

UNIVERSIDADE ESTADUAL “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS DE
MANGANÊS E ZINCO VISANDO APLICAÇÃO
COMO AGENTE DE CONTRASTE EM
DIAGNÓSTICO MÉDICO**

MURILLO LONGO MARTINS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado no Instituto de
Biociências, Universidade
Estadual “Júlio de Mesquita
Filho” Campus de Botucatu,
para obtenção do título de
Bacharel em Física Médica.

BOTUCATU – SP

2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS DE
MANGANÊS E ZINCO VISANDO APLICAÇÃO
COMO AGENTE DE CONTRASTE EM
DIAGNÓSTICO MÉDICO**

MURILLO LONGO MARTINS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado no Instituto de
Biociências, Universidade
Estadual “Júlio de Mesquita
Filho” Campus de Botucatu,
para obtenção do título de
Bacharel em Física Médica.

BOTUCATU – SP

2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO
DA INFORMAÇÃO
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CAMPUS DE BOTUCATU - UNESP
BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: SELMA MARIA DE JESUS

Martins, Murillo Longo.

Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico / Murillo Longo Martins. - Botucatu [s.n], 2008.

Trabalho de conclusão (bacharelado – Física médica) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Botucatu, 2008
Orientadora: Margarida Juri Saeki

1. Diagnóstico por imagem 2. Raio X 3. Radiografia médica 3. Física médica

Palavras-chave: Diagnóstico; Ferritas de manganês e zinco; Hematita; Materiais magnéticos; Método dos precursores poliméricos;

**Dedico aos meus pais Luiz e Janet e
aos meus irmãos Felipe e Kamila**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino (*in memorian*) pela oportunidade, pela orientação e pela atenção. Tenho a honra de dizer que suas idéias estão presentes em cada página deste trabalho.

Agradeço a Deus por cada momento de alegria ao longo deste projeto e também por cada percalço presente em meu caminho, pois estes me ensinaram a valorizar as glórias alcançadas.

Agradeço aos meus pais pela motivação, carinho, amor e zelo e aos meus irmãos pela amizade, confiança e por fazerem da minha saudade a grande força para seguir em frente.

À minha namorada e companheira Cíntia pela paciência e eterno bom humor.

A todos os funcionários, estudantes e professores do Departamento de Química e Bioquímica da UNESP, campus de Botucatu, por cada sorriso, cada conselho e cada segundo que estive na companhia de todos vocês.

Ao Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pela contribuição nas análises estruturais, pelo otimismo e por toda atenção dedicada a este projeto.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho da Faculdade de Ciências da UNESP, campus de Bauru e ao Dr. Márcio Tsuyoshi Yasuda pelas contribuições nas análises de propriedades magnéticas realizadas.

Ao Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha pela contribuição na padronização das soluções de metais utilizadas na síntese das ferritas.

Aos membros das repúblicas Radiotrepária e Custo Benefício e também aos amigos Ernesto (Montito), Paulo (Xerec), Henrique (Xupisco) e Maria Beatriz (Tilambo).

Ao Programa Institucional CNPq/PIBIC/Unesp pela bolsa concedida.

Finalmente agradeço à Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki. Faltam-me palavras para expressar minha gratidão pelo acolhimento, orientação e paciência.

"O tempo é o melhor autor. Sempre encontra um final perfeito."

Charles Chaplin

Resumo

Este trabalho teve como objetivo sintetizar ferritas de manganês e zinco, pelo método dos precursores poliméricos, visando obter materiais com características adequadas para aplicação em técnicas de diagnóstico médico. Foram sintetizados pós de ferrita de manganês e zinco com a composição $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$, onde $x=0,23$, e calcinados ao ar em diferentes tempos e temperaturas. As análises por difratometria de raios X (DRX) mostram que a amostra calcinada a 400°C apresenta-se como monofásica em ferrita mas com estrutura de espinélio invertida (quantidade significativa de ferro ocupando o sítio tetraédrico do manganês e este por sua vez ocupa o sítio octaédrico do ferro). As amostras calcinadas em temperaturas entre 600°C e 900°C mostram a segregação da fase secundária de hematita e a amostra calcinada a 1100°C mostra-se monofásica em ferrita com a estrutura de espinélio normal. Os pós monofásico de ferrita apresentaram uma reduzida área superficial com aumento no tamanho de poros para maiores temperaturas de calcinação. As análises magnéticas mostram que a amostra calcinada a 400°C apresentou magnetização satisfatória em temperatura ambiente, porém comporta-se praticamente como um material diamagnético em baixas temperaturas (10K). O pó no qual foi detectada a presença de hematita, sem a substituição parcial de íons férricos por manganês, mostrou baixa temperatura de transição e como consequência uma reduzida magnetização a temperatura ambiente. A hematita, quando é parcialmente substituída, conferiu ao material uma magnetização irregular na região de saturação. O pó calcinado a 1100°C apresenta alta magnetização tanto em temperatura ambiente como em temperaturas baixas (10K).

Palavras - chave: Ferritas de manganês e zinco; Método de precursores poliméricos; materiais magnéticos.

Abstract

This work aims to synthesize the manganese and zinc ferrite, by the polymeric precursor method, in order to obtain materials with appropriate characteristics for the application in medical diagnosis techniques. The manganese and zinc ferrite powders with the composition of $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, where $x=0,23$, were prepared and calcined in air at different times and temperatures. The X-ray diffraction (XRD) data show that the sample calcined at 400°C crystallize as ferrite (monophase), but in an inverted spinel structure (high content of iron occupying manganese tetrahedral site and manganese occupying the iron octahedral site). The samples calcined at temperatures between 600°C and 900°C shows the secondary phase of hematite and the sample calcined at 1100°C shows to be monophase in ferrite with normal spinel structure. The monophase powders of ferrite showed a reduction in the surface area and an increasing in the pore size for higher calcination temperatures. The magnetic analysis show that the sample calcined at 400°C presents satisfactory magnetization at room temperature, however, it behaves as diamagnetic material at low temperatures (10K). The powder containing hematite, without the partial substitution of iron ions by manganese, showed to have low transition temperature, and consequently low magnetization at room temperature. The hematite, when partially substituted, provides materials with irregular magnetization at the saturation region. The powder calcined at 1100°C shows high magnetization either at room temperature or low temperature (10K).

Keywords: Manganese and zinc ferrites; Polymeric precursor method, magnetic materials.

Lista de símbolos e abreviaturas

ϕ - Fluxo magnético;

ω_0 - Frequência de Larmour;

χ_m - Susceptibilidade magnética;

k_B - Constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{-23}$ J/K);

μ - Permeabilidade magnética;

μ_r - Permeabilidade relativa;

μ_0 - Permeabilidade magnética do vácuo ($4\pi \times 10^{-7}$ henry/m);

μ_B - Magnéton de Bohr;

AC - Alternating Current;

B - Densidade de fluxo magnético (indução magnética);

BAC - Biosusceptometria de Corrente Alternada;

BET - Brunnauer, Emmet e Teller;

BJH - Barrey, Joyer e Halenda;

C - Constante de Curie;

d - Distância entre dois planos cristalinos;

DC - Direct Current;

DRX - Difractometria de raios X;

DTA - Análise Térmica Diferencial;

dTG - Análise Termogravimétrica Diferencial;

EGG - Eletrogastrografia;

FWHM - *Full Width at Half Maximum*;

H - Campo magnético;

h - Constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s);

H_c - Coercividade;

HCit - Ácido Cítrico;

IUPAC - *Intenational Union of Pure and Applied Chemistry*;

K - Constante anisotrópica;

M - Magnetização;

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

M_R - Remanência;

M_s - Magnetização de saturação;

p_m - Momento de dipolo magnético;

RMN - Ressonância Magnética Nuclear;

SQUID - *Superconducting Quantum Interference Device*;

T - Temperatura;

T₁ - Tempo de relaxação longitudinal (ou *spin-lattice*);

T₂ - Tempo de relaxação transversa (ou *spin-spin*);

T₂* - Tempo de relaxação experimental;

T_c - Temperatura de Curie;

TG - Termogravimetria;

T_N - Temperatura de Néel;

V - Volume de gás adsorvido.

λ - Comprimento de onda dos raios-x;

Θ - Constante de temperatura para a lei de Curie – Weiss;

φ - Constante de fase;

Sumário

	Pg.
1. Introdução	13
2. Fundamentos Teóricos	16
2.1.As ferritas de manganês e zinco	16
2.2.Princípios básicos de magnetismo em materiais	17
2.3.Classificação magnética dos materiais	19
2.4.Propriedades magnéticas das ferritas de manganês e zinco	23
2.4.1. Propriedades Intrínsecas	23
2.4.2. Propriedades Extrínsecas	26
2.5.Perdas magnéticas	28
2.6.Física básica da Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	29
2.7.Física básica da Biosusceptmetria de Corrente Alternada (BAC)	32
3. Materiais e Métodos	33
3.1.Preparação das soluções precursoras	33
3.2.Preparação das amostras na forma de pó	34
3.3. Caracterização das amostras	36
4. Resultados e Discussões	45
4.1. Análises Térmicas	45
4.2. Caracterização Estrutural	48
4.3. Caracterização textural por adsorção de N ₂ à 77K	55

4.4. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4.5. Análises das propriedades magnéticas	63
5. Conclusões	70
6. Sugestões para trabalhos futuros	73
7. Referências Bibliográficas	73
8. Anexo: Procedimentos de padronizações das soluções de metais	76

1. Introdução

A utilização de partículas magnéticas na medicina tem possibilitado o desenvolvimento de novas técnicas de tratamento e diagnóstico de doenças bem como o aprimoramento de práticas já consolidadas. No que diz respeito às terapias que vêm empregando estes materiais, a hipertermia magnética (Lee et al, 2003; Carpenter, 2008; Pradhan et al, 2007; Pankhurst et al, 2003) e a técnica de “*drug delivery*” (Pankhurst et al, 2003) têm apresentado resultados promissores. Na área de diagnóstico o uso de partículas magnéticas como agentes de contraste na captação de imagens por ressonância magnética (RMN) (Leach, 2001), especialmente em exames hepáticos (Wolf, 1989; Weissleder et al, 1989; Pankhurst et al, 2003), vem ganhando importância. A Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC), um promissor método desenvolvido nas últimas décadas, faz também uso destes materiais como marcador ou rastreador possibilitando a visualização e registro de funções gástricas como tempo de esvaziamento gástrico, tempo de trânsito orocecal, esofágico e faríngeo (Moraes et al, 2003).

Especificamente para as práticas de diagnóstico, é importante que os materiais magnéticos utilizados possuam elevadas permeabilidade e susceptibilidade magnética além de serem facilmente magnetizáveis apresentando assim baixas perdas magnéticas. Sob este ponto de vista as ferritas moles são os materiais que mais reúnem os requisitos de aplicação. Um exemplo destes materiais são as ferritas de manganês e zinco, com fórmula geral $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$.

No entanto, para que a área médica possa usufruir de todas as vantagens que as ferritas podem oferecer, é importante que haja uma integração da ciência dos materiais e física médica de modo que estas possam dar o suporte necessário para o desenvolvimento da qualidade dos materiais magnéticos e posteriormente no aprimoramento dos métodos de diagnóstico e tratamento.

As propriedades magnéticas das ferritas possuem íntima dependência com sua microestrutura. Fatores como movimentação dos contornos de grãos, presença de poros e impurezas podem degradar a permeabilidade e a susceptibilidade do material. Outros parâmetros como uniformidade das partículas e uma distribuição regular de cátions no

retículo cristalino requerem também especial atenção. Desta forma, a escolha do método mais adequado para a síntese de ferritas é de extrema importância.

O método convencional para a obtenção de óxidos mistos exige altas temperaturas de sinterização e reações no estado sólido acarretando em altos custos e baixo controle do tamanho e uniformidade dos grãos. Em especial, quando empregado na produção de ferritas de zinco e manganês, este método resulta em distribuições irregulares de cátions entre os sítios A e B do espinélio além de baixa reprodutibilidade nas estruturas obtidas. Alguns métodos em estudo se mostram relativamente desvantajosos como o método da condensação de gás inerte de um vapor supersaturado de componentes. Este método se baseia na agregação de monômeros volatilizados durante a condensação do gás inerte por colisões com átomos de gás inerte frio. Desta forma, para a produção das partículas é necessário alcançar a supersaturação com métodos que incluem evaporação térmica, evaporação com feixe de elétrons e outras. Além de possuir uma rota de síntese extremamente complexa este método é ainda restrito à obtenção de poucas estruturas. A complexidade da rota de síntese é também presente no método de micro-emulsões e o método de pirólise, mesmo que promissor, necessita de um maquinário de alto custo (Miller e Drillon, 2002).

Seguindo-se esta linha de análise, o método dos precursores poliméricos (Pechini, 1967) surge como grande opção para obtenção de ferritas de espinélio, pois permite grande controle estequiométrico e boa reprodutibilidade de morfologia e propriedades físicas do material. Este método conjuga várias vantagens: é um método químico, via úmida, que parte de precursores solúveis em água e poliois os quais são complexados com um agente quelante (ácidos orgânicos poli-hidroxicarboxílicos). Em seguida, são submetidos à reação de poliesterificação de quelatos e poliols que promove a dispersão de metais em nível atômico. O controle estequiométrico e a cristalinidade podem ser alcançados pelo ajuste das características da solução precursora e tratamentos térmicos. É um método de baixo custo pois utiliza precursores aquo-solúveis e requer temperatura de tratamento menores que o método cerâmico.

Deste modo, este trabalho tem como objetivo otimizar o processo de obtenção de partículas de ferrita de manganês e zinco segundo a fórmula geral $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ onde x assume o valor 0,23, através do método dos precursores poliméricos. Alguns parâmetros de síntese tais como tempo e temperatura de calcinação serão ajustados, de modo a obter as melhores características do material, monitorados através de análises estruturais e de propriedades físicas mediante análises térmicas (termogravimetria e análise térmica

diferencial, TG/DTA), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de suscetibilidade magnética. A composição de $x=0,23$ foi escolhida, pois alguns trabalhos tem citado esta proporção entre os elementos da ferrita como aquela que proporciona maior permeabilidade inicial em temperaturas semelhantes à temperatura de sistemas biológicos ($\sim 37^{\circ}\text{C}$) (Knowles, 1970).

2. Fundamentos Teóricos

2.1. As ferritas de manganês e zinco

As cerâmicas (do grego *keramicos* = matéria prima queimada) são uma classe de materiais cuja versatilidade de aplicações tem atraído grande interesse das indústrias nas últimas décadas. Com o desenvolvimento de materiais cerâmicos mais avançados como as cerâmicas eletro-eletrônicas, nucleares, ópticas, químicas, termo-mecânicas e magnéticas, a movimentação financeira referente a estes compostos alcançou valores expressivos como U\$ 35 bilhões no ano de 2006 no mercado norte americano (Chaves e Shellard, 2005).

As cerâmicas magnéticas, representadas especialmente por uma classe de óxidos de ferro (as ferritas), são consideradas materiais em franca expansão aplicacional (Chaves e Shellard, 2005). Suas estruturas de cristalização possíveis são do tipo gama, hexagonal e espinélio. Esta última estrutura é característica das ferritas moles (assim denominadas pela facilidade de magnetização e desmagnetização) e possui fórmula geral MFe_2O_4 , onde M pode ser um ou mais metais (Dias et al, 2000). Estes cátions metálicos são distribuídos no retículo cristalino em sítios tetraédricos (sítios A) e octaédricos (sítios B), cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio formando um arranjo cúbico de face centrada (Zinidarsic e Drofenic, 2000), mostrado na Figura 2.1.

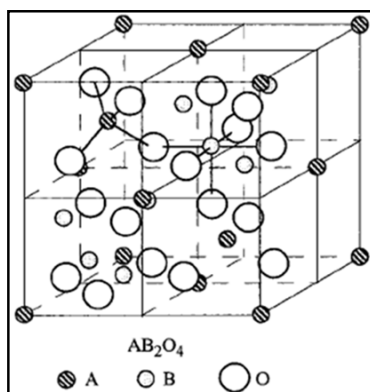
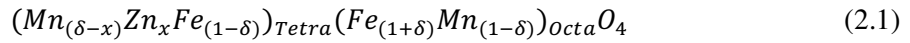


Figura 2.1. Estrutura do espinélio com metade dos sítios A e B sendo mostrados (Zhang et al., 1998)

Os íons que compõem os sítios do tipo A, geralmente bivalentes e para este trabalho são Mn^{+2} e Zn^{+2} , são predominantemente de raio iônico maior do que aqueles que participam

da estrutura dos sítios B, geralmente trivalentes (Fe^{+3} neste trabalho). No entanto, em função da existência de mais de um estado de oxidação para o ferro e o manganês, pode haver inversão dos sítios cristalográficos ocupados por cada espécie, que ocorre segundo a equação 2.1 mostrada abaixo. O termo $(1-\delta)$ é o grau de inversão da estrutura e significa também quanto do ferro substitui o manganês no sítio tetraédrico da estrutura espinélio. Se $\delta=1$, tem-se uma estrutura referida como espinélio normal. No entanto, conseguir este nível de ordenamento é difícil e a estrutura tende a apresentar algum grau de inversão, chegando em alguns casos a apresentar uma estrutura completamente invertida, denominada espinélio inverso ou distorcido, com $(1-\delta)$ igual a 1, pois δ assume o valor igual a 0.



A influência dos defeitos nas propriedades magnéticas das ferritas de zinco e manganês oriundas de sua microestrutura e composição serão discutidas no decorrer deste trabalho.

2.2. Princípios básicos de magnetismo em materiais

Quando na presença de um campo magnético externo aplicado $\vec{H}$ (medido em ampère-volta por metro ou apenas ampère por metro no SI e em Oersted no cgs) os materiais apresentam uma alteração em seus momentos de dipolo magnético $\vec{p}_m$ cuja origem pode estar relacionada aos momentos angulares orbital ou de spin dos elétrons. A relação entre o campo aplicado e a resposta (alteração no momento) é apresentada na equação 2.2 (Callister, 2000; O'Handley, 2000).

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} = n \vec{p}_m \quad (2.2)$$

O termo $\vec{M}$ representa a densidade do momento de dipolo magnético macroscópico (também conhecida como magnetização) e $n = N/V$ e é o número de dipolos/volume do material. O coeficiente de correlação entre a densidade de dipolo e o campo magnético aplicado, χ_m , é denominado suscetibilidade magnética e é um número adimensional (O'Handley, 2000). O momento de dipolo magnético mais fundamental é o magnéton de Bohr, μ_B , que possui uma magnitude de $9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. Para cada elétron em um átomo, o momento magnético de spin é de $\pm\mu_B$ (Callister, 2000). O magnéton de Bohr pode ser obtido através de equação 2.3 que vem a seguir.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \quad (2.3)$$

onde o termo $\hbar = h/2\pi$, sendo que h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) (Tipler, 1991).

A resposta do material ao ser exposto a um campo magnético pode também ser representada em termos da densidade de fluxo magnético $\vec{B}$ (medido em Tesla no SI e em Gauss no cgs), também conhecida como indução magnética. Este termo representa a magnitude da força do campo interno de uma substância que é submetida a um campo $\vec{H}$ (Callister, 2000). Observa-se que $\vec{B}$ (indução magnética) está relacionada ao campo magnético aplicado $\vec{H}$ por meio da permeabilidade magnética μ , como apresentado nas expressões 2.4 e 2.5. A permeabilidade é uma propriedade específica do meio em que está sendo feito a medida representando o grau segundo o qual o material pode ser magnetizado ou a facilidade com a qual um campo $\vec{B}$ pode ser induzido na presença de um campo $\vec{H}$ externo (Callister, 2000).

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.4)$$

Ou no vácuo:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.5)$$

onde, μ_0 representa a permeabilidade magnética do vácuo ($4\pi \times 10^{-7}$ henry/m). No cgs $\mu_0=1$.

Usualmente a permeabilidade magnética é representada pela permeabilidade relativa $\mu_r = \mu/\mu_0$. A densidade de fluxo magnético pode ainda se relacionar com a magnetização através da expressão 2.6 descrita a seguir.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.6)$$

Observando as equações 2.1 e 2.6 infere-se que a suscetibilidade magnética se relaciona com a permeabilidade relativa seguindo a expressão:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (2.7)$$

Todos os elementos podem ser classificados de acordo com a sua suscetibilidade (χ_m) (Callister, 2000).

2.3. Classificação magnética dos materiais

Os materiais podem ser divididos quanto ao seu comportamento magnético em cinco grupos: materiais diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

Materiais diamagnéticos

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo que persiste apenas enquanto um campo externo é aplicado. Os elementos que se enquadram neste grupo, predominantemente os ametais e gases nobres, possuem suscetibilidades magnéticas pequenas e negativas, independente da temperatura.

A suscetibilidade magnética dos diamagnéticos pode ser dada pela equação 2.8. O comportamento diamagnético ocorre em todos os materiais, no entanto este é encoberto por outros efeitos mais pronunciados em outras classes de materiais magnéticos (O'Handley, 2000; Tipler, 1991).

$$\chi_m = \frac{\mu_0 N \vec{p}_m}{\vec{B}} \quad (2.8)$$

Materiais Paramagnéticos

Para estes materiais, cada átomo possui um momento dipolo permanente em virtude de um cancelamento incompleto dos momentos magnéticos do spin do elétron e/ou orbital. Quando na presença de um campo externo os dipolos atômicos dão origem a uma permeabilidade relativa, μ_r , maior do que a unidade, além de uma suscetibilidade magnética que, apesar de relativamente pequena (entre 10^{-5} e 10^{-2}) é positiva (Callister, 2000).

Nestes casos os momentos magnéticos são representados em termos de magnéton de Bohr, μ_B , e dependem ainda da temperatura T, como apresentado na equação 2.9. Este comportamento é conhecido como lei de Curie, onde C é uma constante denominada constante de Curie (O'Handley, 2000; Tipler, 1991, Applied alloy chemistry group, 2008).

$$\chi_m \cong \frac{N p^2 \mu_B^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.9)$$

O símbolo p na equação representa o número efetivo de magnétons de Bohr e k_B é a constante de Boltzmann ($1,380 \times 10^{-23}$ J/K). Deste modo, nota-se que o aumento da temperatura acarreta em decaimento linear da susceptibilidade magnética.

Os materiais que obedecem a lei de Curie são materiais que têm momentos magnéticos localizados em sítios atômicos ou iônicos e onde não há uma interação entre os momentos magnéticos vizinhos (Yasuda, 2008). A lei de Curie – Weiss, expressa na equação 2.10, abrange uma maior gama de casos tendo em vista que a teoria de Weiss (1907) leva em consideração a interação entre os momentos magnéticos de um determinado composto (Goldman, 2006).

$$\chi_m = \frac{C}{T + \Theta} \quad (2.10)$$

A constante de temperatura Θ na equação 2.10 pode ser positiva, negativa ou zero. Quando $\Theta = 0$, a lei de Curie – Weiss recai sobre a lei de Curie (equação 2.9) e quando $\Theta \neq 0$, existe uma interação entre os momentos magnéticos vizinhos e o material é somente paramagnético acima da temperatura de transição Θ (Yasuda, 2008).

Materiais Ferromagnéticos

O ferromagnetismo é caracterizado pela presença de um momento magnético permanente mesmo na ausência de um campo externo. Os momentos magnéticos permanentes são resultantes dos momentos magnéticos atômicos devido, principalmente, aos spins eletrônicos (Callister, 2000).

Assim como nos materiais paramagnéticos, os compostos ferromagnéticos apresentam magnetização reduzida com o aumento da temperatura. Portanto, como mostra a Figura 2.2, a suscetibilidade recíproca, $1/\chi$, quando em função da temperatura respeita a lei de Curie – Weiss (equação 2.10) com a temperatura de transição Θ positiva ($\Theta > 0$). Em temperaturas superiores a Θ , que para estes materiais é denominada Temperatura de Curie (T_c), verificar-se-ia um comportamento semelhante ao dos materiais paramagnéticos, como pode ser verificado na equação 2.11 (Goldman, 2006)

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_c} \quad (2.11)$$

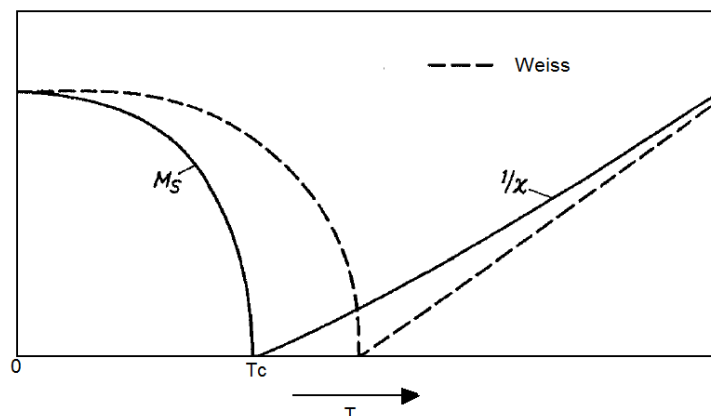


Figura 2.2. Dependência da magnetização de saturação e da suscetibilidade recíproca em relação à temperatura em um material ferromagnético (Goldman, 2006).

Materiais Antiferromagnéticos

Os materiais antiferromagnéticos apresentam alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos atômicos entre os átomos vizinhos. Estes materiais possuem uma suscetibilidade magnética pequena e positiva (Yasuda, 2008).

Nos antiferromagnéticos, a temperatura de transição expressa na equação 2.10 passa a se chamar Temperatura de Néel (T_N), como é mostrado na equação 2.12 (Yasuda, 2008). Tal como nos ferromagnéticos, em temperaturas superiores a esta o material passa a se comportar de maneira análoga aos paramagnéticos.

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_N} \quad (2.12)$$

Materiais Ferrimagnéticos

O ferrimagnetismo só ocorre em compostos com estruturas cristalinas mais complexas que as formadas por elementos puros. Estes materiais apresentam na sua estrutura dois sítios cristalográficos, comumente denominados A e B. Cada uma destas regiões apresenta um momento magnético particular, sendo o sítio A a região antiferromagnética e o sítio B ferromagnético. No entanto, o momento magnético resultante na estrutura é diferente de zero em temperaturas inferiores à temperatura de Curie (Buschow e Boer, 2004).

A quantidade de momentos magnéticos que se alinham paralelamente a um campo externo é predominantemente maior na microestrutura dos materiais ferrimagnéticos conferindo-lhes alinhamento global paralelo a este campo. Com alta susceptibilidade e sendo

esta dependente não apenas da temperatura, mas também da microestrutura do material, estes materiais apresentam características semelhantes e/ou melhoradas em relação a materiais ferromagnéticos.

Um exemplo de material ferrimagnético é a ferrita de Manganês e Zinco nas quais, quando normalmente estruturadas, os íons bivalentes (Mn^{+2} e Zn^{+2}) tendem a ocupar o sítio A e os íons Fe^{+3} ocupam o sítio B.

A ferrita de manganês e zinco é o material de grande interesse neste trabalho. Assim, esta classe de materiais (ferrimagnéticos) e suas principais propriedades físicas serão considerados a partir daqui.

2.4. Propriedades magnéticas das ferritas de manganês e zinco

As propriedades magnéticas dos materiais ferrimagnéticos podem ser separadas em intrínsecas e extrínsecas. Dentre as propriedades magnéticas intrínsecas se encontram a temperatura de Curie (T_c), a anisotropia magnetocristalina (H_A) e a magnetização de saturação (M_s). As propriedades magnéticas extrínsecas abrangem basicamente a suscetibilidade magnética (χ), a remanência (M_R) e a coercividade (H_c).

2.4.1. Propriedades Intrínsecas

Temperatura de Curie

A temperatura de Curie (T_c) é a temperatura acima da qual os materiais ferrimagnéticos passam a se comportar de maneira semelhante a materiais paramagnéticos. Exatamente nesta temperatura os materiais apresentam magnetização de saturação nula.

O valor desta temperatura, para cada um dos sítios cristalográficos, é proporcional à constante de Curie: $T_c = \alpha C$, como mostra a equação 2.13. O termo α é a constante de Weiss, a qual está relacionada ao campo de interação dos momentos magnéticos (O'Handley, 2000; Tipler, 1991).

$$T_c = \frac{N\alpha\mu_0 m^2}{3k_B T} \quad (2.13)$$

O termo N representa o número de momentos magnéticos por unidade de volume [m^{-3}], m é o momento magnético [A m^{-1}] e k_B , a constante de Boltzmann.

Como em materiais como as ferritas de manganês e zinco os momentos magnéticos no sítio A são bem menores que os momentos em B, a variação da magnetização total em função da temperatura não se dá de forma exatamente regular apresentando uma região de pico ao se aproximar da temperatura de Curie como mostra a Figura 2.3 (Buschow e Boer, 2004).

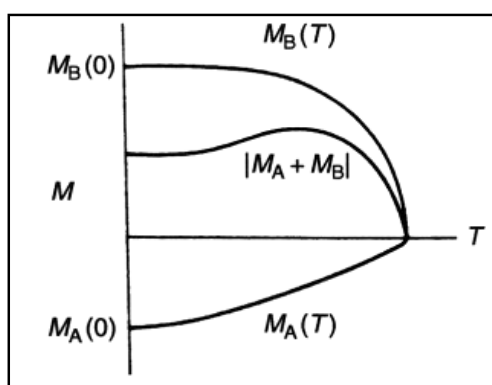


Figura 2.3. Curva de magnetização espontânea versus temperatura. O campo molecular dos momentos do sítio A é menor do que no sítio B (Buschow e Boer, 2004)

Desta forma, a manipulação da temperatura de Curie em materiais ferrimagnéticos se mostra importante a fim de se obter máxima magnetização a uma determinada temperatura. A adição em níveis controlados de íons diamagnéticos, tal como o zinco, substituindo íons magnéticos na estrutura dos materiais é feita com este objetivo (Gama et al, 2002; Booth e Crangle, 1962).

Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina descreve a preferência da magnetização em ser orientada ao longo de determinadas direções cristalográficas, refletindo a simetria do cristal. Isto significa que em determinadas direções o campo magnético necessário para saturar a magnetização é menor devido ao alinhamento dos dipolos magnéticos (direção de fácil magnetização); já em outras direções cristalográficas, é necessário um campo mais intenso para que a magnetização ocorra (direções de difícil magnetização). Sendo assim, um material magnético é dito magneticamente anisotrópico se sua energia interna depende da direção de sua magnetização espontânea em relação aos eixos cristalográficos (Buschow e Boer, 2004).

A anisotropia magnetocristalina é definida em termos de uma constante K denominada

constante anisotrópica. A manipulação da temperatura de Curie citada anteriormente mostra ter grande dependência com o controle da anisotropia magnetocristalina do material. Quanto maior o valor do módulo da constante anisotrópica (K) mais difícil é magnetizar e desmagnetizar um material policristalino. Assim a permeabilidade magnética, $\mu = B/\mu_0 H$, será tanto maior quanto mais próximo de zero for a constante K . Como K vai a zero na temperatura de Curie, esta deve ser reduzida a um valor próximo à temperatura em que a ferrita será utilizada, conseqüentemente aumentando a permeabilidade nesta faixa de temperatura de aplicação (Linhares e Landgraf, 2004).

Em particular, as ferritas de Mn e Zn apresentam K negativa até certo limiar de temperatura a partir do qual se torna maior que zero. Nas proximidades da temperatura de Curie K tem seu valor novamente reduzido até que se torna nula (Kazemi e Fantozzi, 2006).

Magnetização de saturação

Em aplicações de materiais magnéticos existe o interesse em saber quanto um certo campo magnético externo aplicado é capaz de induzir magnetização num determinado material. Em materiais magnéticos moles, como as ferritas de Mn e Zn, deseja-se uma alta indução para um campo de baixa amplitude.

Se inicialmente tivermos um material desmagnetizado e sobre ele for aplicado um campo crescente, a indução aumenta como mostra a Figura 2.4. A Figura mostra também a curva de histerese que será conceituada de forma mais criteriosa no decorrer deste trabalho.

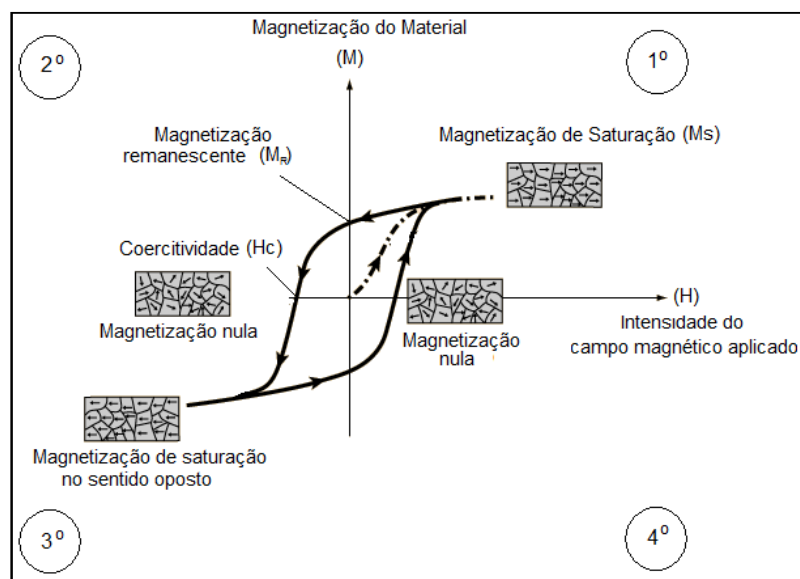


Figura 2.4. Loop de Histerese formada pela magnetização nos 1º e 3º quadrantes e desmagnetização nos 2º e 4º quadrantes de um material magnético por um campo magnético H (Adaptado de Young, 1992)

Quando o campo externo atinge altos valores, a indução cessa seu crescimento em um ponto chamado de indução de saturação. Nesta região os domínios magnéticos do material estão completamente alinhados com o campo, não havendo mais a possibilidade de aumento do campo magnético no interior da estrutura cristalina (Goldman, 2006). A situação pode ser mais bem compreendida com a Figura 2.5.

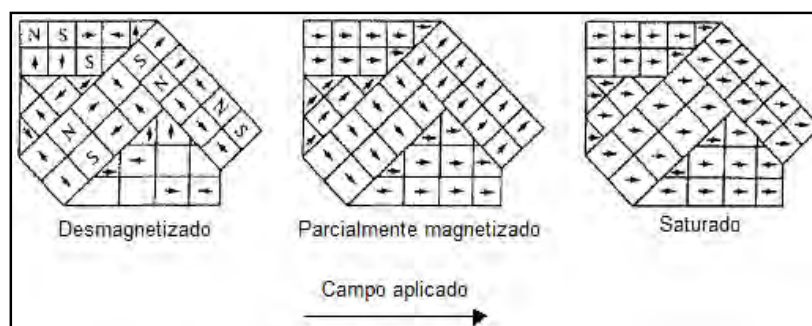


Figura 2.5. Estágios da magnetização de uma amostra contendo vários cristais (Goldman, 2006)

A saturação magnética das ferritas depende basicamente de sua composição. A máxima saturação para as ferritas de Zn e Mn é atingida quando a composição molar destas é de aproximadamente 55 % Fe_2O_3 , 35 % MnO e 10% ZnO . No entanto, esta composição leva à

formação de grãos muito pequenos, inferiores sob outros aspectos que serão discutidos posteriormente como, por exemplo, a permeabilidade inicial da estrutura (Zinidarsic e Drofenic, 2000).

2.4.2. Propriedades Extrínsecas

As propriedades magnéticas extrínsecas são basicamente a suscetibilidade magnética (χ), a remanência (M_R) e a coercividade (H_c). Estas podem todas ser determinadas e descritas por intermédio da curva de histerese, capaz ainda de explicitar a magnetização de saturação do material. Sob esta consideração, este subcapítulo apresenta um texto específico sobre a referida curva dentro do qual serão conceituadas as propriedades extrínsecas dos materiais.

Domínios e Histerese

Qualquer material ferrimagnético que se encontra em temperaturas inferiores a temperatura de Curie (T_c) é composto por regiões de pequeno volume onde existe um alinhamento mútuo de todos os momentos de dipolo magnético na mesma direção. Tal região é chamada um domínio. Os domínios estão separados entre si por contornos ou paredes, através dos quais a direção da magnetização varia gradualmente. Normalmente, os domínios possuem dimensões microscópicas, logo, em uma porção macroscópica de determinado material existirá um grande número destes, e todos podem possuir diferentes orientações e magnetizações (Callister, 2000).

A densidade do fluxo $\vec{B}$, e a intensidade do campo, $\vec{H}$, não são proporcionais para os materiais ferrimagnéticos. Se o material estiver inicialmente não magnetizado, então $\vec{B}$ varia como uma função de $\vec{H}$ como pode ser observado na Figura 2.4. A curva começa na origem, e à medida que o valor de $\vec{H}$ aumenta, o campo $\vec{B}$ aumenta lentamente, em seguida mais rapidamente, e finalmente nivelando-se e tornando-se independente do valor de $\vec{H}$. Esse valor máximo de $\vec{B}$ é a densidade de fluxo de saturação e a magnetização correspondente no material é a já citada magnetização de saturação, podendo ser notadas no primeiro quadrante da curva. Uma vez que a permeabilidade, μ , na equação é a inclinação da curva de $\vec{B}$ em função de $\vec{H}$, pode-se observar que a permeabilidade varia dependendo do valor de $\vec{H}$. Ocasionalmente, a inclinação da curva de $\vec{B}$ em função de $\vec{H}$ em $\vec{H}=0$ é especificada com uma propriedade do material, conhecida como permeabilidade inicial, μ_0 (Callister, 2000).

A permeabilidade, e por extensão a magnetização, possuem íntima relação com o tamanho de grãos das ferritas. O mais importante mecanismo de magnetização destes materiais se dá através do deslocamento reversível das paredes dos domínios magnéticos, que aumenta proporcionalmente ao tamanho dos grãos. Deve-se, no entanto, adotar cautela em relação à utilização indiscriminada do aumento do tamanho das partículas visando elevadas permeabilidades magnéticas, pois este aumento pode conduzir à formação de imperfeições, tal como poros, acarretando em materiais inferiores do ponto de vista mecânico, elétrico e até mesmo magnético (Su et al, 2005; Sottomaior e Santos, 2003). O controle do tamanho dos grãos pode ser feita de diferentes formas. As mais usuais são através do controle da temperatura de sinterização do material (Su et al, 2005) e da adição de alguns dopantes tais como CaO and SiO (Rice, 2003).

À medida que um campo $\vec{H}$ é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho mediante o movimento dos contornos do mesmo. Se um material é submetido a um campo $\vec{H}$ até que se atinja sua saturação e a partir deste momento o $\vec{H}$ for reduzido gradualmente, a curva não retorna seguindo seu trajeto original. Produz-se um efeito de histerese, onde o campo $\vec{B}$ se defasa em relação a $\vec{H}$, ou diminui a uma taxa mais baixa. Quando $\vec{H}$ chega a $\vec{H} = 0$, existe um campo $\vec{B}$ residual denominado **remanescência** ou densidade de fluxo residual, $\vec{B}_r$, em destaque no segundo quadrante da Figura 2.4. Sob esta circunstância o material permanece magnetizado na ausência de $\vec{H}$ (Callister, 2000).

O comportamento de histerese e a magnetização permanente podem ser explicados através dos movimentos das paredes dos domínios. Com a reversão, ou seja, diminuição do campo a partir do campo da saturação, o processo segundo o qual a estrutura do domínio se altera relaxa. Em primeiro lugar, existe uma rotação do único domínio. Em seguida, domínios que possuem momentos magnéticos alinhados com o campo menor se formam e crescem à custa dos domínios originais. Crítico para essa explicação é a resistência ao movimento de paredes de domínio que ocorre em resposta ao aumento do campo magnético na direção oposta; isso é responsável pela defasagem de $\vec{B}$ em relação a $\vec{H}$ (histerese). Quando o campo aplicado externamente atinge zero, existe ainda uma fração volumétrica líquida de domínios que está orientada na direção original, o que explica a existência da remanescência (Callister, 2000).

Para reduzir o campo no interior da amostra até zero, um campo $\vec{H}$ de magnitude $-H_c$ deve ser aplicado em uma direção oposta à do campo original; H_c é denominado **coercividade**

ou força coercitiva e pode ser notada no terceiro quadrante da Figura 2.4. A coercividade é geralmente menor para maiores tamanhos de grãos (Sottomaior e Santos, 2003). Com a continuação do campo aplicado nessa direção inversa a saturação é finalmente atingida no sentido oposto. Uma segunda inversão na taxa de alteração do campo até o ponto de saturação inicial completa o ciclo simétrico da histerese. Produz também tanto uma remanescência negativa ($-\vec{B}_r$) como uma coercividade positiva $+H_c$ (Callister, 2000).

Os materiais magnéticos moles, devido à sua facilidade de magnetização e desmagnetização tendem a apresentar um efeito de histerese reduzido. Logo, os valores de coercividade e remanescência tendem a ser baixos, e algumas vezes próximos de zero.

2.5. Perdas magnéticas

Quando uma substância ferrimagnética é sujeita a uma magnetização alternada há uma perda de energia que se transforma em calor e que é, por unidade de volume, proporcional à área do ciclo histerético cada vez que este é percorrido. Esta perda de energia é denominada perda magnética.

As perdas magnéticas podem ser divididas em três componentes: perda por histerese (P_h), perda por correntes parasitárias (correntes de Foucault) (P_e) e perda residual, sendo as duas primeiras as mais importantes quando tratamos de ferritas de Mn e Zn. A proporção destas três componentes na perda total pode variar dependendo das condições as quais o material é submetido (Zinidarsic e Drofenic, 2000).

Sob a aplicação de campos de baixa frequência as perdas por histerese são dominantes e a fim de se reduzir tais perdas é importante que se forme uma microestrutura uniforme livre de poros e outros defeitos. Estas perdas denotam basicamente quanta energia foi dissipada entre os períodos de magnetização e desmagnetização do material (Zinidarsic e Drofenic, 2000). Estas perdas são menores em grãos com tamanhos elevados tendo em vista sua relação com a coercividade (Sottomaior e Santos, 2003).

Em altas frequências (superiores a 500 kHz) as perdas por correntes parasitárias ganham destaque. Pelo fenômeno da indução estudado por Faraday-Lenz, correntes são estabelecidas na superfície do material magnético uma vez que os grãos do composto possuem propriedades magnéticas individuais e são movimentados pela aplicação do campo externo. Deste modo, as correntes parasitas induzidas possuem a liberdade de circular pela

superfície do material, sendo limitada apenas pela resistência elétrica do material magnético. O calor produzido nesta movimentação é indesejável sendo ideal a eliminação ou mesmo atenuação da ação deste (Zinidarsic e Drofenic, 2000). As perdas por correntes parasitárias podem ser reduzidas com o aumento da resistência elétrica do material. Esta redução é geralmente alcançada com a obtenção de fronteiras de grãos de alta resistência (adição de dopantes) e grãos com tamanho reduzido (Sottomaior e Santos, 2003). Como já fora citado anteriormente, a redução do tamanho do grão acarreta em redução da permeabilidade magnética do material e conseqüentemente em aumento das perdas em baixas frequências. Portanto, a obtenção de ferritas com baixas perdas deve respeitar um compromisso com as demais características do material tendo em vista a aplicação para a qual o material está sendo sintetizado.

2.6. Física básica da Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O diagnóstico clínico de doenças através de imagens por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem importância fundamental por ser um método de alcance tridimensional de objetos opacos, como os tecidos biológicos.

Para que gere um sinal de RMN o paciente examinado é posicionado no interior de um campo magnético que varia mais comumente entre 0,2 e 3,0 T denominado campo magnético estático $\vec{B}_0$. Mesmo que a probabilidade dos momentos magnéticos ($\vec{\mu}$) de um determinado grupo de prótons, tais como núcleos de hidrogênio em moléculas de água, se alinharem paralelamente ao campo estático de valor $\vec{B}_0 = 1$ T seja extremamente pequena (apenas três para cada milhão de prótons presentes), a quantidade de núcleos disponíveis em cada mm^3 de água é muito grande ($6,6 \times 10^{19}$ prótons / mm^3 de água) gerando um sinal efetivo de 2×10^{14} momentos por mm^3 (Pankhurst et al., 2003).

Para que gere um sinal mensurável no exame aplica-se um campo magnético variante com o tempo, denominado $\vec{B}_1$, em um plano perpendicular a $\vec{B}_0$ e com frequência igual à frequência de Larmor (frequência de precessão na qual os momentos estão devido à presença de B_0). A aplicação deste campo perpendicular desloca a magnetização no paciente do eixo longitudinal para o eixo transversal (Pankhurst et al., 2003).

A partir do momento que $\vec{B}_1$ é cessado a relaxação da resposta coerente é medida através das correntes induzidas em espiras localizadas no equipamento. Como pode ser visto na Figura 2.6, para $\vec{B}_0$ paralelo ao eixo z os sinais de relaxação possuem as formas:

$$\mu_z = \mu(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.14)$$

$$\mu_{x,y} = \mu \cdot \text{sen}(\omega_0 t + \varphi) e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (2.15)$$

Aonde os fatores μ representam os momentos de dipolo magnético nas respectivas direções, T_1 e T_2 são os tempos de relaxação longitudinal (ou *spin-lattice*) e transverso (ou *spin-spin*) respectivamente e φ é uma constante de fase (Pankhurst et al., 2003).

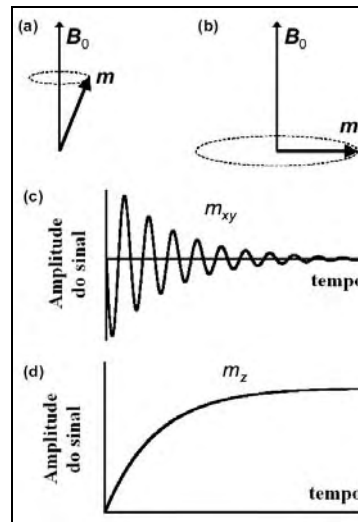


Figura 2.6. Ilustração da ressonância magnética para um grande conjunto de prótons com momento magnético total m na presença de um campo externo B_0 . Em (a) o momento precessiona ao redor de B_0 na frequência de Larmor, ω_0 . Em (b) um segundo campo externo é aplicado perpendicularmente a B_0 oscilando a ω_0 . Mesmo sendo bem menos intenso que B_0 , este campo excita o movimento dos momentos magnéticos em direção ao plano perpendicular a B_0 . Em (c) e (d) o campo oscilante é retirado no instante zero e as amplitudes latitudinal (c) e longitudinal (d) dos momentos relaxam de volta a seus valores iniciais (Pankhurst et al., 2003).

O tempo de relaxação longitudinal reflete uma perda de energia na forma de calor do sistema para o seu meio circundante e é inicialmente uma medida do acoplamento dipolar dos momentos dos prótons com sua vizinhança. A relaxação no plano xy é relativamente rápida e é gerada pela perda da coerência de fase nos prótons em precessão devido às interações magnéticas uns com os outros e com outros momentos flutuantes no tecido ou também por

aplicações não homogêneas do campo longitudinal, levando ao surgimento do conceito de T_2^* ou tempo de relaxação experimental dado por:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \frac{\Delta B_0}{2} \quad (2.16)$$

aonde ΔB é a variação do campo devido a distorções na homogeneidade da aplicação, seja por influencia do próprio campo ou do meio em análise (Pankhurst et al., 2003).

Agentes de contrastes na ressonância magnética

Tanto T_1 como T_2 podem ser reduzidos com o uso de um agente de contraste magnético. O mais comum destes agentes é um complexo paramagnético, geralmente composto por íons de gadolínio. Entretanto, as ferritas vêm ganhando espaço neste mercado. Estas partículas podem ser sintetizadas de modo a serem saturadas na faixa normal dos campos de radio-frequência utilizados em ressonância magnética sendo capazes de reduzir consideravelmente o valor de T_2^* , com uma menor redução em T_1 . A utilização dos contrastes paramagnéticos tende a reduzir T_1 (Karabulut e Elmas, 2006). A diferença das respostas de magnetização de cada tecido é então responsável pela geração do contraste na imagem.

Os contrastes baseados em óxidos de ferro são comumente denominados contrastes específicos de sistemas retículo-endoteliais, visto que as células de mesmo nome, além de alguns receptores celulares e corrente sanguínea, são destacados quando da utilização deste material (Karabulut e Elmas, 2006). Portanto, em diversos órgão nos quais a presença de células retículo endoteliais (fígado e matriz óssea por exemplo) é considerável, o emprego de ferritas como agente de contraste se mostra promissor. As partículas magnéticas são fagocitadas de maneira específica por estas células presente em tecidos saudáveis. Em contrapartida, células malignas tumorais não são capazes de fagocitar o material por não apresentarem sistemas efetivos e saudáveis de células retículo endoteliais. Há uma redução apenas na intensidade dos sinais oriundos de tecidos saudáveis de modo que as células tumorais se destacam na imagem (Pankhurst et al., 2003; Weissleder et al, 1989).

O tamanho dos grãos tem grande influência na aplicabilidade das ferritas enquanto agentes contrastantes para exames de ressonância magnética. Partículas com aproximadamente 30 nm de diâmetro são facilmente coletadas pelo fígado ao passo que partículas cujo diâmetro é inferior a 10 nm não são facilmente assimiladas pelo órgão. Assim,

materiais com estruturas exageradamente reduzidas possuem uma maior meia vida no interior do organismo. (Pankhurst et al., 2003).

2.7. Física básica da Biosusceptmetria de Corrente Alternada (BAC)

Esta técnica, estudada por Miranda *et al* (1992), depende da ingestão de um material magnético por um voluntário/paciente e possibilita a visualização e registro de funções gástricas como tempo de esvaziamento gástrico, tempo de trânsito orocecal, esofagiano e faringeano (Moraes et al, 2003). Um campo magnético alternado acarreta variações de fluxo magnético que são captadas por bobinas de indução. Este sinal é posteriormente analisado com técnicas especiais de processamento. A BAC apresenta como vantagens seu baixo custo, fácil aplicação, alta razão sinal/ruído e resultados muito semelhantes àqueles obtidos por técnicas mais consolidadas como eletrogastrografia (EGG) e a cintilografia por raios γ que faz uso da radiação ionizante (Moraes et al, 2003).

Os fundamentos físicos da BAC se baseiam nas observações de Michael Faraday, que demonstraram experimentalmente que a variação temporal de um fluxo magnético em uma bobina induz uma força eletromotriz em seus terminais. Conseqüentemente, a variação de fluxo gera uma corrente alternada que produz seu próprio campo magnético. Logo, o fluxo magnético (ϕ) de uma superfície com o ângulo (θ) imerso em um campo magnético (B) é expresso por $\phi = B.A.\cos\theta$. A unidade para o fluxo magnético no SI é Weber, tal que $1 \text{ Wb} = \text{T.m}^2$. O campo magnético depende de fatores geométricos e força eletromotriz (ε) podendo ser expressa pela equação 2.17 (Corá et al, 2005):

$$\varepsilon = -\frac{d\phi_B}{dt} \quad (2.17)$$

Desta forma, a bobina pode ser utilizada como um detector de campos magnéticos.

Entretanto, para que a BAC seja aplicada com sucesso é relevante a ingestão de materiais magnéticos de alta qualidade pelos pacientes. O material mais comumente utilizado é a ferrita de manganês e zinco ($Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$) tendo em vista sua alta susceptibilidade magnética, fácil magnetização e desmagnetização (enquadrando-as no grupo de ferritas moles) gerando um sinal que possibilite uma detecção otimizada. São utilizadas partículas com tamanhos entre 80 e 125 μm .

3. Materiais e Métodos

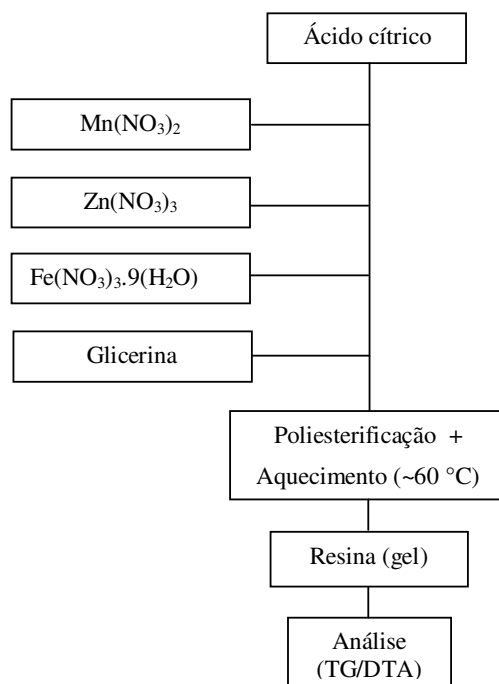
3.1. Preparação das soluções precursoras

As ferritas de manganês e zinco foram preparadas utilizando o método dos precursores poliméricos, que consiste da formação de um quelato entre íons precursores e um ácido α -hidroxicarboxílico e reação de poliesterificação. Vários sais de cátions podem ser usados como fonte de íons, como: carbonatos, acetatos, hidróxidos, alcóxidos e nitratos. O ácido cítrico (HCit) é preferível como agente complexante devido a seu amplo espectro de sais e complexos solúveis formados com este ácido alfa-hidrocarboxílico, além do baixo custo e disponibilidade (Pechini, 1967). A metodologia baseia-se na complexação dos metais na forma de citrato (Me_xCit_y) e formação de um polímero pela reação do citrato com um poliol (etileno glicol, glicerina, e outros) formando um poliéster de ligações cruzadas e tridimensionais ao longo sobre o qual os metais ficam homogeneamente distribuídos. Segue-se ainda tratamentos térmicos, requeridos para a formação das fases, de forma que garanta que seus estados de valência, requeridos para a formação da fase desejada, não sejam alterados durante o processo de síntese. Para isso é necessário o controle de cada parâmetro da mistura, como composição, pH, concentração da solução, tempo, temperatura e atmosfera de calcinação.

Neste trabalho foram utilizadas soluções de nitratos, padronizadas segundo técnicas analíticas apropriadas, dos metais Zn^{+2} , Mn^{+2} e Fe^{+3} com estequiometria ajustada para obtenção de composições segundo a fórmula geral $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ em que $x = 0,23$. A padronização consistiu da titulação com EDTA, previamente padronizada, de 0,05 mol/L usando eriocromo-T como indicador para a solução de manganês e alaranjado de xilenol para as soluções de zinco e de ferro (Skoog e Leary, 1992; Vogel, 1960) (maiores detalhes referentes aos procedimentos de padronização ver Anexo). As soluções precursoras foram preparadas e estabilizadas com ajustes de pH (pH= 2). Ácido cítrico e glicerina foram adicionados à solução na proporção de 1:5 em mol para cada metal e 1:1 em mol em relação ao ácido, respectivamente.

A solução precursora foi submetida a um primeiro tratamento na temperatura entre 50°C e 60°C sob agitação (poliesterificação) e obtendo-se uma resina polimérica (poliéster).

O fluxograma abaixo mostra as etapas da preparação do precursor.



Fluxograma 3.1. Preparação do gel precursor das amostras de ferrita de manganês e zinco, pelo método do precursor polimérico.

3.2. Preparação das amostras na forma de pó

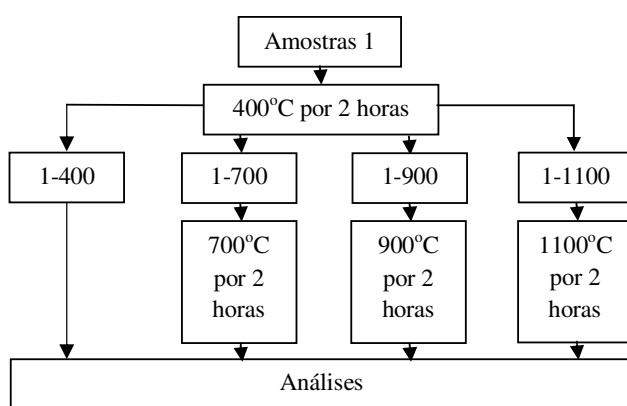
A resina polimérica cujo processo de obtenção foi descrito no item 3.1 foi levada ao forno e calcinada em atmosfera de ar a temperaturas variando de 400°C a 1100°C sob diferentes tempos e seqüências de tratamentos. As taxas de aquecimento e resfriamento foram iguais a 10°C/min. Os fluxogramas das Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 mostram as etapas percorridas na síntese no que se refere ao tratamento térmico (calcinação) da resina polimérica.

O primeiro grupo de quatro amostras foi preparado de modo que a resina polimérica fosse calcinada a temperatura de 400°C por 2 horas e, em seguida, moída manualmente num almofariz de ágata. A porção do pó que não sofreu calcinação subsequente foi denominada 1-400. O restante do pó foi dividido em amostras denominadas 1-700, 1-900 e 1-1100 as quais foram submetidas a calcinações subsequentes de temperaturas iguais a 700°C, 900°C e 1100°C, respectivamente, permanecendo por 2 horas nas temperaturas indicadas. O processo de síntese deste grupo de amostras é descrito no Fluxograma 3.2.

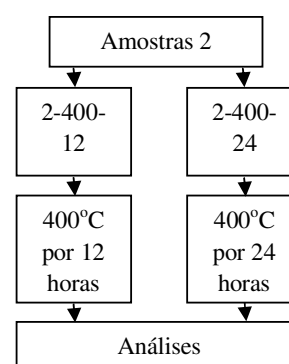
Um segundo conjunto, de duas amostras, foi preparado de modo que a solução precursora fosse calcinada a 400°C por 12 e 24 horas, respectivamente, e não foram

submetidas a calcinações subseqüentes em outras temperaturas como pode ser observado no Fluxograma 3.3. As amostras foram denominadas 2-400-12 e 2-400-24, lembrando que a amostra 1-400 pode fazer parte desta série.

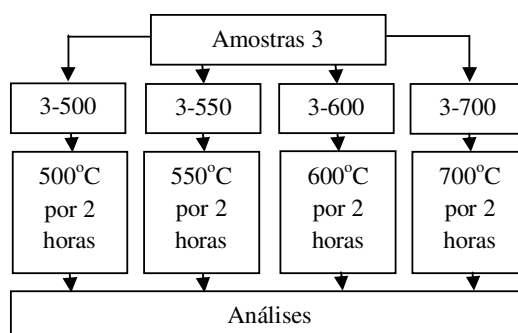
O último grupo de amostras foi obtido com a preparação da resina polimérica conforme descrito no item 3.1, divisão desta em quatro porções e calcinação de cada porção às respectivas temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C e 700°C por 2h. As amostras foram denominadas 3-500, 3-550, 3-600 e 3-700, respectivamente, conforme pode ser observado no Fluxograma 3.4. A amostra 1-400 pode também integrar esta série.



Fluxograma 3.2. Histórico de calcinação para as Amostras 1.



Fluxograma 3.3. Histórico de calcinação para as Amostras 2.



Fluxograma 3.4. Histórico de calcinação para as Amostras 3.

As temperaturas em que foram feitas as calcinações foram estabelecidas com base nos resultados das análises térmicas.

3.3. Caracterização das amostras

Análises Térmicas (TG/DTA)

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada de aquecimento (Wendhausen, 2003).

Neste trabalho foram realizadas as análises simultâneas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) com o intuito de verificar os processos físicos e químicos que ocorrem na amostra quando esta é submetida a aquecimento.

A Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada; a Análise Térmica Diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada e igual de temperatura. O equipamento utilizado nas análises é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás (Wendhausen, 2003). Foi utilizado um aparelho da marca Netzsch, modelo STA 209, e as medidas foram feitas na presença de um fluxo de ar (White Martins, 4.7) a 40mL/min. Manteve-se simultaneamente um fluxo de nitrogênio (White Martins, 4.6 FID) a 60mL/min no compartimento da balança para impedir a difusão dos gases gerados pela reação da amostra com o ar.

Foram submetidas a esta medida uma porção do gel precursor preparado segundo o procedimento descrito no item 3.1 e uma porção da amostra 1-400 na forma de pó. Foram utilizados cerca de 70 mg de cada amostra, colocadas em cadinho de alumina pré-tratado a 1150°C. O aquecimento foi feito a uma taxa constante de 10°C/min sob fluxo de ar sintético a 40 mL/min, no intervalo de temperatura ambiente a 1100°C.

O equipamento pertence ao Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Faculdade de Ciências da UNESP, Campus de Bauru, em que os professores orientadores dessa pesquisa participaram da aprovação dos equipamentos daquele laboratório.

Difratometria de Raios-X (XRD)

A difratometria de raios-x foi utilizada neste trabalho a fim de se determinar as fases e cristalinidade obtidas ao longo dos processos de síntese. A incidência de raios-x em um cristal pode acarretar espalhamento desta radiação pelos planos do cristal devido a diversos fatores. Este espalhamento, denominado difração, se torna um poderoso mecanismo para a determinação das fases do cristal visto que quando duas ondas em fase incidem e são refletidas pelos átomos que estão em planos paralelos da amostra, podem sofrer interferências construtivas entre dois ou mais raios difratados se a diferença entre as distâncias percorridas foi um múltiplo inteiro do comprimento de onda usada (Figura 3.5). Em outras palavras, apresentarão interferência construtiva se respeitarem a condição demonstrada na equação 3.1.

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

onde $n=1, 2, 3, \dots$, d é a distância entre dois planos cristalinos e λ é o comprimento de onda dos raios-x.

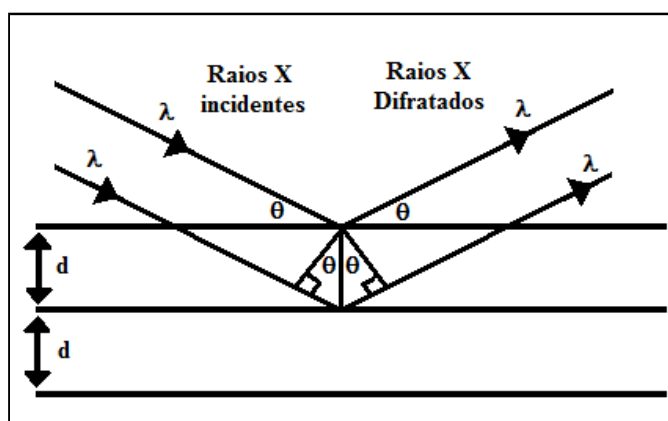


Figura 3.5. Ilustração da incidência de raios-x em um cristal e o fenômeno da difração.

Esta é conhecida como lei de Bragg e explica a formação de picos de difração que possibilitam informações sobre planos cristalográficos. Além disso, tanto maior serão as intensidades dos raios difratados pelos planos quanto maior a regularidade com que os planos são arranjados no cristal. Assim, a definição dos picos pode informar sobre a cristalinidade do material. As difratometrias de raios X foram feitas num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX-2100/PC. A fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ foi acelerada com um potencial de 40kV e uma corrente de 20mA. A radiação $\text{K}\beta$ do cobre foi filtrada com níquel. Utilizou-se um goniômetro theta-theta ULTIMA (vertical) e para obtenção de padrões de difração

adequados para utilização do Método Rietveld de refinamento estrutural foi operado no modo de tempo fixo com passo de 0,02 graus com o tempo de coleta de 1s/passos. Em seguida, foi feita a identificação adequada das fases presentes nas amostras confrontando o perfil de difração obtido experimentalmente com perfis de difração que constam do banco de dados de padrões de difração para estruturas cristalinas JCPDS (JCPDS/ICDD, 2003.).

O refinamento da estrutura cristalina e a análise quantitativa de fases foram investigados através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (1969), com base de dados de estruturas cristalinas ICSD (ICSD, 2003). Utilizou-se o formalismo de Young & Desai (1989), modificado por Paiva-Santos (Paiva-Santos et al. 1995; Paiva-Santos, 1998). Estas análises foram feitas com a colaboração do professor Dr. Alberto Adriano Cavalheiro (PRODOC/CAPES do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP).

Análise por adsorção de Nitrogênio a 77K

A caracterização da área superficial e porosidade das ferritas são de extrema importância tendo em vista que estes são fatores relevantes no deslocamento dos domínios magnéticos responsável pela formação das características magnéticas do material.

Diante o exposto, a análise de adsorção do N_2 a 77K sobre o material foi feita utilizando um equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, para as amostras do conjunto 01 cujo procedimento de obtenção está descrito no item 3.2, para determinar a área superficial e distribuição de porosidade. As amostras foram tratadas por aproximadamente 24 horas sob temperatura de 300°C visando à eliminação de impurezas adsorvidas antes de permitir a adsorção do N_2 a 77K.

O fenômeno da adsorção consiste basicamente do fato de que quando um sólido finamente dividido é colocado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre a diminuição progressiva da pressão parcial deste gás devido à adsorção de gás na superfície do sólido e um aumento do peso do sólido. As moléculas superficiais de um sólido experimentam forças resultantes diferentes de zero, pois estão ligadas numa extremidade às espécies das camadas mais internas do mesmo e na outra extremidade têm ligações incompletas. Para satisfazer este desbalanço as espécies superficiais ligam-se às moléculas gasosas ou líquidas. No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V)

adsorvido de gás a uma temperatura (T) depende da pressão de equilíbrio (P) como mostra a equação 3.2 (Gregg e Sing, 1982):

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right) T \quad (3.2)$$

sendo P_0 a pressão de saturação do gás e esta equação representa a isoterma de adsorção.

A análise de adsorção do N_2 consiste da obtenção experimental das isotermas de adsorção das amostras. Para tanto determina-se o volume de N_2 adsorvido na superfície do material para valores crescentes de pressão até que a pressão de saturação seja atingida ($P/P_0 \cong 1$) e em seguida é feito o caminho inverso obtendo-se assim as curvas de adsorção e adsorção-ramo dessorção respectivamente. O perfil desta isoterma de adsorção e a histerese (com o ramo de dessorção) fornecem informações a respeito da textura do sólido. A Figura 3.6 ilustra a classificação proposta por Braunauer, Demming, Demming e Teller (Brunauer et al, 1938) que associa a forma da isoterma às características e dimensões dos poros do sólido.

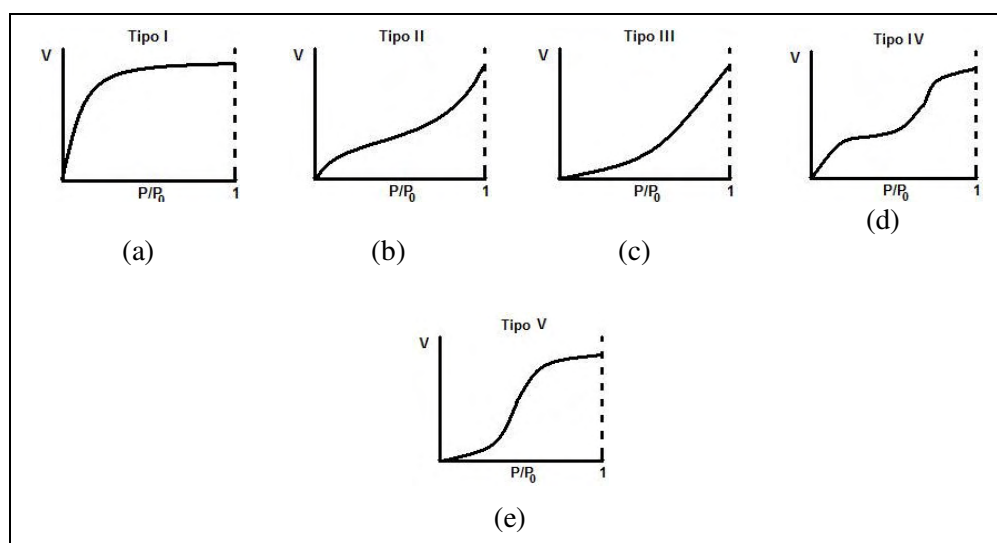


Figura 3.6. classificação proposta por Braunauer, Deming, Deming e Teller que associa a forma da isoterma às características e dimensões dos poros do sólido.

O Tipo I (Fig. 3.6(a)) é característica de sólidos que possuem microporos com dimensões próximas às do diâmetro da molécula de N_2 . Os Tipos II e IV ocorrem em sólidos não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos (2,5 a 100nm) ou macroporos (diâmetro superior a 50nm). A maioria dos casos se enquadra nesta classificação. Os do Tipo III e V ocorrem quando o calor de adsorção das moléculas adsorventes é menor do que o calor de

liquefação. Deste modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade entre elas do que com o sólido. A análise da área superficial e porosidade são prejudicadas nestes casos.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. O intervalo de pressão relativa em que esse processo ocorre, e a forma com que isso ocorre, depende principalmente da geometria dos poros. Os padrões de histerese mais frequentes foram classificados pela IUPAC (*Intenational Union of Pure and Applied Chemistry*) em quatro tipos mostrados na Figura 3.7.

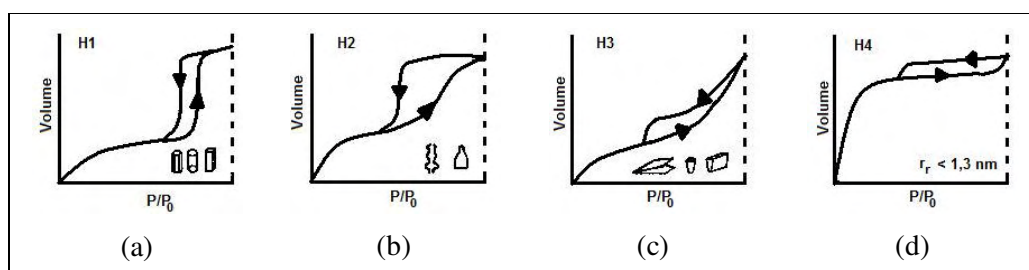


Figura 3.7. Padrões de histerese mais frequentes classificados pela IUPAC

A histerese do Tipo H1 (Fig. 3.7(a)) é observada em materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. O Tipo H2 (Fig. 3.7(b)) é formado pela composição de poros cilíndricos e abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular semelhante ao de uma “garrafa”. Na histerese do Tipo H3 (Fig. 3.7(c)), os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 (Fig. 3.7(d)) ocorre em sólidos cujo raio do poro (r_p) é menor do que 1,3nm, ou seja, com as dimensões da molécula adsorvente. A morfologia dos poros não pode ser definida neste caso.

Para a determinação da área superficial específica das amostras foi também utilizado o modelo proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET). Para as curvas de isotermas de adsorção e determinação da formação da monocamada de gás tem-se a seguinte equação:

$$V/V_m = C(P/P_o) / (1 - P/P_o) \cdot [1 + (C - 1)P/P_o] \quad (3.3)$$

Onde: V é a quantidade ou volume do gás adsorvido à pressão P , V_m é o volume de gás utilizado para cobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma monocamada, P/P_o é a pressão relativa entre a pressão de equilíbrio e a pressão de saturação do gás N_2 a 77K e C é uma constante dependente do calor de adsorção e do calor latente de liquefação do gás adsorvente. O valor obtido de V_m fornece a área superficial dos grãos pela equação 3.4.

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_A V_m}{m V_0} = \frac{4,35 V_m}{m} \quad (3.4)$$

Onde: S_{BET} é a área superficial (m^2/g), σ é a área da superfície ocupada por uma única molécula do gás que está sendo adsorvido (no caso do N_2 , $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$), N_A é a constante de Avogadro, m é a massa do sólido (em gramas), V_0 é o volume molar do gás ($22,414 \text{ cm}^3$).

Na distribuição do tamanho de poros foi utilizado o modelo proposto por Barrey, Joyer e Halenda (BJH).

Foram submetidas a estas análises as amostras do grupo 01 preparadas conforme descrito no item 3.2.

Para estas análises foi utilizado um analisador de adsorção física automático da marca Micromeritics, modelo ASAP2010, instalado no departamento de química e bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras (tamanho das partículas, uniformidade, estruturas) foi verificada por análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Para tanto foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências de Botucatu.

O princípio do funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), e aceleração mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,3 a 30 kV (LFF, 2008). A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras (bobinas) que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

As amostras do conjunto 01, preparadas segundo o procedimento descrito no item 3.2 foram submetidas a esta análise.

Análises de Propriedades Magnéticas

Análise com permeâmetro magnético

O permeâmetro magnético fornece informações a respeito da desmagnetização de amostras sendo, em alguns casos, possível de obter todo o *loop* de histerese. O equipamento é constituído por uma fonte de alta tensão, controlador, eletroímãs, sistema de refrigeração e um sensor Hall posicionado entre os eletroímãs.

O sensor Hall detecta a indução magnética (B) sofrida pela amostra ao ser submetida a um campo magnético externo (H) dos eletroímãs. O acúmulo de cargas elétricas nas faces opostas do sensor gera um campo elétrico (campo Hall) devido à existência de uma força magnética perpendicular ao movimento eletrônico que altera a voltagem do sensor ao manter a corrente elétrica constante.

A indução magnética sobre os póis foi realizada pelo aumento gradual do campo magnético externo em uma determinada direção até que o equipamento atingisse o seu limite (+H), o qual depende da altura da amostra.

A indução magnética (B) em função do campo aplicado (H) fornece informações sobre a permeabilidade magnética do material além de, para o caso de *loops* de histerese fechados, seus valores de coercividade.

As amostras em pó foram acomodadas em um molde de resina de poliéster no formato de um cilindro oco, com as seguintes dimensões: diâmetro interno de 8mm, diâmetro externo 16,76mm e altura de 5mm. As faces paralelas do molde foram cobertas com papel e fita adesiva transparente, para um melhor contato com os pólos magnéticos sem que houvesse o risco de partículas de ferritas aderirem a estes. As partículas do pó foram compactadas manualmente dentro do molde, diminuindo ao máximo a presença de poros entre estas. As curvas de indução magnéticas foram normalizadas pelo sinal do suporte vazio com suas faces paralelas tampadas.

Estas análises foram realizadas utilizando um permeâmetro magnético (Magnetcech Permeameter MRP1) instalado no Laboratório de Cerâmicas Eletrônicas do DEMA (UFSCar) com a colaboração do Dr. Márcio Tsuyoshi Yasuda. Foram submetidas a esta análise as amostras do conjunto 01, preparadas segundo o procedimento descrito no item 3.2 e uma amostra comercial fornecida pelo Prof. Dr. José Ricardo de Arruda Miranda. Foram

observadas as induções magnéticas em função do campo magnético variando de 0 a 3kOe além dos laços de histerese referentes às amostras 1-400 e 1-700. Todas estas análises foram realizadas em temperatura ambiente.

Magnetometria SQUID

O funcionamento do SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) tem como base o efeito Josephson e a quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. O efeito Josephson é um efeito físico que se manifesta pela aparição de uma corrente elétrica que flui através de dois supercondutores fracamente interligados, separados apenas por uma barreira isolante muito fina conhecida como junção Josephson (Abraçado, 2006).

O sistema de detecção consiste em um conjunto de bobinas supercondutoras (gradiômetro) pelas quais a amostra passa repetidas vezes. É produzida uma variação de fluxo no sistema induzindo uma corrente, que por sua vez, é proporcional a magnetização da amostra. A corrente crítica (amplitude máxima da corrente gerada) é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma frequência equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e “ e ” é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Logo, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores, de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são amplificadas e detectadas (Abraçado, 2006).

Estas medidas foram feitas no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar com a colaboração do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho da Faculdade de Ciências da UNESP, campus de Bauru. Foi utilizado um magnetômetro MPMS SQUID da marca Quantum Design USA inc.

Foram submetidas a esta análise as amostras do conjunto 01, preparadas segundo o procedimento descrito no item 3.2. Massas iguais (cerca de 50mg) de cada uma das amostras foram pesadas e misturadas em graxa de vácuo (marca Cornig). A mistura foi colocada em uma cápsula de polímero e inserida no magnetômetro por meio de um tubo de quartzo. A resposta magnética tanto da graxa quanto a cápsula é pequena, da ordem de 10^{-7} emu. Foram obtidas as curvas de histerese (Magnetização x Campo magnético) para todas as amostras a uma temperatura de 10K e campos DC. Foram ainda realizadas análises termomagnéticas

(Curvas Magnetização x Temperatura) para as amostras 1-700 e 1-900 sob aplicação de um campo DC com magnitude igual a 100Oe com a temperatura variando de 10K a 300K.

4. Resultados e Discussões

4.1. Análises Térmicas

Na Figura 4.1 estão dispostos os resultados da análise termogravimétrica (TG) do gel precursor de $Mn_{(x-1)}Zn_xFe_2O_4$ e do pó obtido pela calcinação do gel a 400°C. Nota-se que o gel apresenta inicialmente um ganho de massa de cerca de 15% ao redor de 85°C, seguida de uma perda acentuada até 400°C (perda de cerca de 54,3% de sua massa inicial). Deste ponto até a temperatura de 550°C a amostra perde somente 2,20% de massa. Acima desta temperatura a variação mais significativa se dá entre as temperaturas de 700°C e 850°C com perda de 0,70% de massa.

O gel foi então tratado a 400°C por 2h e o pó produzido foi submetido também à análise térmica. A Figura 4.1(b) explicita que a maior variação de massa desse pó se dá entre as temperaturas de 365°C e 400°C mas com perda de massa de apenas 1,62 %.

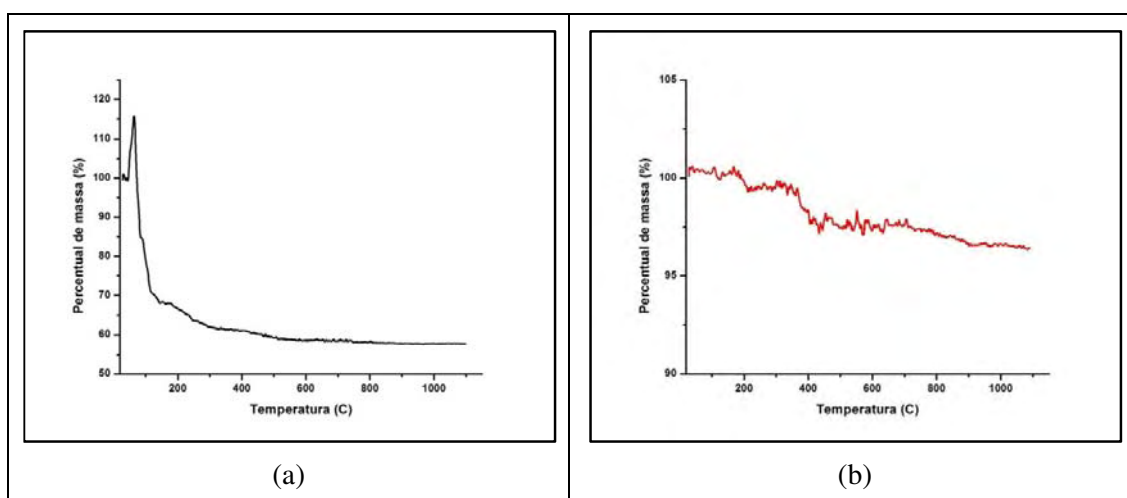


Figura 4.1. Análise termogravimétrica do gel precursor da ferrita $Mn_{0,77}Zn_{0,23}Fe_2O_4$ (a) e do pó de ferrita tratado a 400°C (b).

Para melhor visualizar as variações de massa a cada intervalo de temperatura e identificar os fenômenos responsáveis, gráficos das variações diferenciais das massas (dTG) das amostras em função da temperatura foram feitos e estão mostrados na Figura 4.2. A associação com as curvas de DTA dispostas na Figura 4.3 permitem identificar os eventos.

Na Figura 4.2, a curva referente à análise realizada com o gel precursor, demonstra que a primeira variação significativa encontra-se centrado em 48,16°C. De acordo com a Figura 4.3, trata-se de um processo exotérmico. Uma vez que envolve ganho de massa pode estar associado à oxidação parcial dos orgânicos e/ou do íon manganês pelo ácido nítrico e nitratos remanescente na resina.

Um segundo pico é observado em torno de 100°C. Trata-se de processo endotérmico em que há perda de massa. Refere-se provavelmente à evaporação de água.

A região compreendida pelo terceiro pico (entre 185,19°C e 279,11°C, e centrado em 230,56°C) corresponde a um processo exotérmico conforme pode ser observado na Figura 4.3. Muito provavelmente está associado à evaporação, decomposição e combustão de componentes orgânicos presentes no gel em que predomina o processo exotérmico.

A curva de DTA do gel precursor mostra ainda que há um processo exotérmico entre 373°C e 500°C (centrado em 464,28°C) envolvendo uma perda de massa de 2,2%. Considerando que a magnitude do pico exotérmico é grande em relação à quantidade de massa perdida, pode estar ligada não só à combustão de resíduos orgânicos, mas também à cristalização do material.

Posteriormente, observa-se um processo exotérmico em torno de 730°C e 900°C, que podem estar associados a uma eventual cristalização de fases.

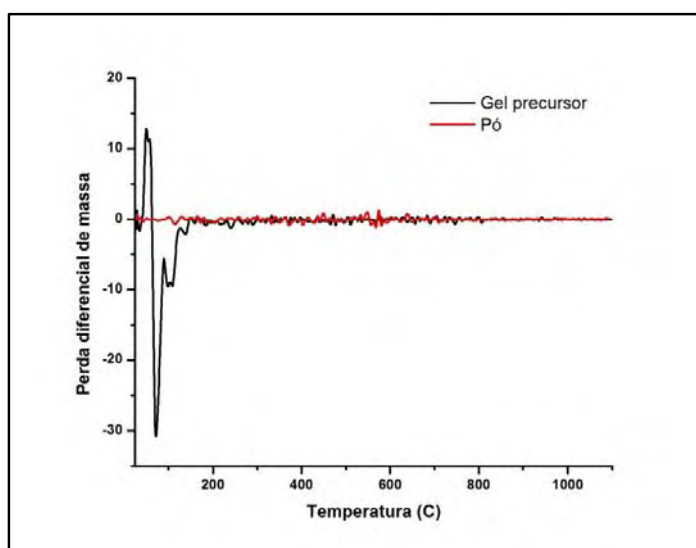


Figura 4.2. Curva dTG, do gel precursor de $\text{Mn}_{0,77}\text{Zn}_{0,23}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e pó de ferrita pré-tratado a 400°C, em função da temperatura.

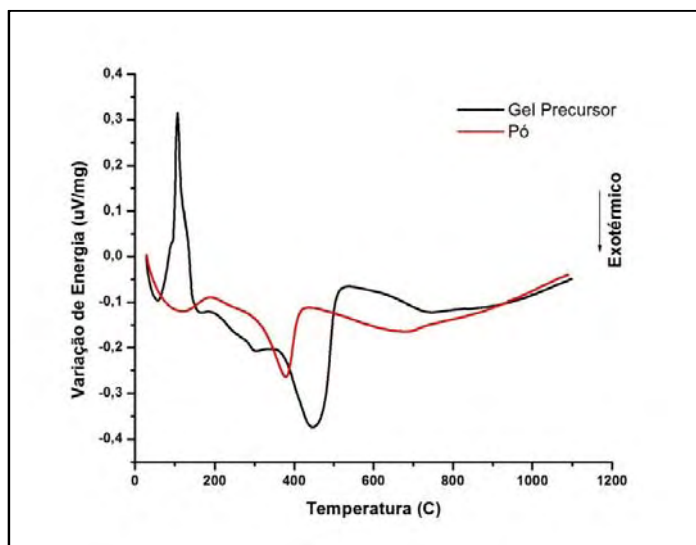


Figura 4.3. Análises térmicas diferenciais para o gel precursor e para o pó de ferrita pré-tratado a 400°C.

Para o caso do pó de ferrita pré-tratada, uma perda de massa mais expressiva é notada entre 340°C e 420°C, como pode ser visto na curva de dTG da Figura 4.2. Mesmo que o pó seja o tratado a 400°C, vale dizer que nesta faixa de temperatura existem ainda orgânicos a serem eliminados na amostra. O pico exotérmico previamente associado à cristalização e formação de fases na análise do gel também pode ser notado na análise da curva DTA do pó. Entretanto, este processo se inicia em uma temperatura inferior (313°C). Neste intervalo, o pó perde somente cerca de 2% de massa, valor semelhante à perda observada para o gel acima de 400°C. Os processos exotérmicos que ocorrem posteriormente a esta faixa de temperatura, atribuídos à transição cristalina no caso do gel, é observado também no pó. Os picos dos processos exotérmicos ocorrem em torno de 680°C e 900°C no caso do pó. As curvas DTA do gel e do pó passam a ter comportamento muito semelhante sem variação de massa em 900°C. Isso indica que as transições de fases que ocorrem a partir dessa temperatura são de caráter termodinâmico.

Com base nas informações obtidas pela técnica de análises térmicas, as temperaturas de 400°C, 700°C, 900°C e 1100°C foram escolhidas para tratamento dos pós de ferritas. Os pós assim obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X visando elucidar os processos que ocorrem em cada intervalo de temperatura a fim de obter a ferrita com estrutura e propriedades desejadas.

4.2. Caracterização Estrutural

As análises dos difratogramas das amostras do grupo número 1 (histórico de tratamentos térmicos: Fluxograma 3.2) possibilitaram analisar o grau de inversão da estrutura do espinélio além de mostrar a presença de fases secundárias em determinadas temperaturas de tratamento. Os difratogramas estão na Figura 4.4 e os dados obtidos das análises por Método de Rietveld destas amostras estão dispostos na Tabela 4.1.

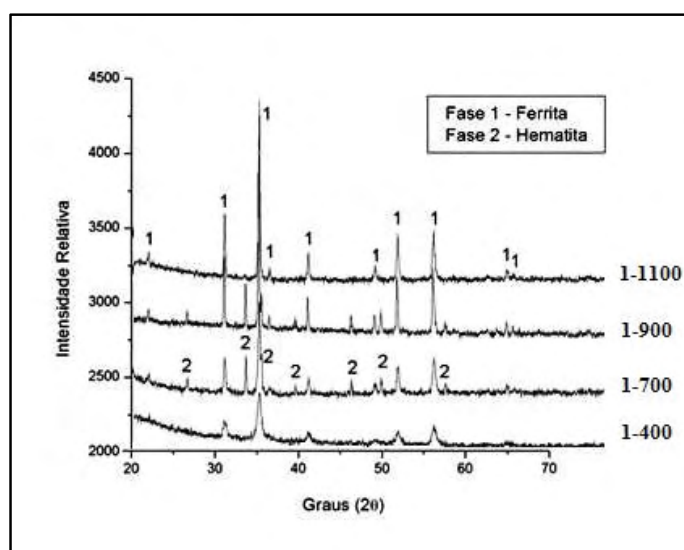


Figura 4.4. Difratogramas referentes às amostras do grupo 01.

Tabela 4.1. Análise quantitativa de fases e parâmetros de cela para amostras de $\text{Mn}_{0.77}\text{Zn}_{0.23}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Temperatura (°C)	%P*	a (Å)	$(1-\delta)^{**}$	x_o	FWHM***	Composição da ferrita
400	100	8,425	0,56	0,2563	0,66	$(\text{Mn}_{0.23}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_{0.56})(\text{Fe}_{1.72}\text{Mn}_{0.28})\text{O}_4$
700	66	8,4369	-	0,2636	0,32	$(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{Fe}_{1.75}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_4$
900	72	8,4458	-	0,2610	0,17	$(\text{Zn}_{0.33}\text{Mn}_{0.67})(\text{Fe}_{1.79}\text{Mn}_{0.21})\text{O}_4$
1100	100	8,4453	0,07	0,2629	0,15	$(\text{Zn}_{0.23}\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.07})(\text{Fe}_{1.86}\text{Mn}_{0.14})\text{O}_4$

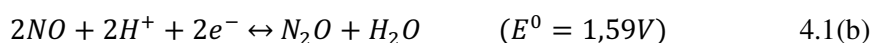
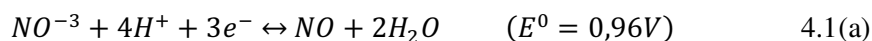
*Percentual de ferrita na amostra

** Grau de inversão referente à fórmula $(\text{Zn}_{0.23}\text{Mn}_{(\delta-0.23)}\text{Fe}_{1-\delta})_{\text{Tetra}}(\text{Fe}_{1+\delta}\text{Mn}_{1-\delta})_{\text{Octa}}\text{O}_4$

*** Largura à meia altura do pico centrado em $35,25^\circ$

Observou-se que a fase ferrita ocorre já a 400°C (amostra 1-400), como pode ser verificado na Figura 6.4. Mas a largura do pico à meia altura, FWHM (*Full Width at Half Maximum*), é grande (FWHM = 0,66) o que mostra que desordem estrutural é elevada. Como na estrutura do espinélio apenas uma parte dos sítios disponíveis são efetivamente ocupados no tetraedro (8 dos 64 disponíveis) e no octaedro (16 dos 32 disponíveis), temperaturas baixas de tratamento levam a uma desordem estrutural, com íons ferrosos ocupando sítios tetraédricos disponíveis, sem uma ocupação correspondente dos sítios octaédricos pelo manganês. Como consequência, além do elevado desordenamento estrutural, verifica-se também um alto grau de inversão [(1-δ)=0,56] na amostra preparada a 400°C. A ferrita encontrada na amostra 1-400 apresentou ainda um reduzido parâmetro de rede, não consistente com o raio iônico do manganês (II) que possui número de coordenação igual a 6. Assim, a existência de manganês (III) no sítio B ou ferro (II) no sítio A deve ser admitida, mas apenas a presença de manganês trivalente encontra sustentação no histórico de preparação da amostra, cuja explicação está no parágrafo que segue.

Como as soluções precursoras são preparadas com sais precursores de nitrato e o meio reacional ainda contém ácido nítrico, utilizados como recurso para manter os íons férricos no seu maior estado de oxidação. No decorrer do processo de síntese, a elevação da temperatura para condensação da solução, provoca a decomposição dos nitratos. Entretanto, até que a concentração da solução não atinja certos níveis, a temperatura não sofre elevação, o que impede a decomposição do nitrato presente na solução. Quando grande quantidade de água tiver sido eliminada, a temperatura se eleva rapidamente, pelo efeito ebulioscópico, e devido à alta concentração da solução permite que o processo de decomposição dos nitratos ocorra. Esta decomposição se dá através da redução do nitrato. A reação de redução do nitrato em meio ácido é mostrada na equação 4.1(a), cujo intermediário NO pode ainda ser reduzido a N₂O, segundo a reação 4.1(b). O escape do gás NO é lento devido à alta viscosidade da resina polimérica formada pela perda de água, de forma que seu aprisionamento na resina e seu elevado potencial oxidante acabam oxidando parte do manganês (II) a manganês (III), que passa a ocupar o sítio B da estrutura, justificando a redução do parâmetro de rede.



Quando a amostra é levada a 700°C (amostra 1-700), devido à elevada desordem estrutural da fase adquirida a 400°C (FWHM de 0,66) e a existência de manganês trivalente no sítio octaédrico da ferrita, ocorre uma desagregação estrutural, levando a formação de 36mol% de fase hematita (Fe_2O_3), de estrutura hexagonal, com os íons férricos parcialmente substituídos por manganês. A transição da estrutura de espinélio invertido para a estrutura hexagonal da hematita e espinélio pode ser responsável pelo comportamento exotérmico que perdura até cerca de 700°C para o caso do pó que pode ser verificado na Figura 4.2. A estrutura ferrita restante apresenta maior ordenamento (FWHM de 0,32) com um aumento no parâmetro de rede, pois deixa de conter no sítio A os pequenos íons ferro (III) com número de coordenação 4 e passa a conter apenas manganês e zinco, com o restante do ferro estruturado como hematita. O difratograma da amostra 1-700 pode ser verificado também na Figura 4.5.

Ao tratar o material a 900°C (amostra 1-900), o mesmo evento (desagregação estrutural) ocorre, mas a hematita apresenta-se mais pura, sem a substituição por manganês, que agora passa a ocupar o sítio A da ferrita com estado de oxidação (II). A quantidade de manganês (III) no sítio octaédrico decresce, pois diminui a necessidade de compensação da deficiência de ferro (III) na estrutura.

Tratando a 700°C, a fase apresenta proporcionalmente mais zinco do que manganês no sítio A, tomando-se como base a composição nominal do material. Mas ao tratar a 900°C, esta proporção se reduz com a inclusão de mais manganês, devido a não inserção deste elemento na hematita, além de conter proporcionalmente mais ferro (II) no sítio B, deslocando o manganês para o sítio A. Ambas as fases exibem aumento na cristalinidade como pode ser observado na Figura 4.4, mas há menor quantidade de hematita devido à maior quantidade de ferro e manganês na estrutura ferrita. O parâmetro de rede aumenta apesar do aumento de íons férricos no sítio B, pois há um aumento proporcionalmente maior de manganês no sítio A em relação ao zinco, e a diferença de raio iônico entre estes é maior que entre manganês e ferro.

Tendo como base as curvas expostas na Figura 4.3 e os resultados obtidos por difratometria de raios X podemos inferir que quando a temperatura se torna suficientemente alta tem-se início a reincorporação da hematita no espinélio com auge em 900°C. No entanto, o aumento da temperatura é também determinante para que a hematita ainda não incorporada se cristalize. Ambos os processos ocorrem concomitantemente, apenas a uma taxa diferente dependendo da temperatura, mostrando que a cristalização não necessita de difusão iônica, ao contrário do que ocorre em reação de estado sólido entre duas fases cristalinas.

Quando o material é levado diretamente a 1100°C (amostra 1-1100), não há desagregação de fase ou ela é revertida para a matriz de ferrita ainda durante o processo de calcinação. A temperatura é suficiente promover difusão iônica, prevalecendo a formação de ferrita e não a cristalização em fases isoladas, verificada pela formação de estrutura monofásica na Figura 4.3. O espinélio se apresenta com baixo grau de inversão e sem evidências da presença de manganês (III) na estrutura, significando que é reduzido a manganês (II) não ocupando o sítio A da estrutura. Baseado na estabilidade do óxido de manganês (III) puro (Mn_2O_3), que decompõe a MnO quando aquecido acima de 1080°C, é de se esperar que em temperaturas em torno de 1100°C o manganês (III) seja reduzido a manganês (II). A informação condiz com o encontrado no refinamento desta amostra, que apresentou uma estrutura contendo somente a forma bivalente de íons manganês no sítio A sem evidências da existência de íons ferrosos no sítio tetraédrico nem manganês (III) no sítio octaédrico. A cristalinidade aumenta muito pouco em relação à amostra tratada a 900°C, como pode ser observado na Figura 4.4, e o parâmetro de rede reduz muito pouco, pois a vinda de íons férrico no sítio A é compensada de certa forma pela ida e redução dos íons manganês (III) para o sítio B.

A segunda amostra (3-700) foi preparada com o intuito de verificar a influência da rota de calcinação na formação da hematita (Fe_2O_3). Essa amostra foi obtida pela calcinação do gel a 700°C por 2h sem passar pelo tratamento prévio a 400°C. Esta também demonstrou a formação da fase secundária concomitantemente à formação da fase de ferrita. Na Figura 4.5 são colocados em um mesmo eixo cartesiano os difratogramas referentes às amostras 1-700 e 3-700. Foi possível concluir que a presença da hematita em amostras tratadas a 700°C é independente da sequência de calcinação. Entretanto, o aumento e estreitamento dos picos referentes à fase de ferrita na análise da amostra 1-700 caracterizam uma maior cristalinidade para a mesma. Esta maior cristalinidade pode ser atribuída ao fato de que o processo de formação dos cristais se dá em temperaturas inferiores quando a amostra é pré-tratada a 400°C como foi visto nas curvas da Figura 4.3.

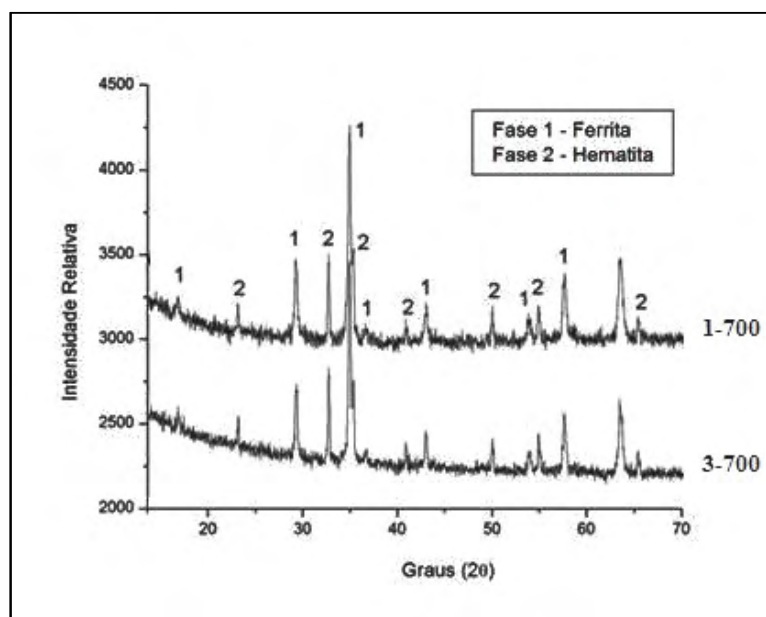


Figura 4.5. Difratomogramas referentes às amostras 1-700 e 3-700 colocados em um mesmo eixo cartesiano.

Mediante o fato de que o aparecimento da fase secundária hematita independe do roteiro de calcinação fez-se necessário verificar a influência do tempo de tratamento na formação desta fase. Com este objetivo foram sintetizadas as amostras do grupo 02. Na Figura 4.6 estão dispostos seus respectivos difratogramas. É possível notar que ambas as amostras (calcinaadas a 400°C por 12h e 24h) não apresentaram a fase secundária tal como ocorreu para a amostra calcinada por apenas 2 horas (amostra 1-400). Deste modo conclui-se que a formação da hematita independe também do tempo de calcinação. É possível notar ainda que o aumento na cristalinidade da amostra calcinada por 12h em relação àquela calcinada por 2 horas é considerável mas a diferença de cristalinidade entre as amostras calcinadas a 12 (2-400-12) e 24 (2-400-24) horas é quase inexistente.

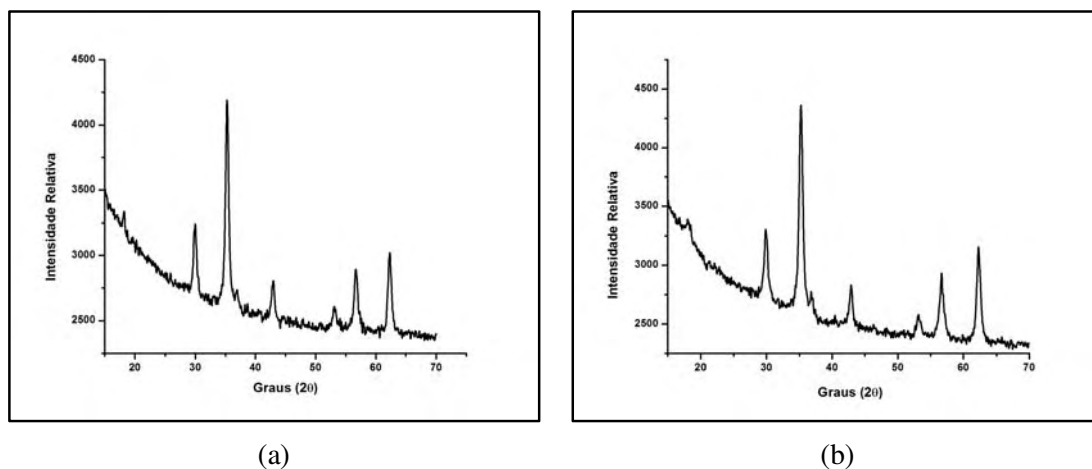


Figura 4.6. Difratomogramas referentes às amostras 2-400-12 (a) e 2-400-24 (b).

As análises das amostras de número 03 possibilitaram uma determinação mais precisa da faixa de temperatura na qual se forma a hematita. Como mostrado na Figura 4.7, os difratogramas destas amostras mostraram que a fase secundária não se forma em temperaturas iguais ou inferiores a 550°C, mas, no entanto esta está presente quando a amostra é tratada a 600°C.

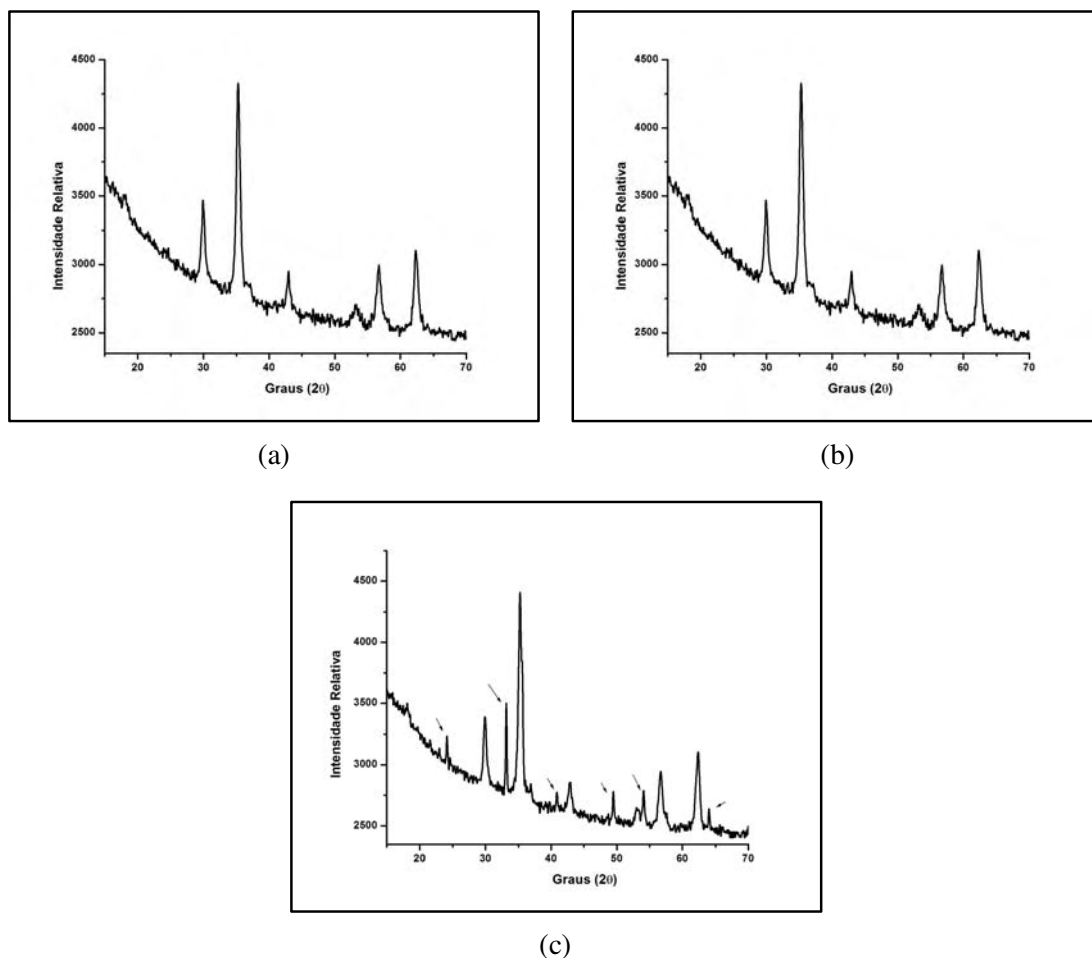


Figura 4.7. Difratomogramas referentes às amostras 3-500 (a), 3-550 (b) e 3-600(c). Nesta última as setas demonstram os picos referentes à fase hematita

Desta forma é possível traçar um gráfico relacionando a intensidade do pico mais intenso referente à hematita, localizado em $33,16^\circ$, e a temperatura de calcinação da amostra. Dados das amostras 1-400, 2-700 e 3-1100 foram incluídos nesse gráfico. A curva é mostrada na Figura 4.8 e mostra claramente a temperatura em que ocorre a segregação da hematita.

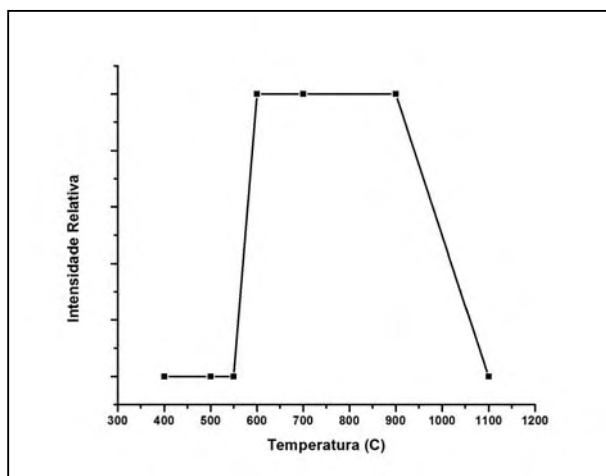


Figura 4.8. Curva demonstrativa da intensidade do pico mais intenso referente à hematita, localizado em $33,16^\circ$, em função da temperatura de calcinação da amostra

A segregação de fases em hematita e ferrita inicia-se em torno de 600°C e durante os passos subseqüentes de calcinação ambas se cristalizam (aumenta a cristalinidade). A reincorporação da hematita é um processo mais lento e ocorre somente quando a temperatura é suficiente para promover a difusão iônica. Os processos de cristalização e reincorporação devem ocorrer concomitantemente, mas com taxas diferentes dependendo da temperatura. A cristalização não requer difusão iônica, ocorrendo assim em temperaturas menores, ao passo que a reação de estado sólido entre duas fases cristalinas com tamanho de partícula crescidas com calcinação desde 600°C requer difusão a grandes distâncias. Assim, os picos dos processos exotérmicos observados nas análises térmicas, a 680°C - 730°C e 900°C , provavelmente se referem os auge dos processos de cristalização e reincorporação da hematita pela ferrita, respectivamente.

4.3. Caracterização textural por adsorção de N_2 à 77K

Observando a isoterma da amostra 1-400 (Figura 4.9 (a)) é possível notar que o perfil é característico de materiais não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos (2,5 a 100nm) ou macroporos (diâmetro superior a 50nm). A histerese verificada se assemelha ao modelo característico de materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. O ponto de inflexão da isoterma observado em $P/P_0=0,989$ corresponde à formação da primeira camada do adsorvente sobre toda a superfície do material

e fornece a área superficial (BET) que foi de $80,5 \text{ m}^2/\text{g}$. O volume total de poros, determinado pelo volume de N_2 adsorvido quando $P/P_0 \approx 1$, foi de $150 \text{ m}^3/\text{g}$ de pó. O diâmetro médio de poro encontrado está em torno de $9,2 \text{ nm}$ (Figura 4.10(a)).

Para a amostra 1-700, a isoterma (Figura 4.9(b)) é novamente aquela característica de materiais não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos com histerese característica de materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. A área superficial (BET) foi de $17,0 \text{ m}^2/\text{g}$. O volume total de poros foi de $67 \text{ m}^3/\text{g}$ de pó. Apresentou uma distribuição bimodal de tamanho de poros distintamente centrados em aproximadamente 5 nm (estreita) e 25 nm (larga) (Figura 4.10(b)).

A amostra 1-900 demonstrou também uma isoterma (figura 4.9(c)) característica de materiais não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos com histerese característica de materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. A área superficial (BET) foi de $3,69 \text{ m}^2/\text{g}$ e o volume total de poros foi de $10 \text{ m}^3/\text{g}$ de pó. O diâmetro médio de poro está em torno de $8,01 \text{ nm}$.

A última amostra analisada (1-1100) apresentou também isotermas (Figura 4.9(d)) características de materiais não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos com histerese típico de materiais com poros regulares com formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas. A área superficial (BET) foi de $0,41 \text{ m}^2/\text{g}$ e o volume total de poros foi de apenas $1,60 \text{ m}^3/\text{g}$ de pó. A análise diferencial do diâmetro do poro mostra uma distribuição bimodal com picos expressivos em torno de 21 nm e 45 nm (Figura 4.10(d)).

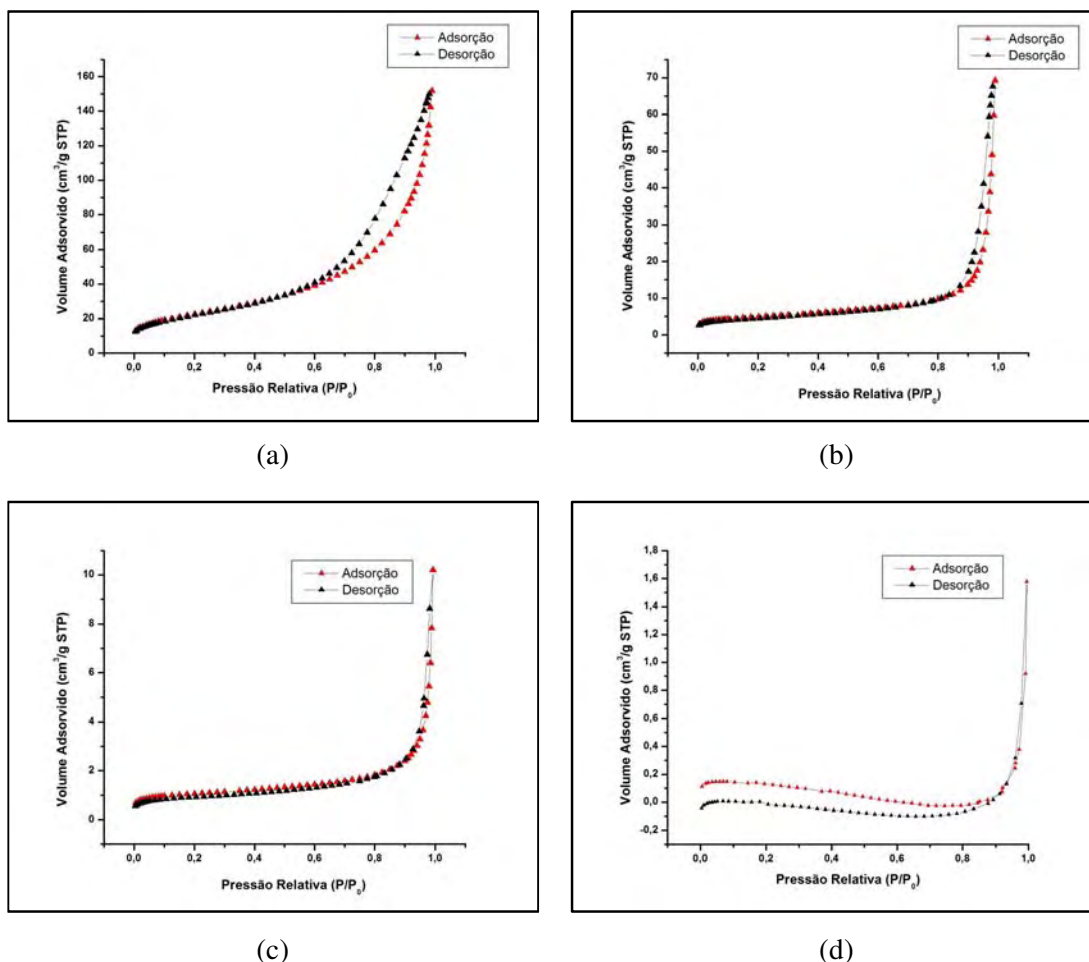


Figura 4.9. Curvas de isoterma das amostras 1-400(a), 1-700(b), 1-900(c) e 1-1100(d).

As distribuições de diâmetros de poros são mostradas na Figura 4.10. Nota-se que para a amostra 1-400 (Figura 4.10(a)) a distribuição é larga, como reflexo do elevado grau de desordenamento descrito nas análises por difratometria de raios X, variando entre 10Å e 184Å quando a curva passa a ter um comportamento assintótico. No entanto, verifica-se um pico em 60Å. Para a amostra 1-700, a distribuição diferencial dos diâmetros dos poros (Figura 4.10(b)) não se dá de forma regular provavelmente como reflexo da presença de hematita na amostra. Um pico agudo é notado em 51Å e um segundo pico é visto em 230Å. A amostra 1-900 mostra uma distribuição de poros estreita centrada em 80Å (Figura 4.10(c)). Finalmente, a análise relativa à amostra 1-1100 (Figura 4.10(d)) mostrou uma distribuição diferencial dos diâmetros dos poros com um pico centrado em 202Å. Um segundo pico, de menor intensidade, aparece centrado em 441Å. É possível notar um estreitamento na distribuição de

poros em relação à amostra 1-400 que pode estar relacionado à diminuição do desordenamento estrutural explicitado na análise por difratometria de raios X.

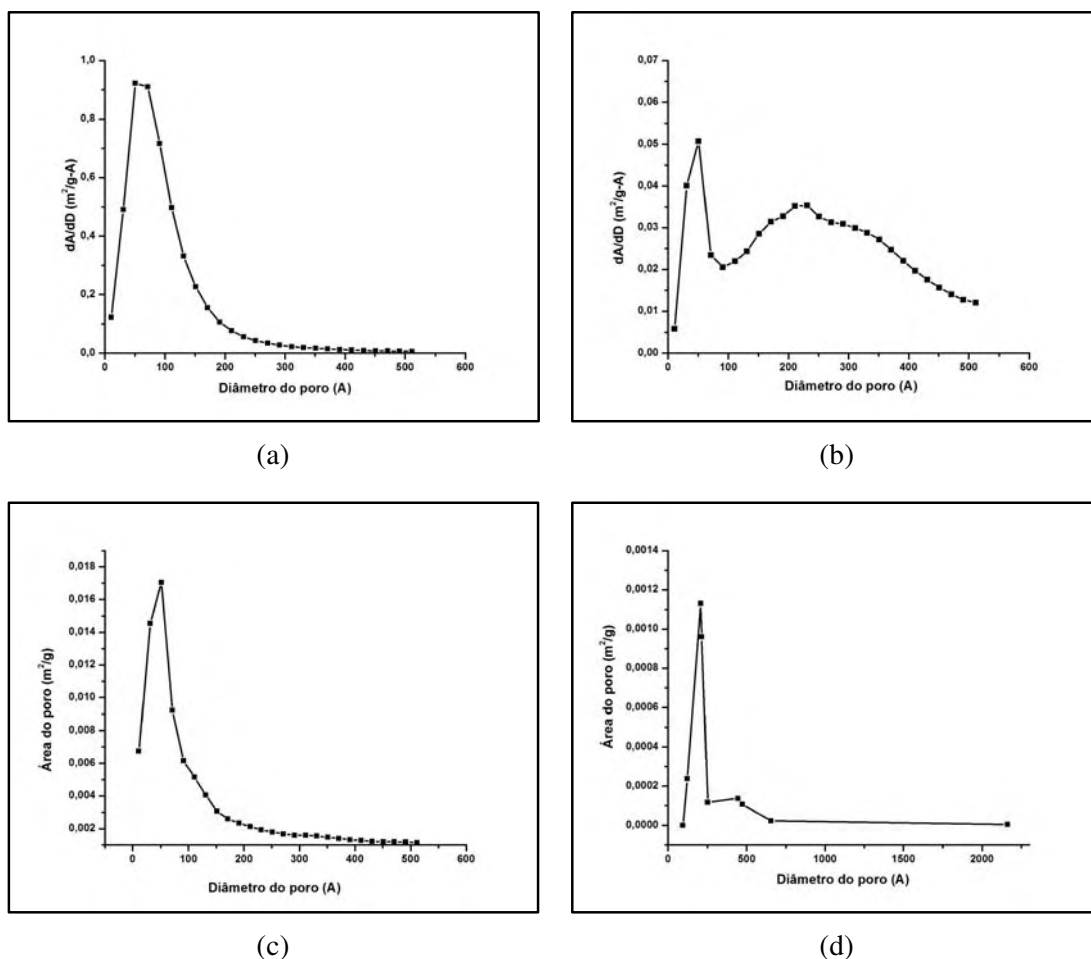


Figura 4.10. Variação diferencial de diâmetros de poros para as amostras 1-400(a), 1-700(b), 1-900(c) e 1-1100(d).

Na Tabela 6.2 estão dispostos os dados referentes às amostras analisadas. É importante notar que para as amostras que apresentaram somente a fase ferrita (amostras 1-400 e 1-1100) o aumento da temperatura de tratamento levou ao aumento do diâmetro médio dos poros e diminuição de porosidade, o que é condizente com a literatura (Su et al, 2005).

Tabela 4.2. Dados obtidos na análise de área superficial e porosidade da amostra 1-400.

Amostra	Área Superficial (S_{BET}) (m^2/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)*
1-400	$80,5 \pm 0,153$	9,32
1-700	$17,0 \pm 0,055$	14,1
1-900	$3,69 \pm 0,032$	8,01
1-1100	$0,41 \pm 0,019$	13,9

*Obtido pelo método BET

4.4. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 4.11 estão dispostas as micrografias obtidas para a amostra 1-400. Observa-se a presença de partículas com tamanho médio estimado em $0,5 \mu\text{m}$. O tamanho destas partículas permite a formação de aglomerados porosos com características moles (constituídos por forças fracas de Van der Waals e de fácil desaglomeração) da ordem de $2,5 \mu\text{m}$ (Diniz et al, 2006).

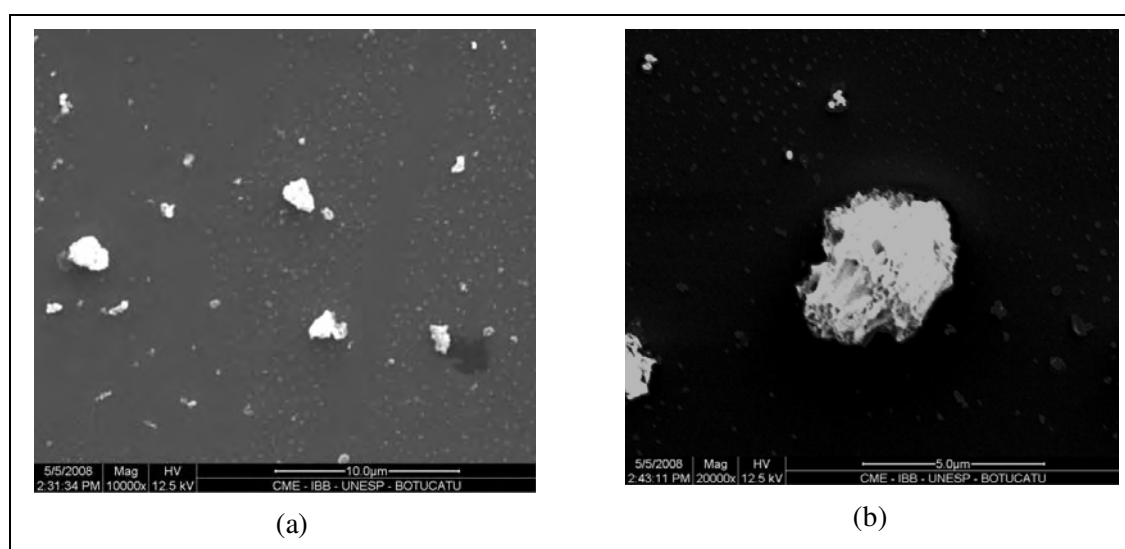


Figura 4.11. Micrografias referentes à amostra 1-400: (a) partículas e aglomerados (magnificação de 10.000X) e (b) aglomerado poroso (20.000X.)

As micrografias referentes à amostra 1-700 (Figura 4.12) fazem notar um material menos fino em comparação à amostra 1-400. Os aglomerados passam a ser maiores, na ordem de 5 μm , e com maior densidade sendo possível também notar um aumento da cristalinidade, acompanhada porém, de uma grande diversidade de formas.

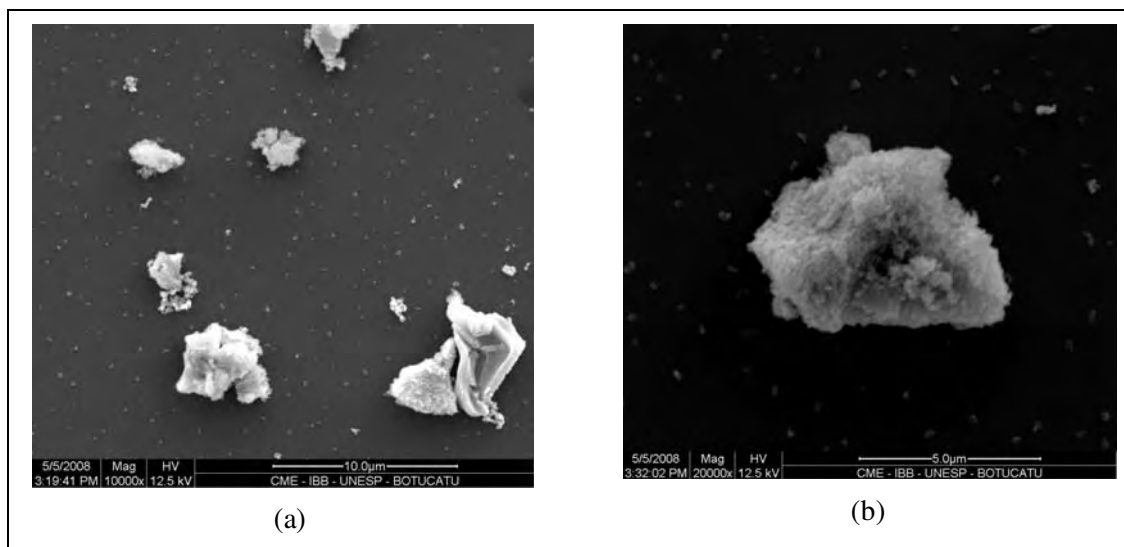


Figura 4.12. Micrografias referentes à amostra 1-700: (a) partículas e aglomerados com aumento de cristalinidade (magnificação de 10.000X) e (b) aglomerado poroso (20.000X.)

Através da análise por microscopia eletrônica foi possível notar que a amostra 1-900 apresentou um aumento ainda maior na cristalinidade em comparação à amostra 1-700 em decorrência da maior temperatura de calcinação. Existe pouca uniformidade dos cristais cujos tamanhos variam de 5 μm a 20 μm como pode ser visto na Figura 4.13.

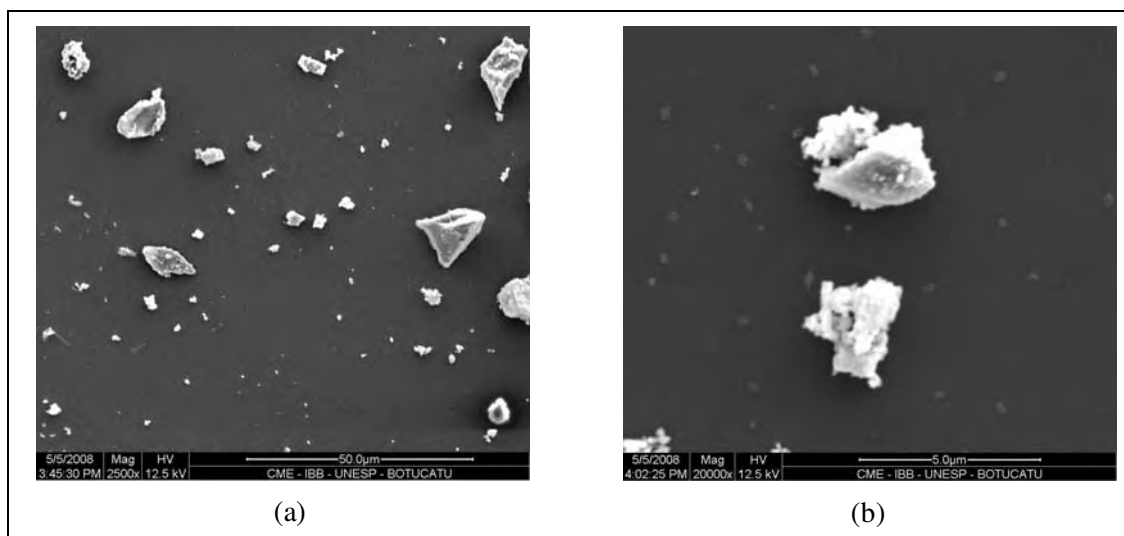


Figura 4.13. Micrografias referentes à amostra 1-900: (a) partículas cristalinidade elevada (magnificação de 2.500X) e (b) cristais com pouca uniformidade (20.000X.)

Quando o material é calcinado a 1100°C tal como a amostra 1-1100, as micrografias passam a demonstrar elevada cristalinidade. É notável um aumento no tamanho de poros em relação à amostra 1-400 e uma diminuição drástica de porosidade em decorrência da maior temperatura de calcinação. Em algumas regiões pode-se notar o início do processo de sinterização das partículas. As micrografias referentes à amostra 1-1100 são expostas na Figura 4.14.

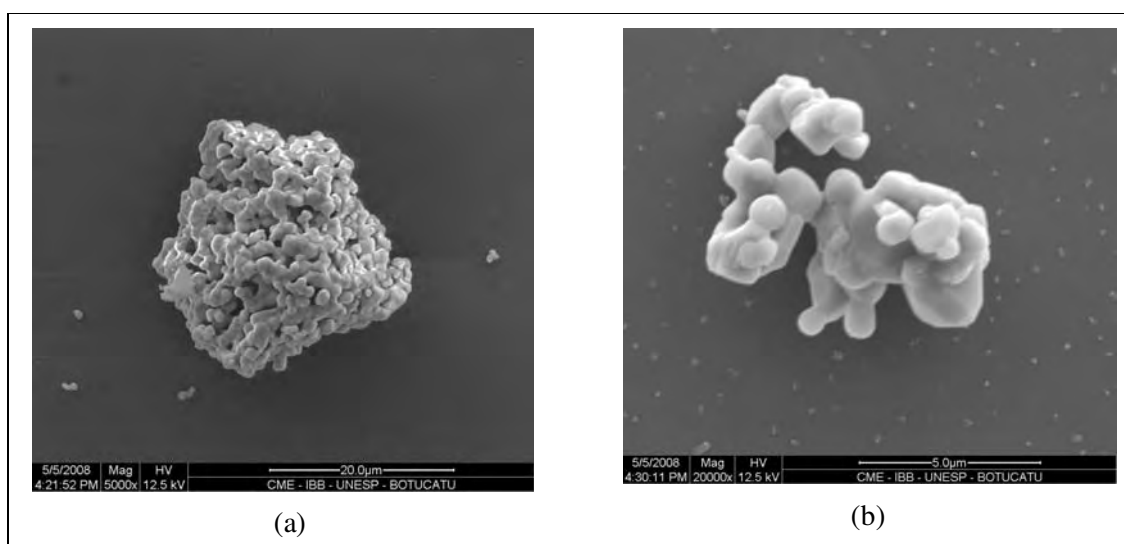


Figura 4.14. Micrografias referentes à amostra 1-1100: (a) aglomerado de cristais de ferrita com porosidade notável (magnificação de 5.000X) e (b) mostrando cristais início do processo de sinterização (20.000X.)

4.5. Análises das propriedades magnéticas

Análise com permeâmetro magnético

Na Figura 4.15 estão dispostas as curvas de Indução de ($\vec{B}$) em função do campo aplicado ($\vec{H}$) para cada amostra do grupo 01. Nota-se que a amostra 1-1100 possui o maior valor de indução para todos os campos aplicados, significando assim que este material tem maior permeabilidade magnética. Vários fatores podem ser citados como justificativas para tal resultado. Sua elevada cristalinidade, maior tamanho de grão e porosidade, caracterizado pela sua reduzida área superficial e volume de poro, são fatores preponderantes no processo de magnetização da amostra, pois facilitam a movimentação das paredes dos domínios magnéticos que contribui para sua alta indução. Nesta amostra, a estrutura de espinélio encontra-se com reduzido grau de inversão, fazendo com que o momento magnético resultante entre os sítios A e B paralelo ao campo aplicado seja maior.

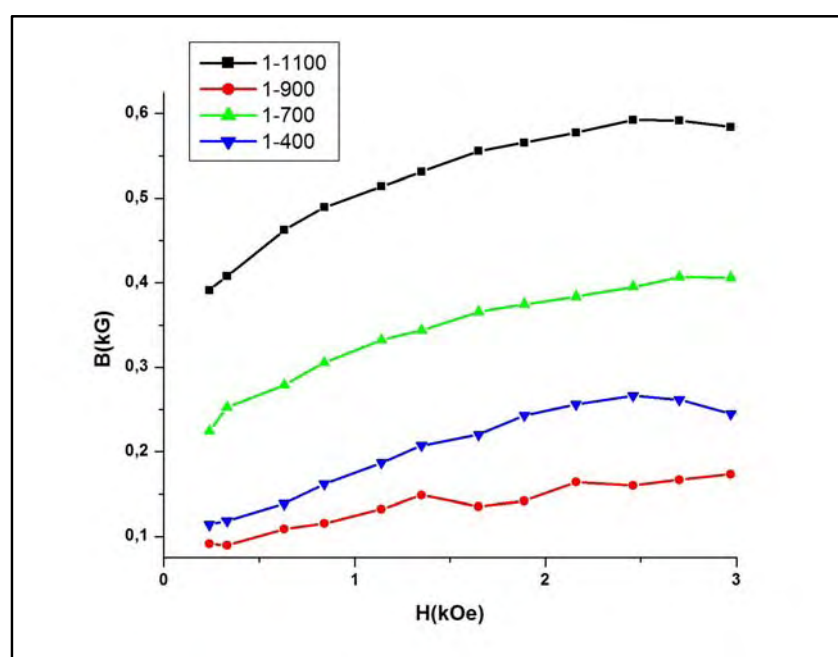


Figura 4.15. Curvas de Indução (B) em função do campo aplicado (H), medidos a 25°C, para cada amostra do grupo 01.

A amostra 1-700 apresentou valores inferiores de permeabilidade magnética para os campos aplicados em relação à amostra 1-1100. A presença de uma fase secundária

paramagnética (hematita) e composição da ferrita alterada devido à segregação da hematita reduzem a permeabilidade e a susceptibilidade magnética da amostra. A amostra tratada a 700°C apresenta também grãos com tamanho inferior àquela calcinada a 1100°C bem como menor cristalinidade e maior porosidade, prejudicando o processo de magnetização dos domínios.

Na Figura 4.16 é mostrada a curva de histerese para a amostra 1-700 na qual existe uma grande irregularidade, especialmente nas regiões de saturação do material. Este comportamento pode estar ligado à grande diversidade de estruturas, conforme encontradas na análise dos resultados de difratometria de raios X (36 mol % de hematita com os íons férricos parcialmente substituídos por manganês). A saturação magnética ocorre em campos aplicados diferentes para cada fase presente. Como consequência, a amostra 1-700, mesmo com baixa coercividade (0,046 kOe), apresenta elevada perda magnética.

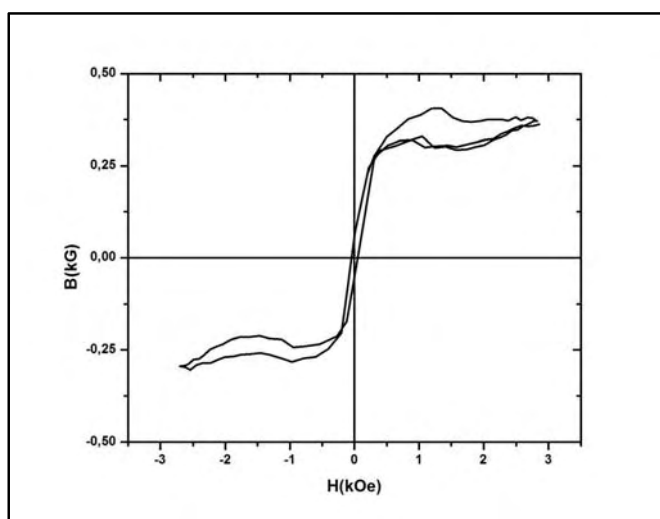


Figura 4.16. Curva de histerese referente à amostra 1-700

A amostra 1-400 apresentou o terceiro maior valor de indução na faixa de campo aplicado de 3 kOe a -3 kOe. O reduzido tamanho de suas partículas prejudica o mecanismo de magnetização da amostra. Embora o espinélio seja a única estrutura encontrada na amostra, esta apresenta elevado grau de inversão (0,56) acarretando na presença de íons antiferromagnéticos Mn(III) no sítio B (sítio ferromagnético) do cristal reduzindo sua magnetização líquida. Foi obtida a curva de histerese para esta amostra (ver Figura 4.17) na qual pode-se notar uma coercividade muito reduzida (0,0084 kOe) condizente com o tamanho dos grãos observados na micrografia, exposta na Figura 4.11.

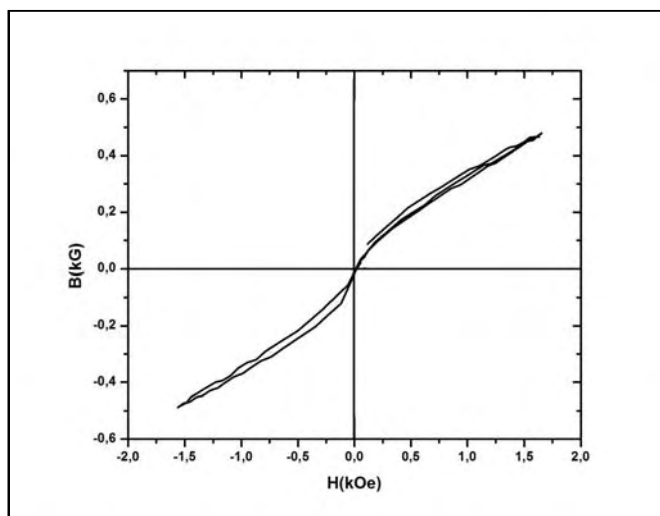


Figura 4.17. Curva de histerese referente à amostra 1-400

A amostra 1-900 apresentou a menor indução dentre todas as amostras analisadas. Tendo em vista o fato de que a cristalinidade da ferrita presente nesta amostra é semelhante ao da amostra 1-1100, como pôde ser verificado na Figura 4.4, era de se esperar maiores valores de permeabilidade magnética do que os encontrados para amostras 1-400 e 1-700. Ao contrário do que ocorre na amostra 1-700, a hematita segregada na amostra 1-900 apresenta-se mais pura, sem a substituição por manganês, que passa a ocupar o sítio A do espinélio, reduzindo a proporção de zinco na ferrita. De acordo com a literatura (Linhares e Landgraf, 2004), isso reduz a permeabilidade da amostra em temperatura ambiente.

Na Figura 4.18 estão dispostas as curvas de indução em função do campo magnético aplicado para a amostra comercial e a amostra 1-1100 cuja permeabilidade magnética foi a maior dentre as amostras do grupo 01. A elevada resposta mostrada pela amostra comercial é explicada pelo elevado tamanho dos grãos (cerca de cem vezes maior que na amostra 1-1100). Tratamentos térmicos ou adição de dopantes podem ser utilizados com o objetivo de aumentar o tamanho dos grãos e assim a permeabilidade magnética de 1-1100 dependendo da aplicação para a qual o material será destinado.

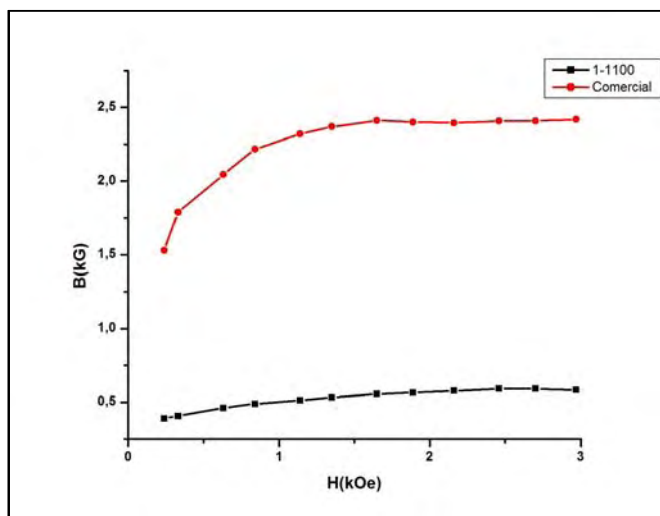


Figura 4.18. Curvas de indução em função do campo magnético aplicado para a amostra obtida comercialmente e a amostra 1-1100.

Seguem na Tabela 4.3 as permeabilidades magnéticas iniciais de cada amostra analisada. A permeabilidade inicial mostra a inclinação da curva de $\vec{B}$ em função de $\vec{H}$ em $\vec{H}=0$. Deste fator pode-se inferir o quão susceptível é a amostra para campos de baixa magnitude.

Tabela 4.3. Permeabilidades magnéticas iniciais de cada amostra analisada

Amostra	Permeabilidade inicial
Comercial	6,50
1-1100	1,66
1-900	0,395
1-700	0,950
1-400	0,486

Análise com magnetometria SQUID

Foram submetidas às análises por magnetometria SQUID as amostras do grupo 01, preparadas de acordo com o procedimento do Fluxograma 3.2. Foram traçadas curvas de Magnetização ($\vec{M}$) em função do campo aplicado ($\vec{H}$) obtidas a temperatura de 10K e curvas

termomagnéticas (magnetização em função da temperatura) sob um campo DC de 100 Oe para as amostras 1-700 e 1-900.

Na Figura 4.19 estão dispostas as curvas de Magnetização ($\vec{M}$) em função do campo aplicado ($\vec{H}$) para cada uma das amostras. A maior susceptibilidade inicial registrada foi aquela referente à amostra 1-1100. Entretanto, quando o campo magnético aplicado atinge um valor próximo de 600Oe a amostra 1-900 passa a apresentar a maior magnetização, diferentemente do que fora apresentado na sessão anterior por medidas à temperatura ambiente mediante um permeâmetro magnético. Este comportamento da amostra calcinada a 900°C pode ser elucidado quando se observa a Figura 4.20 onde estão presentes as análises termomagnéticas das amostras 1-900 e 1-700. Nota-se que, enquanto o pó tratado a 700°C aumenta praticamente de forma linear em 35,10% sua magnetização entre 10K e 300K, o pó tratado a 900°C apresenta um platô de elevada susceptibilidade entre 70K e 200K quando ocorre uma perda brusca de 90,73% de sua magnetização. Ainda com base na Figura 4.20 pode-se inferir que a temperatura crítica para a amostra 1-900 é de aproximadamente 200K, ao passo que para a amostra 1-700 este valor é superior a 300K.

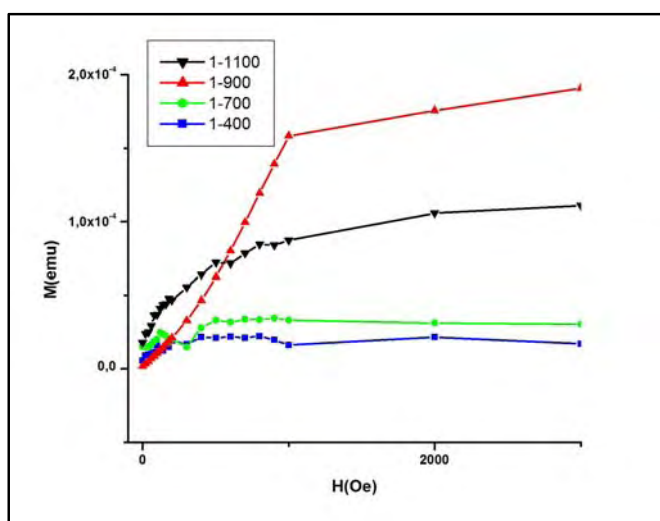


Figura 4.19. Curvas de Magnetização (M) em função do campo aplicado (H) para cada amostra do grupo 01

O aumento da magnetização de 1-700 com a temperatura mostra uma predominância da magnetização do sítio A na magnetização global da estrutura como pode ser verificado na Figura 2.3. Este comportamento pode ser uma decorrência da presença dos íons antiferromagnéticos de manganês no sítio B do espinélio. Quando estes íons passam a ocupar

o sítio A, como na amostra 1-900, o pó mostra predominância da magnetização do sítio B sobre a magnetização global.

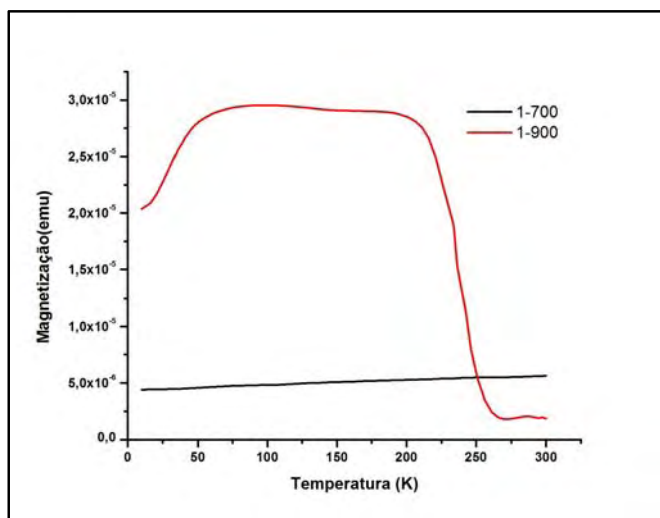


Figura 4.20. Análises termomagnéticas das amostras 1-900 e 1-700 para um campo DC de 100 Oe.

Utilizando a equação 2.6 e os dados da análise termomagnética para a amostra 1-700 é possível comparar os resultados obtidos por dois equipamentos utilizados nas análises magnéticas: permeâmetro magnético e magnetômetro SQUID. Para um campo de 100Oe, a 300K, a amostra apresentou magnetização igual a 5,97emu. O valor calculado através da equação 2.6 para a indução é $B_c = 0,175$ kG. O valor medido pelo permeâmetro magnético foi de $B_p = 0,183$ kG, indicando a boa confiabilidade das medidas (diferença de apenas 4,37 %).

Da Figura 4.19 é possível ainda inferir que para baixas temperaturas a amostra 1-400 apresenta susceptibilidade magnética muito reduzida. A amostra 1-1100 se mostra com uma resposta magnética considerável, com susceptibilidade superior à encontrada na análise a 300 K com permeâmetro magnético.

Na Figura 4.21 estão dispostas as curvas de histerese obtidas para cada amostra do grupo 01 sob temperatura de 10 K. Na curva exposta na Figura 6.41(a), referente à amostra 1-400, nota-se a baixa susceptibilidade do pó levando a uma baixa magnetização de saturação ($2,66 \cdot 10^{-5}$ emu). A pequena área no interior da curva de histerese é um reflexo da pequena coercividade, igual a 140,91 Oe, mostrando que o material apresenta baixa perda magnética.

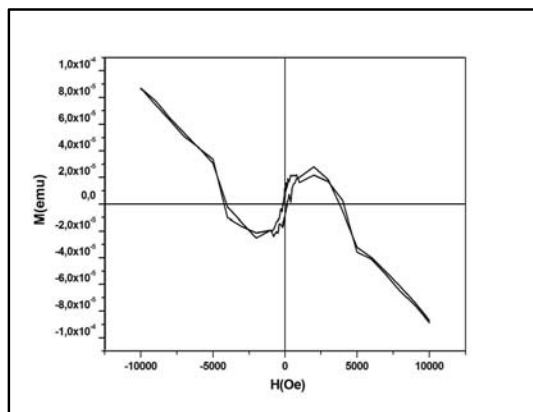
A amostra 1-700 cuja curva de histerese é mostrada na Figura 4.21(b) mostra uma maior perda magnética em relação à amostra 1-400 e uma magnetização de saturação pouco

superior, com valor igual a $3,39 \cdot 10^{-5} \text{emu}$. É possível notar mais uma vez a grande irregularidade na curva, especialmente nas regiões de saturação do material tal como ocorreu na análise em temperatura ambiente com permeâmetro magnético.

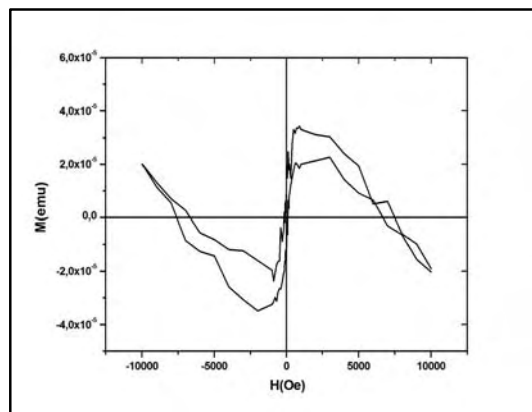
Na Figura 4.21(c) é mostrada a curva de histerese para a amostra 1-900. Pode ser notada com maior clareza a elevada magnetização, discutida na Figura 4.19. É notável nesta amostra uma maior perda magnética explicitada pelo aumento da coercividade, que nesta amostra tem valor 335Oe. A elevada perda magnética na região de saturação do material vista na amostra 1-700 não é mais notada e a grande inclinação do laço de histerese em relação ao eixo H é característica de um material com elevada susceptibilidade magnética.

A Figura 4.21(d), referente à histerese da amostra 1-1100, mostra que a hematita conferiu à amostra 1-900 uma maior perda magnética caracterizada por uma maior área no interior do laço de histerese. Entretanto, a amostra tratada a 1100°C mostrou uma menor inclinação em relação ao eixo H, mostrando assim uma menor susceptibilidade magnética já notada anteriormente com base na Figura 4.19.

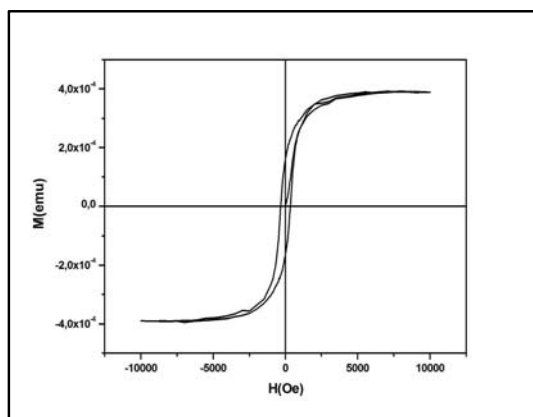
Notou-se, portanto que a amostra 1-900 mostrou a maior variação entre os resultados obtidos com as diferentes técnicas de análise. Este fato ocorreu em virtude da baixa temperatura de transição do pó acarretando em reduzida susceptibilidade em temperatura ambiente e alta magnetização em baixa temperatura (10K).



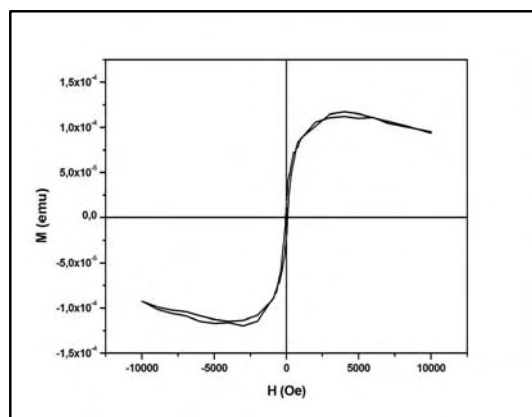
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.21. Curvas de histerese obtidas para as amostras 1-400(a), 1-700(b), 1-900(c) e 1-1100(d) sob temperatura de 10 K e campos magnéticos DC.

5. Conclusões

Este trabalho teve por objetivo otimizar o processo de obtenção de partículas de ferrita de manganês e zinco, de fórmula $Mn_{(1-x)}Zn_xFe_2O_4$ onde $x=0,23$, preparando-as pelo método de precursor polimérico. Foi possível concluir que:

- A fase de ferrita se forma, sem fases secundárias, a 400 °C, porém com a estrutura espinélio com alto grau de inversão. A partir de 600 °C uma fase secundária característica da hematita (Fe_2O_3) surge provavelmente em decorrência de uma transição de fases entre o espinélio invertido e a estrutura normal e permanece no pó até que este seja tratado a 1100 °C.
- A presença da hematita na amostra independe do roteiro de calcinação bem como do tempo de duração deste processo, dependendo apenas da temperatura na qual ele é calcinado.
- O aumento da temperatura de calcinação leva à formação de um material com elevada cristalinidade e reduzida área superficial. Porém, nas amostras sem hematita, ocorre um aumento no tamanho médio dos poros. Foi possível notar que a entre 900°C e 1100 °C a sinterização da amostra é intensificada com a formação de pescoços característicos deste processo.
- O pó calcinado a 700 °C apresentou uma grande variedade de partículas quanto a composição. Esta baixa uniformidade reflete no comportamento magnético da amostra conferindo-lhe uma magnetização de saturação irregular independentemente da temperatura de medida.
- À temperatura ambiente, a hematita com os íons férricos parcialmente substituídos por manganês confere um menor prejuízo à magnetização líquida da amostra. Este resultado se inverte com a diminuição brusca da temperatura, de modo que a hematita pura passa a contribuir para uma maior magnetização. Entretanto contribui também para que o pó apresente uma maior perda magnética.
- A presença da hematita com menor impureza na amostra acarreta em queda excessiva de sua temperatura de transição.
- O método dos precursores poliméricos é vantajoso para a produção de ferritas de variadas dimensões. A análise magnética da amostra calcinada a 1100 °C mostra que tratamentos térmicos subsequentes para crescimento dos grãos pode dar origem a uma ferrita de elevada qualidade do ponto de vista magnético para aplicações que exijam

partículas com maiores dimensões tal como na BAC. Para aplicações que exijam partículas reduzidas, tal como a RMN, o método se mostra também promissor. Os menores grãos de ferrita foram obtidos com calcinação a 400 °C e com magnetização de saturação superior à ferritas já produzidas objetivando a mesma aplicação (Shultz et al, 2007). Porém, tendo como base a análise térmica diferencial sabe-se que o espinélio pode ser obtido com calcinação em temperaturas inferiores (~370 °C) gerando partículas ainda menores de modo a atender os requisitos da RMN.

6. Sugestões para trabalhos futuros

Tendo como base os resultados e as conclusões obtidas neste trabalho, cita-se algumas sugestões para a continuidade ao projeto:

- É pertinente que seja realizada a síntese do material a uma temperatura de calcinação inferior a 400°C, buscando desta forma a obtenção de um pó com grãos de tamanhos reduzidos em relação à todas as amostras sintetizadas neste trabalho;
- A amostra calcinada a 1100°C pode ser submetida a tratamento térmico visando o crescimento das partículas e seja feita uma comparação mais precisa entre este material e a amostra comercial analisada;
- A variação da proporção entre os elementos manganês, zinco e ferro e sua influência nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas nas ferritas é importante;
- Análises de propriedades magnéticas em campos alternados (AC) são de extrema importância tendo em vista o fato de que as técnicas de diagnóstico que fazem uso das ferritas trabalham com campos magnéticos alternados. A avaliação mais precisa da aplicabilidade dos materiais aqui sintetizados pode ser feita;
- A criação de projetos integrando a física médica, ciências de materiais e a medicina seria interessante no sentido de se desenvolver técnicas de terapia e diagnóstico tais como a hipertermia magnética, *drug delivery* e a própria biosusceptometria de corrente alternada (BAC).

7. Referências Bibliográficas

ABRAÇADO, L. G. **Caracterização de material magnético em formigas *Solenopsis interrupta*: magnetometria SQUID e Ressonância Ferromagnética**. 2006. 174f. Dissertação (Doutorado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro.

APPLIED ALLOY CHEMISTRY GROUP, UNIVERSITY OF BIRMINGHAM. **Magnetic Materials**. Disponível em: <http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/type.htm>. Acesso em 03 mar. 2008.

BOOTH, J. G.; CRANGLE, J. **Magnetic Properties of Mixed Ferrites - Behaviour near the Curie Point**. Roc. Phys. Soc., v. 79, p. 1271-1277. 1962.

BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. Kluwer Academic Publishers, 2004. 182P.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *J. Am. Chem. Soc.* 60 p.309. 1938.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 5 ed. John Wiley & Sons, 2000. 589p.

CARPENTER, E. E. **Magnetic nanoparticles for potential cancer treatment**. 2005. Disponível em: <<http://www.physorg.com/news6097.html>> Acesso em: 31 mar. 2008.

CHAVES, A.; SHELLARD, R. C. **Física para o Brasil: pensando o futuro** – São Paulo : Sociedade Brasileira de Física, 2005. 248p.

CORÁ, L. A.; ROMEIRO F. G., STELZER M., AMÉRICO M. F., OLIVEIRA, R. B. BAFFA, O., MIRANDA, J. R. A. **AC biosusceptometry in the study of drug delivery**. *Advanced Drug Delivery Reviews* v.57 p.1223 – 1241, 2005.

DIAS, J. C; SILVA, F.S; REZENDE, M. C. **Absorvedores de radiação eletromagnética aplicados no setor aeronáutico**. *Revista de ciência e tecnologia* v.15 – p 33-42, 2000.

DINIZ, A. P. A., KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L., CORNEJO, D. R., BARROS, B.S., COSTA, A. C. F. M. **Ferrita Mn-Zn: Avaliação das características morfológicas e propriedades magnéticas**. Em: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

GAMA, A. M.; LANFGRAF, F. J. G.; RODRIGUES, D.; JANASI, S. R.; GOUVEA D. **Efeito das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn**. Em: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 57., 2002, São Paulo, SP, 2002.

GOLDMAN, A. **Modern ferrite technology**. 2 ed. Springer, 2006. 438p.

Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; “*Adsorption, Surface and Porosity*”, 2^a Edition, Academic Press, London, **1982**.

JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards/International Center for Diffraction Data-ICDD, Powder Diffraction File, Pennsylvania: JCPDS/ICDD, 2003

KARABULUT, N., ELMAS, N. **Contrast agents used in MR imaging of the liver.** *Diag. Interv. Radiol.* v.12, p.22-30, 2006

KAZEMI, S., FANTOZZI, G. **Mechanical spectroscopy of Mn–Zn ferrite.** *Materials Science and Engineering.* v. 442, p. 496–499, 2006.

KNOWLES, J. E. **The effect of surface grinding upon the permeability of manganese-zinc ferrites.** *J. Phys. D: Appl. Phys.,* v. 3, p. 1346-1351 , 1970.

LEACH, M. O. **Application of magnetic resonance imaging to angiogenesis in breast câncer.** *Breast Cancer Res,* v.3, p.22–27, 2001.

LEE, Y. K.; LEE, S. B.; KIM, Y. U.; KIM, K. N.; CHOI, S.; LEE, K.; SHIM, I.; KIM, C. **Effect of ferrite thermoseeds on destruction of carcinoma cells under alternating magnetic field.** *J. Materials Science,* v. 38, p. 4221-4233, 2003.

LFF Laboratório de Filmes Finos. **Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia.** Disponível em: <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em 07 jun. 2008.

LINHARES, F. J. G.; LANDGRAF, S. R. **MEDIDA DE PERDAS MAGNÉTICAS EM FERRITAS DE MANGANES ZINCO.** Em: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre, RS, 2004.

MILLER, J. S.; DRILLON, M. **Magnetism: Molecules to Materials III.** 1.ed. Federal Republic of Germany: Wiley, 2002. 384p.

MORAES, R., CORÁ, L. A., AMÉRICO, M. F, OLIVEIRA, R. B., BAFFA, O., MIRANDA, J. R. A. **Measurement of gastric contraction activity in dogs by means of AC biosusceptometry.** *Physiol. Meas.* v.24 p.337-345, 2003.

O'HANDLEY, R.C. **Modern Magnetic Materials – Principles and applications.** New York: Jonh Wiley & Sons, 2000. 740p

PAIVA-SANTOS, C.O.; GOUVEIA, H.; LAS, W.C.; VARELA, J.A. **18° Eur. Crystall. Meeting.** B5-P31, p. 269, 1998.

PAIVA-SANTOS, C.O.; ZAGHETE, M. A.; CARVALHO, J. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. **Anais 39° Cong. Bras. Ceram.** 1, pp. 923-28, 1995.

PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. **Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.** *J. Phys. D: Appl. Phys.* v.36 p.167–181, 2003.

PECHINI, M. P. . **U.S. Patent # 3.330.697,** July 11, 1967.

PRADHAN, P.; GIRI, J.; BANERJEE, R.; BELLARE, J.; BAHADUR, D. **Preparation and characterization of manganese ferrite-based magnetic liposomes for hyperthermia treatment of cancer.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* v.311, p. 208–215, 2007.

RICE, R. W. **Ceramic Fabrication Technology.** Marcel Dekker, Inc, 2003. 362p.

RIETVELD, H.M. **J. Appl. Cryst.** 10, pp. 65-71, 1969.

SHULTZ, M. D.; CALVIN, S.; FATOUROS, P. P.; MORRISON, S. A.; CARPENTER, E. E. **Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v.311, pp 464–468, 2007.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J, **Principles of Instrumental Analysis** 4. ed. New York: Saunders College Publishing, 1992.

SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. **Cerâmica Magnética – Ferrites e Ferrimagnetismo**, 2003

SU, H.; ZHANG, H.; TANG, X., WIE, X. **Effects of Calcining and Sintering Parameters on the Magnetic Properties of High-Permeability MnZn Ferrites**. IEEE Transactions on magnetics, v. 41, n. 11, 2005.

TIPPLER, P. A. **Física, Volume 3 – Eletricidade e magnetismo**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 1991. 340p.

VOGEL, A. **Química Analítica Cuantitativa Teoria y Práctica**, Ed.Kapelusz Moreno 372-Buenos Aires, 1960.

WEISSLEDER, R.; ELIZONDO, G.; STARK, D. D.; HAHN, P. F.; MARFIL, J.; GONZALEZ, J. F.; SAINI, S.; TODD, L. E.; FERRUCC, J. T. **The diagnosis of splenic lymphoma by MRI**. AJR v. **152**, p.175-180, jan 1989.

WENDHAUSEN P. A. P. **Apostila de análises térmicas**, 2003.

WOLF, G. L. **Current status of mri imaging contrast agents**. Radiology v.172, p.709-710, 1989.

YASUDA, M. T. **Processamento e caracterização de hexaferritas de bário dopadas com cobalto e titânio**. 2008. 222f. Dissertação (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

YOUNG, H. D. **University Physics**. 8 ed., Addison-Wesley, 1992.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.; PAIVA-SANTOS, C.O. **J. Appl. Cryst.** 28, pp. 366-67, 1995.

YOUNG, R. A.; DESAI, P. **Archiwum Nauki o Materialach** -1989. pp71-90.

ZHANG, Z. J.; WANG, Z. L.; CHAKOUMAKOS, B. C.; YIN, J. S. **Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn-Fe Ferrite Nanocrystals**. *J. Am. Chem. Soc.*, v.120,p. 1800-1804, 1998

ZINIDARSIC, A.; DROFENIC, M. **Soft magnetic ferrite materials**. Institut Jozef Stefan An, Jamova 39, Ljubljana, Slovenia, 2000.

8. Anexo

Procedimentos de padronizações das soluções de metais utilizadas

Procedimento de padronização da solução de Nitrato de Manganês

Três Alíquotas de 10 mL de soluções estoque de nitrato de manganês de concentração aproximadamente $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e de 50 mL de água destilada foram transferidas quantitativamente para 3 Erlenmeyers de 250 mL utilizando-se pipeta volumétrica e proveta respectivamente. Em seguida foram adicionados 5mL de cloridrato de hidroxilamina a 5% m/v, 8 mL de tampão amônio/amônia pH = 10 e duas gotas de indicador eriocromo-T. As soluções foram tituladas com solução padrão de Na_2EDTA de concentração $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ até a viragem da cor de vermelho para azul.

Procedimento de padronização da solução de Nitrato de Zinco

Três Alíquotas de 10 mL de solução estoque de nitrato de zinco de concentração aproximadamente $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e de 50 mL de água destilada foram transferidas quantitativamente para 3 Erlenmeyers de 250 mL utilizando-se pipeta volumétrica e proveta respectivamente. Em seguida foram adicionados 5mL de solução 10 % m/v de urotropina para tamponar o meio em pH= 5,50 e duas gotas de indicador alaranjado de xilenol. As soluções foram tituladas com solução padrão de Na_2EDTA de concentração $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ até a viragem da cor de roxo para amarelo.

Procedimento de padronização da solução de Nitrato Férrico

Três Alíquotas de 10 mL de soluções estoque de nitrato férrico de concentração aproximadamente $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e de 50 mL de água destilada foram transferidas quantitativamente para 3 Erlenmeyers de 250 mL utilizando-se pipeta volumétrica e proveta respectivamente. Em seguida, em cada Erlenmeyer, foi adicionado 40 mL de solução padrão de Na_2EDTA de concentração $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$, aproximadamente 2 mL de NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ para que o pH do meio ficasse próximo de 5,00, 5,50 mL de urotropina 10% m/v para tamponar o meio em pH=5,50 e duas gotas de indicador alaranjado de xilenol. As soluções foram tituladas com solução padrão de zinco até a viragem da cor da de amarelo para roxo.

Cálculo da concentrações reais das soluções de Ferro, Manganês e Zinco

Com os volumes médios da solução Na₂EDTA obtidos nas titulações foram feitos os cálculos da concentração real das soluções de manganês e zinco utilizando a equação:

$$(C_{\text{EDTA}}) \cdot (V_{\text{EDTA}}) = (C_{\text{Mn}}) \cdot (V_{\text{Mn}})$$

$$(C_{\text{EDTA}}) \cdot (V_{\text{EDTA}}) = (C_{\text{Zn}}) \cdot (V_{\text{Zn}})$$

Aonde C é a concentração em mol L⁻¹ e V o volume em mL de cada solução. As concentrações obtidas para as soluções dos íons Mn(II) e Zn(II) foram de 0,924 mol L⁻¹, 1,224 mol L⁻¹, respectivamente.

Os cálculos para a concentração real da solução de cloreto férrico foram feitos considerando o volume de solução padrão de Na₂EDTA adicionado na solução e o volume médio da solução padrão de zinco gasto para reagir com o excesso de Na₂EDTA presente no meio reacional. A quantidade em mol de ferro presente nas soluções foi calculada subtraindo-se a quantidade em mol de Zn da quantidade em mol total de Na₂EDTA adicionada nas soluções, conforme a mostra a equação:

$$(C_{\text{EDTA}}) \cdot (V_{\text{EDTA}}) - (C_{\text{Zn}}) \cdot (V_{\text{Zn}}) = (C_{\text{Fe}}) \cdot (V_{\text{Fe}})$$

Aonde C é a concentração em mol L⁻¹ e V o volume em mL de cada solução. A concentração obtida para a solução de Fe(II) foi de 0,067 mol L⁻¹.