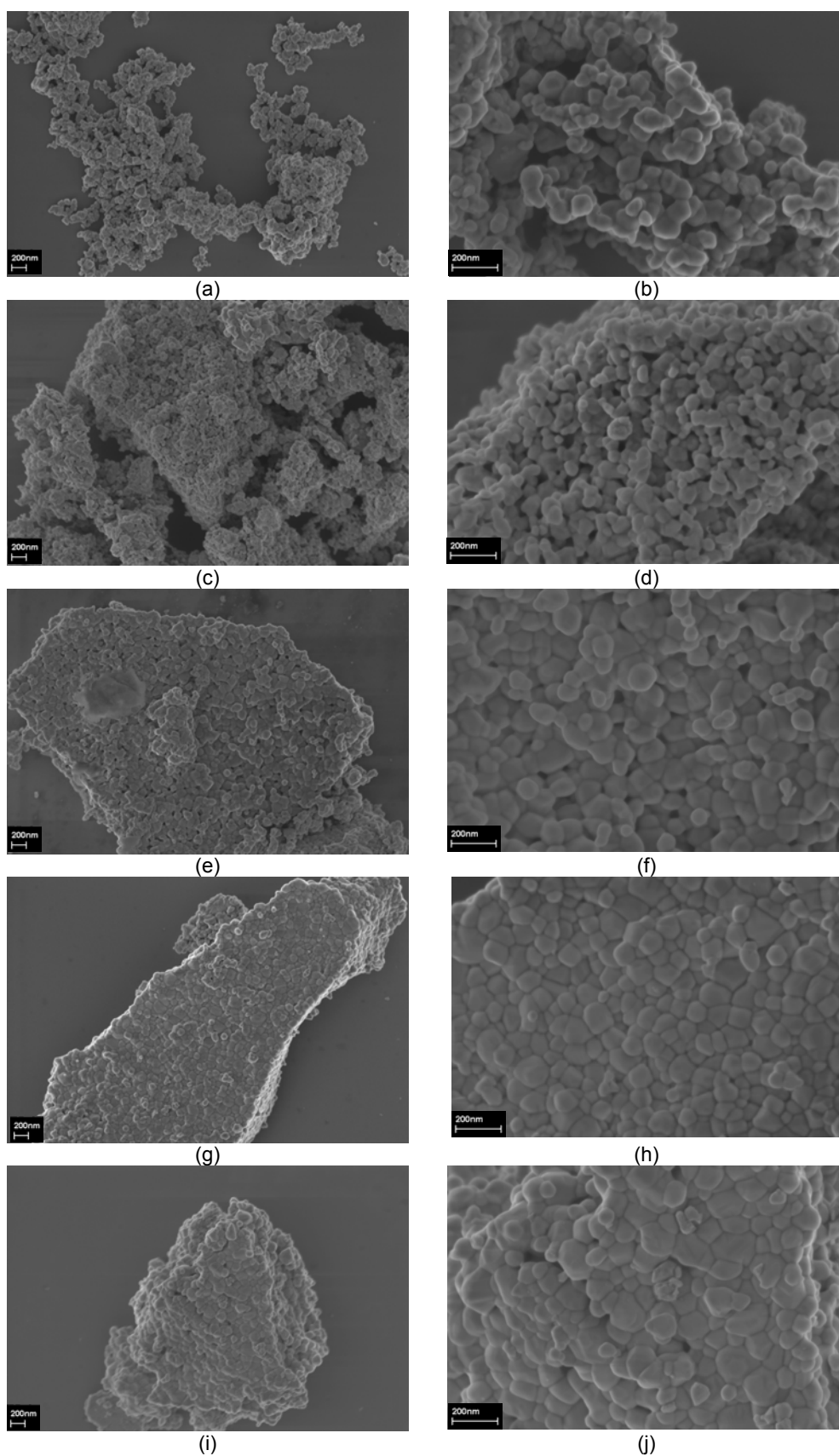


Figura 34. Micrografias para as amostras C2X calcinadas a 800 °C/2h. Zn0 (a-b), Zn025 (c-d), Zn05 (e-f), Zn075 (g-h) e Zn1 (i-j) com ampliação de 50kx e 150kx, respectivamente.

Na Figura 35 estão os resultados de microscopia de varredura (SEM-FEG) para as amostras Zn0, Zn05 e Zn1 de composição C2,5X para o material calcinado a 800 °C por 2 horas.

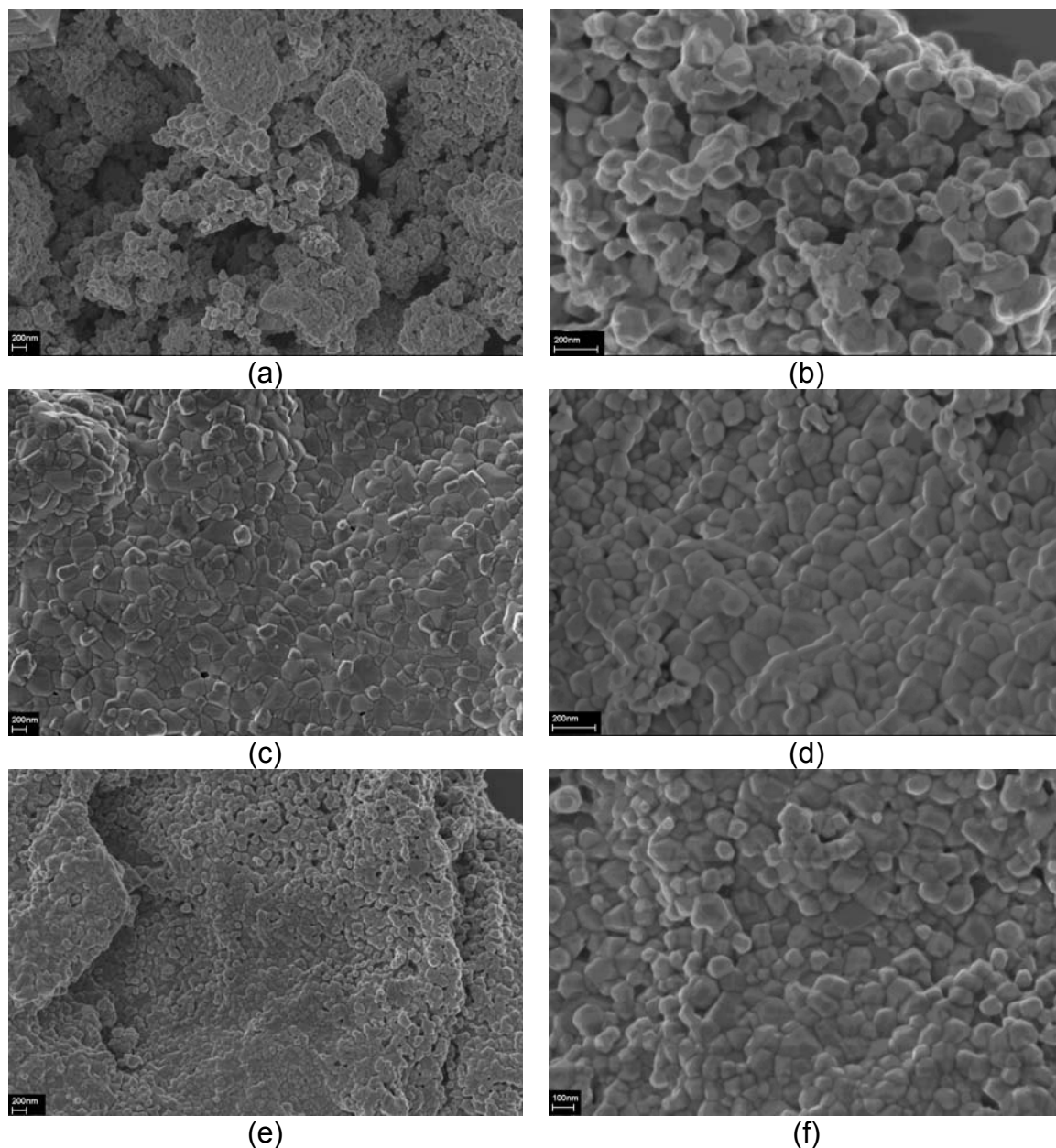


Figura 35. Micrografias para as amostras C2X calcinadas a 800 °C/2h. Zn0 (a-b), Zn05 (c-d) e Zn1 (e-f) com ampliação de 50kx e 150kx, respectivamente.

No caso de C2,5X as partículas são maiores e os aglomerados estão menos dispersas do que a composição C2X. Nesse caso, o processo de síntese favoreceu a ativação de densificação para os pós tratados em temperatura de 800 °C/2h. Podemos indagar que com o tempo de chama maior as partículas já

resultantes da combustão são maiores e que o processo de calcinação a 800 °C estimula de forma mais efetiva para a densificação.

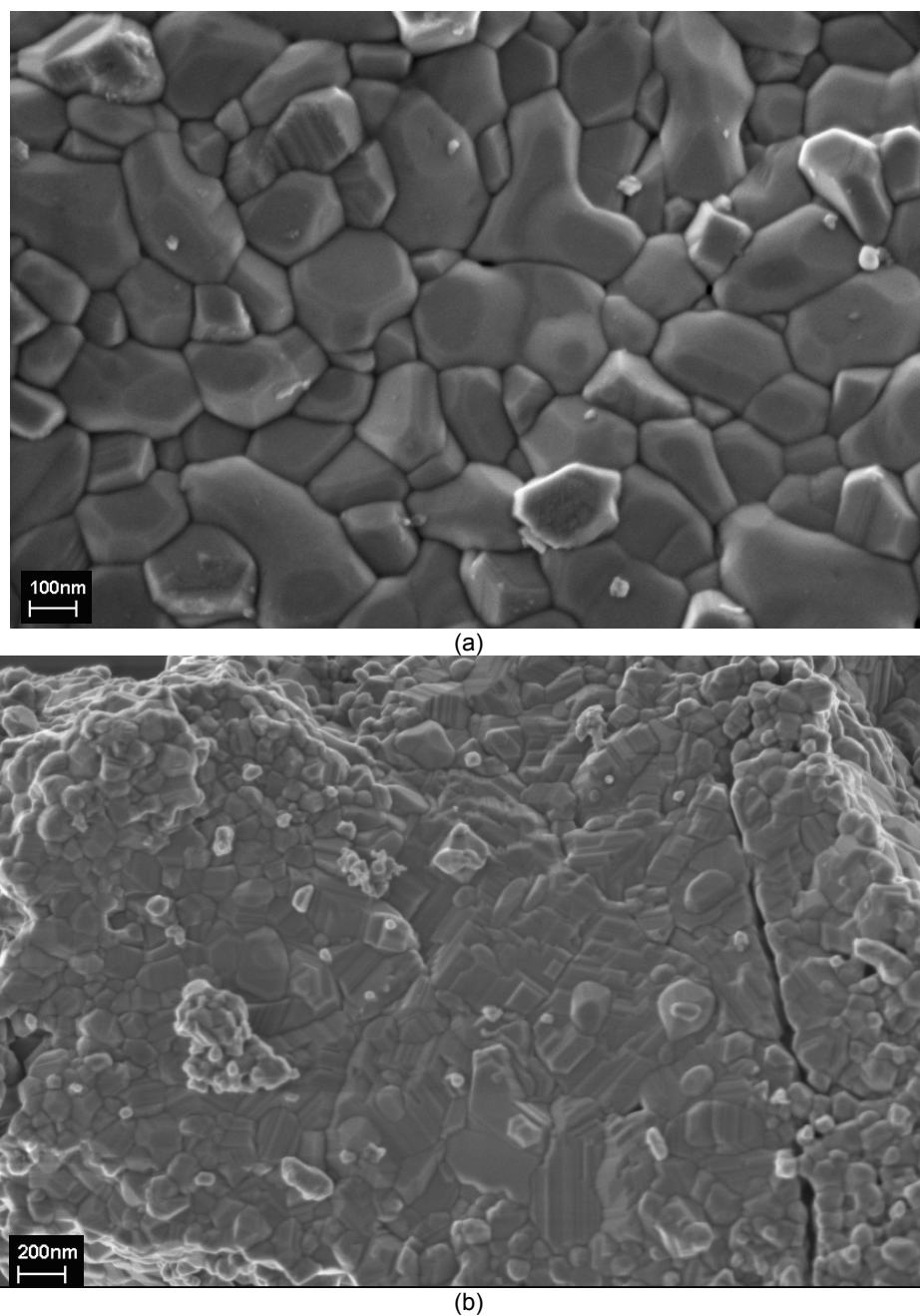


Figura 36. Micrografias para as amostras C2,5X calcinadas a 800 °C/2h. Zn05 (a) e Zn1 (b) com ampliação de 150 kx e 70 kx, respectivamente.

Podemos ver pela Figura 36 que há regiões com formação de “pescoço” entre as partículas (Figura 36a) e formação de cristalitos com planos bem definidos (Figura 36b).

5 CONCLUSÃO

A adição de zinco tem influência significativa na obtenção da ferrita $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ e a sua variação tem um comportamento diferenciado para cada sistema analisado. O que faz com que se tenha a necessidade de otimizar cada sistema até que se obtenha um melhor controle de cada variável (relação nitrato:uréia, temperatura e tempo no tratamento térmico, composição, entre outros) no processo de síntese que se utiliza nitrato e uréia com reagentes precursores.

Apenas a combustão não é suficiente para a obtenção do material com quantidade adequada de fase espinélio e alta cristalinidade.

O método de combustão com 2 e 2,5 vezes a quantidade estequiométrica de combustível requer uma calcinação posterior para a obtenção de um sistema com quantidade de fase espinélio acima de 94% em massa. A melhor razão nitrato:uréia varia de acordo com a estequiometria do espinélio desejado.

Para concentrações de $\delta \geq \frac{1}{2}$ o zinco ocupa parcialmente o sítio octaédrico para a composição com o dobro de uréia, mesmo para o caso do ZnFe_2O_4 que normalmente um espinélio normal. Com 2,5 vezes a quantidade de uréia, todo o zinco ocupa o sítio tetraédrico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS

Durante a execução desse trabalho, vários problemas foram surgindo. Alguns não puderam ser realizados em decorrência do curto prazo para a conclusão do mestrado, outros não puderam ser realizados em decorrência de indisponibilidade de equipamentos, e outros porque exigiriam um trabalho extensivo, que poderiam ser realizados em uma outra dissertação de mestrado ou tese de doutorado. Assim, numeramos abaixo alguns trabalhos que podem ser desenvolvidos de acordo com nossa experiência no desenvolvimento dessa dissertação.

- Preparar novas composições entre 2 e 2,5 vezes a quantidade estequiométrica de combustível (uréia). Determinar a porcentagem de amorfo em cada estequiometria. Com isso poderíamos avaliar se as fases secundárias são provenientes do amorfo, e se a diminuição das fases secundárias em alguns casos, durante a calcinação, é devido a sua incorporação ao espinélio.
- Fazer uma análise pelo método de Rietveld para os materiais calcinados a 600 °C/2h para avaliar a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos.
- Fazer as medidas de espectroscopia Mössbauer para as composições 2 e 2,5 vezes à quantidade estequiométrica de combustível (uréia) com aplicação de campo magnético. Avaliando a distribuição do ferro no sítio tetraédrico e octaédrico no espinélio.
- Realizar medidas com radiação Síncrotron para obtenção de dados de difração de alta resolução e melhor contraste entre os cátions (Mg, Fe e Zn).
- Sintetizar ferritas $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$, por combustão, homogeneizando os reagentes com a adição controlada de água, e verificar como a quantidade de água interfere na formação de fases secundárias.
- Verificar a influência da quantidade das fases secundárias nas propriedades das ferritas $\text{Mg}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$.

7 REFERÊNCIAS

1. JANASI, S. R. **Contribuição ao estudo de ferritas. Preparação e caracterização**. 1993. Dissertação em Química - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1993.
2. SNELLING, E. C. **Solf Ferrites: Properties and Applications**. 2ª ed. Butterworths. 1988.
3. VIEIRA, L. G. F. **Síntese e caracterização do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com níquel pelo método Pechini**. 2000. Tese de Doutorado - Centro de Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
4. KIM, D-C; IHM, S-K. Application of Spinel-Type Cobalt Chromite as a Novel Catalyst for Combustion of Chlorinated Organic Pollutants. **Environment Science Technologic**, v. 35, p. 222-226, 2001.
5. EZHILVALAVAN, S.; KUTTY, T. R. Low-voltage varistors based on zinc antimony spinel $Zn_7Sb_2O_{12}$. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 19, p. 2963-2965, 1996.
6. LEE, J.G.; LEE, H. M.; KIM, C. S.; OH, Y. J. Magnetic properties of $CoFe_2O_4$ and thin films grown by a sol-gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 177-181, n. 2, p. 900-902, 1998.
7. KALEDOVÁ, A. Alkalising and neutralizing effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca, and Sr cations. **Progress Inorganic Coatings**, v. 38, p. 199-206, 2000.
8. CHO, W. S.; KAKIHANA, M. Crystallization of ceramic pigment $CoAl_2O_4$ nanocrystals from Co-Al metal organic precursor. **Journal Alloys and Compounds**, v. 287, p. 87-90, 1999.
9. LISBOA, P. N.; GAMA, L.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; ORTIZ, W. A.; LONGO, E. Crystallographic and magnetic structure of polycrystalline $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, n. 2, p. 208-211, 2000.
10. FIERRO, G.; LO JACOMO, M.; INVERSI, M.; DRAGONE, R.; FERRARIS, G. Preparation, characterization and catalytic activity of Co-Zn-based manganites obtained from carbonate precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 30, p. 173-185, 2001.
11. ANTIC, B.; RODIC, D.; NIKOLIC, A. S.; KACAREVIC-POPOVIC, Z.; KARANOVIC, Lj. The change of crystal symmetry and cation ordering in Li-Mg ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, p. 286-291, 2002;

12. KIM, D.-H.; LEE, S.-H.; KIM, K.-N.; KIM, K.-M.; SHIM, I.-B.; LEE, Y.-K. Temperature change of various ferrite particles with alternating magnetic field for hyperthermic application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 293, p. 320–327, 2005.
13. BRUSENTOV, N. A.; GOGOSOV, V. V.; BRUSENTOVA, T. N.; SERGEEV, A. V.; JURCHENKO, N. Y.; KUZNETSOV, A. A.; KUZNETSOV, O. A.; SHUMAKOV, L. I. Evaluation of ferromagnetic fluids and suspensions for the site-specific radiofrequency-induced hyperthermia of MX11 sarcoma cells in vitro. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, n. 225, p. 113-117, 2001.
14. ANANTHARAMAN, M. R.; JAGATHEESAN, S.; MALINI, K. A.; SINDHU, S.; NARAYANASAMY, A.; CHINNASAMY, C. N.; JACOBS, J. P.; REIJNE, S.; SESHAN, K.; SMITS, R. H. H.; BRONGERSMA, H. H. On the magnetic properties of ultra-fine zinc ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 189, p. 83-88, 1998.
15. OZCAN, S.; KAYNAR, B.; CAN, M. M.; FIRAT, T. Synthesis of ZnFe_2O_4 from metallic zinc and iron by wet-milling process. **Materials Science and Engineering B**, v. 121, n. 3, p. 278-281, 2005.
16. MENG, W.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of magnetic material containing MgFe_2O_4 spinel ferrite from a Mg–Fe(III) layered double hydroxide intercalated by hexacyanoferrate(III) ions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 1, p. 1–4, 2004.
17. TUNG, L. D.; KOLESNICHENKO, V.; CARUNTU, G.; CARUNTU, D.; REMOND, Y.; GOLUB, V. O.; O’CONNOR, C. J.; SPINU, L. Annealing effects on the magnetic properties of nanocrystalline zinc ferrite. **Physica B: Condensed Matter**, v. 319, n. 1-4, p. 116–121, 2002.
18. ZHUIYKOV, S.; ONO, T.; YAMAZOE, N.; MIURA, N. High-temperature NO_x sensors using zirconia solid electrolyte and zinc-family oxide sensing electrode. **Solid State Ionics**, v. 152-153, p. 801-807, 2002.
19. KIM, H. T.; KIM, Y.; VALANT, M.; SUVOROV, D. Titanium Incorporation in Zn_2TiO_4 Spinel Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 84, n. 5, p. 1081–1086, 2001.
20. XIANGFENG, C.; XINGQIN, L.; GUANGYAO, M. Preparation and gas sensitivity properties of ZnFe_2O_4 semiconductors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 55, n. 1, p. 19–22, 1999.
21. SEPELÁK, V.; STEINIKE, U.; UECKER, D.-CHR; TRETTIN, R.; WIBMANN, S.; BECKER, K. D. High-temperature reactivity of mechanosynthesized zinc ferrite. **Solid State Ionics**, v. 101-103, p.1343-1349, 1997.

22. SEPELÁK, V.; WIBMANN, S.; BECKER, K. D. Magnetism of nanostructure mechanically activated and mechanothesized spinel ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**, v. 203, p. 135-137, 1999.
23. CHEN, QI; RONDINONE, A. J.; CHAKOUMAKOS, B. C.; ZHANG, Z. J. Synthesis of superparamagnetic MgFe_2O_4 nanoparticles by coprecipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 194, p. 1-7, 1999.
24. RAVINDER, D.; LATHA, K. Dielectric behaviour of mixed Mg-Zn ferrites at low frequencies. **Materials Letters**, v. 41, p. 247-253, 1999.
25. TOLEDO-ANTONIO, J. A.; NAVA, A.; MARTÍNEZ, M.; BOKHIMI, X. Correlation between the magnetism of non-stoichiometric zinc ferrites and their catalytic activity for oxidative dehydrogenation of 1-butene. **Applied Catalysis**, v. 234, p. 137-144, 2002.
26. YAMANAKA, T.; TAKEUCHI, Y. Order-disorder transition in MgAl_2O_4 spinel at high temperatures up to 1700 °C. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 165, p. 65-78. 1983.
27. POLETI, D.; VASOVIC, D.; KARANOVIC, L. J.; BRANKOVIC, Z. Synthesis and characterization of ternary zinc-antimony-transition metal spinels. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 112, p. 39-44, 1994.
28. SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of spinel. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3279-3292, 1999.
29. O'NEILL, H. L. C.; NAVROTSKY, A. Simple spinel: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution. **American Mineralogist**, v. 68, n. 1-2, p. 181-194, 1983.
30. VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. J. Physical properties and cations arrangement of oxides with spinel structure. **Journal Chemistry and Physics**, v. 15, n. 4, p. 174-180, 1947.
31. MOZZI, R. L.; PALADINO, A. E. Cation distributions in nonstoichiometric magnesium ferrite. **Journal Chemistry and Physics**, v. 39, n. 2, p. 435-439, 1963.
32. O'NEILL, H. St. C. **European Journal of Mineralogist**, v. 4, p. 571-580, 1989-1992.
33. COMACK, A. N.; LEWIS, G. V.; PARKER, S. C.; CATLOW, C. R. A. On the cation distribution of spinels. **Journal of Physics Chemical Solids**, v. 49, n. 1, p. 53-57, 1988.

34. COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 256, p. 174–182, 2003.
35. FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, n. 10, p. 1243-1255, 1996.
36. CHOI, H.-J.; LEE, K.-M.; LEE, J.-G. $\text{LiMn}_{1.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_4$ (M: Al, Co, Fe, Ni, Y) cathode materials prepared by combustion synthesis, **Journal of Power Sources**, v. 103, n. 1, p. 154-159, 2001.
37. YAN, C. H.; XU, Z. G.; CHENG, F. X.; WANG, Z. M.; SUN, L. D.; LIAO, C. S.; JIA, J. T. Nanophased CoFe_2O_4 prepared by combustion method. **Solid State Communications**, v. 111, n. 5, p. 287–291, 1999.
38. 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**, v. 284, p. 206–214, 2004.
39. Borges, F. S. Radiocristalografia. In: _____. **Elementos de cristalografia**. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980. cap. 10, p. 265-388.
40. RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65 -71, 1969.
41. HOWARD, C. J., HILL, R. J. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 467-474, 1987.
42. McCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDIE, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50, 1999.
43. PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do método de Rietveld**. Tese de Livre Docência – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
44. STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 281-289, 1999.
45. JAIN, R.; ADIGA, K. C.; PAI VEMEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

46. LOPEZ, O. A.; MCKITTRICK, J.; SHEA, L. E. Fluorescence properties of polycrystalline Tm^{3+} -activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and Tm^{3+} - Li^+ co-activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ in the visible and near IR ranges. **Journal of Luminescence**, v. 71, p. 1-11, 1997.
47. SEKAR, M. M. A.; PATIL, K. C. Combustion synthesis and properties of fine-particle dielectric oxide materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 739-743, 1992.
48. LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory. EUA. 2001
49. YOUNG, R. A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld Refinement. **Archiwum Nauki o Materialach**, v. 10, p. 71-90, 1989.
50. FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 892-900, 1994.
51. WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727-1735, 1955.
52. MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PEÑA, O. Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 4, p. 1080-1086, 2005.
53. CHINNASAMY, C. N.; NARAYANASAMY, A.; PONPANDIAN, N.; CHATTOPADHYAY, K. The influence of Fe^{3+} ions at tetrahedral sites on the magnetic properties of nanocrystalline ZnFe_2O_4 . **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, p. 983-987, 2001.
54. LI, F. S.; WANG, L.; WANG, J. B.; ZHOU, Q. G.; ZHOU, X. Z.; KUNKEL, H. P.; WILLIAMS, G. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 268, p. 332-339, 2004.

ANEXO I

REAGENTES				
Especificações	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (Vetec)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (Vetec)	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (Synth)	CO(NH ₂) ₂ (Synth)
Teor	98,0-102,0 %	98,0-101,0 %	96,0-103,0 %	99,0-100,5%
Amônio (NH ₄)	0,003 %	-	-	-
Bário (Ba)	0,005 %	-	-	-
Cálcio (Ca)	0,01 %	-	-	-
Cloretos (Cl)	0,001 %	5 ppm	0,005 %	5 ppm
Estrôncio (Sr)	0,005 %	-	-	-
Ferro (Fe)	5 ppm	-	0,001 %	0,001 %
Fosfato (PO ₄)	5 ppm	-	-	-
Insolúveis	0,005 %	0,005 %	0,005 %	0,01 %
Manganês (Mn)	5 ppm	-	-	-
Metais pesados (c/ Pb)	5 ppm	-	0,002 %	0,001 %
Potássio (K)	0,005 %	-	-	-
Resíduos Ignição	-	-	-	0,01 %
Subs. não ppt Por NH ₄ OH (como SO ₄)	-	0,1 %	-	-
Sulfatos (SO ₄)	0,005 %	0,05 %	0,01 %	0,001 %