



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



**ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**OBTENÇÃO DE MAGNETITA ULTRAFINA VIA SÍNTESE POR  
COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

**LUCIANA JUNGES STEIN**

**Orientador: Prof. Nilson Romeu Marcilio**

**Coorientador: Eng<sup>o</sup> Juliano Cantarelli Toniolo**

Porto Alegre, Julho de 2011

LUCIANA JUNGES STEIN

**OBTENÇÃO DE MAGNETITA ULTRAFINA VIA SÍNTESE  
POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Químico, do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Nilson Romeu Marcilio. Co-orientador: Juliano Cantarelli Toniolo

Porto Alegre, 2011

*Dedico este trabalho à minha mãe,  
Leoni Madalena Junges, por estar  
sempre ao meu lado  
e me dar todo o amor do mundo.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ser a minha fortaleza nos momentos difíceis e a plenitude da minha alegria.

Ao Prof. Dr. Carlos P. Bergmann pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio por toda a sua disponibilidade, pelo auxílio técnico, por todos os ensinamentos e pela orientação deste trabalho.

Ao Dr. Juliano Cantarelli Toniolo pela presteza, pelo auxílio técnico, pela amizade e pela co-orientação deste trabalho.

Aos MSc. Antonio S. Takimi e colega Ramaugusto pelo suporte científico e pela sua amizade.

Ao Msc. Angelo Morrone, pela disponibilidade e pela presteza em seus esclarecimentos da técnica de magnetometria vibracional.

Aos meus amigos, minha família e família do meu namorado, pelo carinho e compreensão.

À minha vó Anna, por todo seu amor e compreensão quando não fui visitá-la, mesmo morrendo de saudades e por todas as vezes que ela rezou por mim, me dando forças para continuar.

Ao meu namorado Daniel, por todo amor e dedicação, por ter me ajudado na redação desse trabalho e, especialmente, por ser a pessoa mais maravilhosa que eu poderia ter encontrado.

Finalmente, agradeço à minha mãe Leoni, pelo amor incondicional, por ter me ensinado as coisas mais importantes que aprendi e por sempre ter acreditado em mim, mesmo quando eu não acreditei.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE TABELAS .....	9
NOMENCLATURA .....	10
RESUMO .....	11
1 INTRODUÇÃO .....	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1 Materiais Nanoestruturados .....	13
2.1.1 Estrutura dos Materiais Nanoestruturados .....	14
2.2 Síntese por Combustão em Solução .....	15
2.2.1 Tipos de Chama.....	17
2.2.2 Geração de Gases .....	17
2.2.3 Atmosfera .....	17
2.2.4 Composição Química dos Precursores Químicos .....	18
2.2.5 Razão Combustível-oxidante .....	19
2.2.6 Síntese de Óxidos de Ferro Nanocristalinos por CS .....	19
2.3 Óxidos de Ferro .....	20
2.4 Hematita.....	21
2.5 Magnetita .....	21
2.6 Magnetismo .....	22
2.6.1 Comportamento Magnético dos Materiais .....	22
2.6.2 Aplicação Tecnológica de Nanopartículas Magnéticas .....	24
2.6.3 Curvas de Magnetização e Histerese.....	24
2.6.4 Superparamagnetismo .....	26
3 METODOLOGIA .....	28
3.1 Materiais .....	29

3.2	Métodos .....	29
3.2.1	Obtenção de Pós por Síntese por Combustão em Solução.....	29
3.2.2	Cálculo Estequiométrico .....	30
3.2.3	Caracterização dos Pós Obtidos .....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1	Temperaturas Características.....	35
4.2	Difração de Raios X .....	36
4.3	Quantificação de Fases pelo Método Rietveld .....	38
4.4	Tamanho de Cristalito .....	39
4.5	Morfologia .....	41
4.6	Comportamento Magnético .....	42
5	CONCLUSÕES .....	46
	REFERÊNCIAS .....	48
	ANEXO .....	50
	A.1. Difração de Raios X.....	51
	A.2. Quantificação de Fases pelo Método Rietveld .....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Escala nanométrica.....	13
Figura 2 - Nanomateriais de acordo com a dimensão: (0) dimensionalidade zero, (1) unidimensional, (2) bidimensional, (3) tridimensional.....	14
Figura 3 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (branco)...	15
Figura 4 - Fórmula estrutural da uréia.....	18
Figura 5 - Estrutura da hematita.....	21
Figura 6 - Representação da estrutura cristalina espinélio do $Fe_3O_4$ . a) Sítio A—tetraédrico, b) Sítio B—octaédrico, c) célula unitária.....	22
Figura 7 - Comportamento magnético dos materiais.....	24
Figura 8 - Curva de magnetização com histerese, com modificações.....	25
Figura 9 - Variação do campo coercivo, $H_c$ , versus o diâmetro, $D$ , da nanopartícula.....	27
Figura 10 - Fluxograma de obtenção de óxidos de ferro a partir de síntese por combustão em solução.....	28
Figura 11 - Dispositivo utilizado na síntese por combustão em solução.....	29
Figura 12 - (A) mistura precursora; (B) combustão espontânea; (C) pó esponjoso.....	30
Figura 13 - Desenho esquemático do magnetômetro vibracional.....	33
Figura 14 - Resultados de difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir de..... diferentes razões uréia-nitrato.....	36
Figura 15 - Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão uréia-nitrato 5,0 (R4).....	37
Figura 16 - Diagrama de fases do Fe e O em função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura.....	38
Figura 17 - Quantificação das fases hematita e magnetita dos produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.....	39
Figura 18 - Variação do tamanho de cristalito dos produtos SCS de óxido de ferro para diferentes razões ureia-nitrato.....	39
Figura 19 - Micrografia do pó de óxido de ferro produzido por SCS na reação estequiométrica com uréia-nitrato ( $c/o = 0,56$ ).....	41
Figura 20 - Micrografia do pó de óxido de ferro produzido por SCS na reação R3 com ureia-nitrato.....	42
Figura 21 - Curvas de magnetização $M$ em função do campo aplicado $H$ de produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.....	43
Figura 22 - Curva de histerese da amostra com razão uréia/nitrato estequiométrica (S).....	45
Figura 23 - Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão ureia-nitrato deficiente em combustível (L1).....	51
Figura 24 - Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão ureia-nitrato estequiométrica em combustível (S).....	52
Figura 25 - Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão ureia-nitrato rica em combustível (R2).....	52

Figura 26 – Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão ureia-nitrato rica em combustível (R3) ..... 53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplo de nanomateriais em função de suas dimensões e aplicações .....	14
Tabela 2 - Óxidos preparados por combustão em solução. ....	16
Tabela 3 - Tipos de chamas .....	17
Tabela 4 - Propriedades físicas e magnéticas dos óxidos $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	20
Tabela 5 - Reagentes químicos utilizados nos experimentos como materiais de partida. ....	29
Tabela 6 - Picos de difração de raios X utilizados na análise de Single-Line para determinação do tamanho de cristalito.....	33
Tabela 7 - Temperaturas características medidas para diferentes razões uréia-nitrato durante a SCS de hematita/magnetita. ....	35
Tabela 8 - Percentual de magnetita e tamanho de cristalito formado em função da razão uréia- nitrato empregada via síntese por combustão. ....	40
Tabela 9 - Histerese magnética de produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão uréia-nitrato .....	44

## NOMENCLATURA

*c/o*: Razão molar combustível-oxidante

*Clusters*: Zonas agrupadas ricas em soluto onde se formam os primeiros cristais

*Dc*: Diâmetro crítico

*Difração de raios X*: Espalhamento de raios X após atravessar um cristal resulta em um padrão de interferência que é usado para determinar a estrutura cristalina do material

*DRX* : Difração de raios X

*FM*: ferromagnético

*Hc*: campo coercitivo

*hkl*: Índices de Miller

*MEV*: Microscopia Eletrônica de Varredura

*Mr*: magnetização remanescente

*Ms*: magnetização de saturação

*Nanoescala*: Escala dimensional de ordem nanométrica

*Redox*: Reações de oxidação-redução

*Single-line*: Método de determinação do tamanho de cristalito e deformação de rede

*SCS*: síntese por combustão em solução

*SP*: superparamagnético

*VSM*: *Vibratory sample magnetometer* (magnetômetro vibracional)

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro bifásico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) via síntese de combustão em solução, estudando a influência da razão combustível-oxidante (uréia-nitrato de ferro) nas características dos pós sintetizados. Além disso, visou-se a obtenção predominante da fase magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) tendo em vista suas propriedades magnéticas. Os materiais resultantes do processo de combustão em solução foram caracterizados via DRX, MEV, VSM.

Este estudo mostrou que o aumento da razão uréia-nitrato causa elevação das temperaturas características e da quantidade de gás gerada durante a síntese por combustão em solução. Por conta disso, o tamanho de cristalito e os teores da fase magnetita também aumentaram com a razão c/o.

A síntese da formulação de razão molar estequiométrica em combustível resultou em óxido de ferro com menor tamanho de cristalito em comparação às outras amostras. A formação dos cristalitos foi influenciada pela temperatura e pelo volume de gases gerados, sendo a temperatura o parâmetro de maior importância.

Quanto às propriedades magnéticas, destacam-se os resultados relativos à amostra S (estequiométrica em combustível), que apresentou o comportamento superparamagnético desejado. Além disso, pode-se observar que, à medida que a razão c/o aumenta, aumentam também as características de material magnético duro, devido ao aumento de tamanho de cristalitos e, conseqüente, o aumento da formação de *clusters*.

# 1 INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia visam, respectivamente, a compreensão e o controle da matéria na escala nanométrica, ou seja, dos nanomateriais. O diferencial destes materiais está em potencializar suas propriedades físicas e químicas em escala nanométrica, despertando, por isso, interesse para aplicações tecnológicas. A possibilidade de controlar as propriedades dos materiais através do controle do tamanho de suas partículas estimulou atividades de pesquisas relacionadas a esta área.

Pós cerâmicos nanoestruturados podem ser sintetizados de diversas maneiras, como, por exemplo, processos em solução, processos sólido-sólido e processos sólido-gás. São requeridos pós puros, que apresentem pequenos tamanhos de partículas a baixo custo. A escolha de um processo adequado é de extrema importância e depende do material em questão, sua aplicação e a quantidade desejada.

Um dos métodos para a obtenção de materiais nanométricos é a síntese por combustão em solução (SCS). A SCS é um processo fácil e rápido de preparação de pós cerâmicos nanoestruturados altamente puros e homogêneos. Por conta da pouca informação disponível sobre os parâmetros de combustão e mecanismos de reação de SCS, esta técnica foi escolhida como um dos objetos de investigação da presente pesquisa.

Assim, este trabalho teve por objetivo o estudo de fenômenos referentes à influência da razão combustível-oxidante nas características do óxido de ferro nanoestruturado, obtido por síntese de combustão em solução, bem como a validade da técnica de síntese empregada (SCS). Além disso, visou-se a obtenção predominante da fase magnetita, com partículas nanoestruturadas, alta pureza (obtenção de óxido de ferro puro) e propriedades magnéticas como o superparamagnetismo (SP).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Nanoestruturados

A nanociência e a nanotecnologia visam, respectivamente, a compreensão e o controle da matéria na escala nanométrica ou, de forma mais abrangente, desde a escala do átomo, cerca de 2/10 de um nanômetro, até cerca de 100 nanômetros, que coincidentemente é a escala típica de um vírus, conforme mostra a Figura 1.

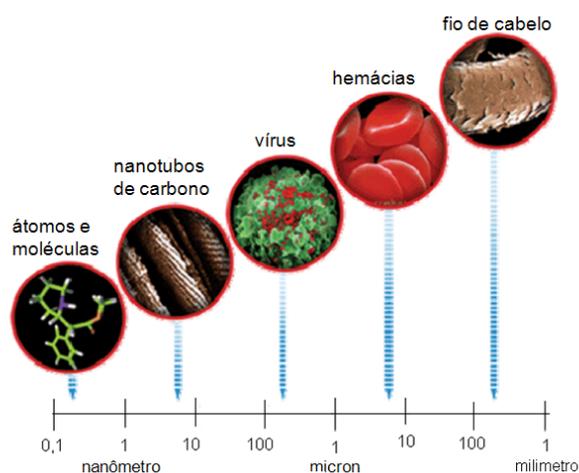


Figura 1 - Escala nanométrica

Fonte: [http://www.ofitexto.com.br/conteudo/deg\\_230778.htm](http://www.ofitexto.com.br/conteudo/deg_230778.htm)

A grande diferença destes materiais está em potencializar suas propriedades físicas e químicas em escala nanométrica, o que desperta um imenso interesse para futuras aplicações tecnológicas. Na Tabela 1 (RAO et al, 2004 apud TONIOLO, 2009), morfologias de nanomateriais típicos são listadas em função de suas dimensões e aplicações.

Tabela 1 - Exemplo de nanomateriais em função de suas dimensões e aplicações

<b>Materiais</b>	<b>Tamanho aproximado</b>	<b>Aplicações</b>
Nanocristais e <i>clusters</i> (ponto quântico)	1-10 nm	semicondutores, materiais magnéticos
Outras nanopartículas	1-100 nm	Óxidos cerâmicos
Nanotubos	1-100 nm	Carbono, calcogênicos
Sólidos nanoporosos	Poros 0,5 – 10 nm	Zeolitas e fosfatos

Fonte: (RAO et al, 2004 apud TONIOLO, 2009)

Os materiais nanoestruturados são modulados em escalas de comprimento de zero até três dimensões, podendo ser montados com dimensionalidade zero (agrupamentos de átomos); unidimensional (multicamadas); bidimensional (revestimentos ou camadas ultra-finas); ou tridimensional (fases nanométricas) como mostrado na Figura 2 (TONIOLO, 2004). Todos os materiais nanoestruturados possuem domínios atômicos (grãos, camadas ou fases) espacialmente confinados e são menores do que 100 nm em pelo menos uma dimensão (BHADURI S, 1998 apud TONIOLO, 2004).

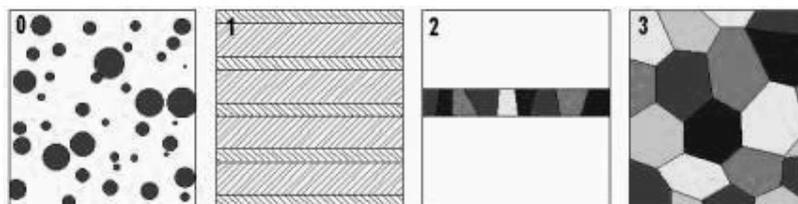


Figura 2 - Nanomateriais de acordo com a dimensão: (0) dimensionalidade zero, (1) unidimensional, (2) bidimensional, (3) tridimensional

Fonte: BHADURI S, 1998 apud TONIOLO, 2004.

### 2.1.1 Estrutura dos Materiais Nanoestruturados

Diferente dos materiais de escala convencional, que possuem a maior parte de seus átomos distribuídos no interior dos grãos, nos nanomateriais costuma-se encontra-los em maior quantidade na superfície das partículas, em decorrência do seu reduzido tamanho de grão, como pode ser observado na Figura 3, a seguir.

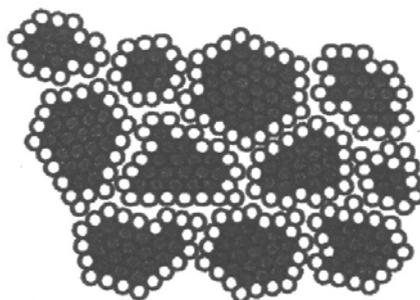


Figura 3 - Representação esquemática de um material nanoestruturado, diferenciando os átomos do interior dos grãos (preto) dos átomos que estão nos contornos de grão (branco)

Fonte: AIFANTIS et al, 1995 apud TONIOLO, 2004.

## 2.2 Síntese por Combustão em Solução

Os pós cerâmicos podem ser sintetizados de diversas maneiras, como, por exemplo, processos em solução, processos sólido-sólido e processos sólido-gás. São requeridos pós altamente puros, que apresentem tamanho de partícula fina, pequena agregação e aglomeração, a baixo custo, porém a maioria dos processos disponíveis não atende a todos esses itens. A escolha do processo dependerá do material em questão, a aplicação e a quantidade desejada (DOGAN, 2001 apud LIMA, 2007).

A síntese por reação de combustão em solução (SCS) tem-se mostrado promissora na obtenção de óxidos nanoestruturados com controle da microestrutura e de características como pureza, homogeneidade química, forma e tamanho de partículas (COSTA et al, 2003 apud TONIOLO, 2004). Este processo é utilizado frequentemente na produção de pós de óxidos cerâmicos homogêneos de alta pureza (KIMINAMI et al, 2000 apud TONIOLO, 2004). Além disso, vários óxidos são preparados via SCS devido o interesse em propriedades magnéticas, dielétricas, catalíticas, luminescentes e óticas (MIMANI et al, 2001 apud TONIOLO, 2004). Alguns materiais obtidos via SCS são apresentados na Tabela 2, a seguir.

Tabela 2 - Óxidos preparados por combustão em solução.

<b>Material</b>	<b>Combustível</b>	<b>Tamanho partícula</b>	<b>Aplicação</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	4µm	Abrasivo
ZrO <sub>2</sub>	GLI	23nm	Sensor de oxigênio
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PAA	30-60nm	Bateria de lítio
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	ODH	60-100nm	Óxido magnético

Fonte: MIMANI T., PATIL, 2001; NARANG, 2004; PATIL K.C., MIMANI, 2000; HYU-BUM, KIM, CHI-WOO, 2001 apud TONIOLO, 2004.

A eficácia do processo de síntese por combustão está intimamente ligada à mistura de constituintes apropriados, como combustível (fonte de calor) ou agente complexante (por exemplo, ácido cítrico, sacarose, uréia, glicina), em um meio aquoso e uma reação redox exotérmica entre um combustível e um ou mais oxidantes (por exemplo, nitratos) (BHADURI S et al, 1998 apud TONIOLO, 2004).

Misturados os precursores, a solução é aquecida (entre 150° e 200°C) até sofrer a ignição auto-sustentável em uma rápida reação de combustão (DINKA, 2005 apud DALT, 2008), resultando em um produto seco, freqüentemente cristalino e desaglomerado. O pó pirolisado pode ser um produto de fase única, mas geralmente é uma combinação de óxidos metálicos; para obter o resultado requerido é necessário fazer subseqüentes calcinações até formar produtos de fase única (DOGAN, 2001 apud LIMA, 2007).

Dentre as vantagens da SCS pode-se destacar a produção de pós finos e homogêneos de forma rápida. Além disso, este método é versátil para a síntese de uma grande faixa de tamanho de partículas e trata-se de um processo de fácil execução. A homogeneidade é alcançada principalmente devido à mistura dos reagentes em escala atômica, e a difusão é limitada ao tamanho da gotícula antes da combustão (DOGAN, 2001 apud LIMA, 2007). Visto que se trata de um processo que envolve grande liberação de calor, pode ser explosivo e deve ser empreendido sob precaução extra.

A reação de combustão sofre influência de diversos parâmetros, tornando seu mecanismo bastante complexo. Os principais parâmetros de combustão que têm sido

investigados são: tipo de chama, temperatura, gases gerados, atmosfera, razão combustível/oxidante e composição química dos reagentes precursores.

### 2.2.1 Tipos de Chama

A formação de chama na combustão origina-se através da liberação de calor proveniente da transformação química de queima das substâncias (TONIOLO, 2009). A combustão gera tipos de chama característicos como ilustrado a seguir na Tabela 3.

Tabela 3 - Tipos de chamas

Tipos de chamas geradas	Temperatura	Taxa de queima
Chama incandescente (gás)	> 1000 °C	-
<i>Smoldering</i>	< 1000°C	1 – 100 cm/s
Explosiva	Elevada temperatura e pressão	4000-8000 m/s

Fonte: MIMANI, 2000 apud TONIOLO, 2009.

A chama gerada via SCS costuma ser do tipo de incandescente ou do tipo *smoldering*, dependendo do combustível e da razão combustível-oxidante empregados. O tipo de chama na combustão exerce um papel importante no controle do tamanho de partícula dos pós sintetizados (LI et al, 2003 apud TONIOLO, 2009).

### 2.2.2 Geração de Gases

A morfologia do pó, o tamanho da partícula e a área superficial estão diretamente relacionados à quantidade de gases que escapam durante a combustão (GANESH et al, 2002 apud TONIOLO, 2009). Os gases quebram grandes aglomerados e criam poros entre as partículas. Mais calor é liberado do sistema, dificultando assim o crescimento das partículas (McKITTRICK et al, 1999 apud TONIOLO, 2009) e limitando o aumento da temperatura, e com isso, reduzindo a possibilidade de sinterização prematura entre as partículas primárias. O modelamento termodinâmico mostra um aumento da geração de gases com um aumento da razão combustível-oxidante (McKITTRICK et al, 1999 apud TONIOLO, 2009).

### 2.2.3 Atmosfera

A interferência do ambiente (O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> no ar) e temperaturas insuficientes de reação podem resultar em uma combustão incompleta, produzindo várias fases sólidas e gases potenciais NO<sub>x</sub> ou CO (CARNEIM, ARMSTRONG, 2002 apud TONIOLO, 2009). No caso

da síntese de óxido de ferro o oxigênio do ar exerce um papel significativo, visto que a magnetita reage com o  $O_2$  atmosférico, formando a fase  $Fe_2O_3$  (DESHPANDE, 2005 apud TONIOLO, 2009). Experimentos realizados em atmosfera inerte de argônio permitiram a síntese da fase única magnetita ( $Fe_3O_4$ ).

#### 2.2.4 Composição Química dos Precursores Químicos

O tipo e a quantidade de compostos químicos utilizados nas reações influenciam as características dos pós resultantes.

##### 2.2.4.1 Combustíveis

Combustível é a substância capaz de quebrar as ligações de C-H. Portanto, o combustível ganha elétrons.

Nesta pesquisa utilizou-se uréia ( $NH_2CONH_2$ ) como combustível, sendo que a mesma costuma formar pós com tamanho de cristalito nanométrico. Além disso, atua como agente complexante para íons metálicos, por possuir dois grupos aminos localizados nas extremidades da sua estrutura (Figura 4). O ligante químico  $-NH_2$  promove reações de combustão mais vigorosas com nitrato de ferro, quando comparado a outros combustíveis (DESHPANDE et al, 2004 apud TONIOLO, 2009).

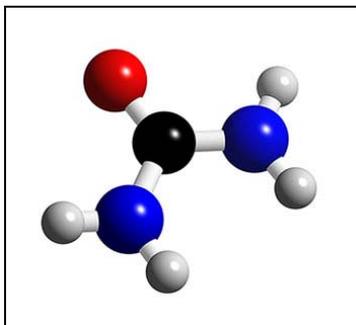


Figura 4 - Fórmula estrutural da uréia

Fonte: <http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=351>

##### 2.2.4.2 Oxidantes

Oxidante é a substância que ajuda na queima, fornecendo oxigênio. Portanto, o oxidante perde elétrons.

Neste estudo, utilizaram-se nitratos metálicos como agentes oxidantes. Os nitratos são escolhidos como precursores metálicos, por disponibilizarem o íon metálico e apresentarem grande solubilidade em água, resultando em uma maior homogeneização (CIVERA, 2003 apud TONIOLO, 2009). Os grupos  $(\text{NO}_3)^-$  costumam atuar como agentes oxidantes.

O nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) foi utilizado na SCS por atuar como extra-oxidante e não alterar a proporção dos outros componentes, além de possuir baixo custo. Seu excesso produz um aumento dos gases de combustão, expandindo a microestrutura e podendo aumentar a área superficial do pó produzido (JAIN, 1981 apud TONIOLO, 2009).

### **2.2.5 Razão Combustível-oxidante**

A razão composicional do combustível e do oxidante é considerada um dos parâmetros mais importantes na determinação das propriedades dos pós sintetizados obtidos por combustão (CHICK, 1989 apud TONIOLO, 2009). Esta razão determina a influência dos gases na morfologia das partículas (PUROHIT et al, 2001 apud TONIOLO, 2004), pois quanto maior é a quantidade de combustível maior é o tamanho dos poros das partículas (McKITTRICK et al, 1999 apud TONIOLO, 2009). Pesquisas recentes têm investigado a influência de diferentes proporções de combustível-oxidante sobre o produto final.

### **2.2.6 Síntese de Óxidos de Ferro Nanocristalinos por CS**

Nanopartículas de óxido de ferro exibem características superiores quando comparadas às partículas de óxido convencional, podendo ser utilizadas em novas aplicações como catalisadores (LI, 2003 apud TONIOLO, 2009), pigmentos (POTTER, 2001 apud TONIOLO, 2009), agentes de sinterização (HSIANG e YEN, 2002 apud TONIOLO, 2009) e produtos biomédicos (CHENG, 2005 apud TONIOLO, 2009).

Existem poucos estudos correspondentes às partículas de óxido de ferro obtidas por SCS (DESHPANDE et al, 2004 apud TONIOLO, 2009). Como exemplos, podemos citar K. Patil e K. Suresh (SURESH, PATIL, 1993 apud TONIOLO, 2009) e, posteriormente Venkataraman e outros (VENKATARAMAN et al, 2001 apud TONIOLO, 2009) que estudaram a síntese da maguemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \gamma$ ) pelo processo de combustão, e Varma e outros (VARMA et al, 2004 apud TONIOLO, 2009) e Erri, Pranda e Varma (2004 apud TONIOLO, 2009), com a publicação de dois estudos da síntese por combustão em solução aquosa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \alpha$  e  $\gamma$ , usando diferentes combustíveis.

## 2.3 Óxidos de Ferro

Óxidos de ferro são compostos abundantes na natureza, além de serem facilmente sintetizáveis em laboratório e em escala industrial. Possuem propriedades físicas e químicas peculiares e manipuláveis. Em vista disso, são substâncias interessantes para diversas aplicações tecnológicas (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003; CHIEN, 1995 apud TRISTÃO, 2010) e catalíticas, por exemplo: na produção da amônia, na reação de gás de água pelo processo vapor-ferro (OLIVEIRA, 2000; HACKER, 2003 apud TRISTÃO, 2010). Na Tabela 4 são apresentadas algumas das propriedades físicas e magnéticas dos óxidos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (TEJA, KOH, 2009; CORNELL, SCHWERTMANN, 2003 apud SCHETINO, 2009) que serão abordados neste trabalho.

Tabela 4 - Propriedades físicas e magnéticas dos óxidos  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Propriedades	Hematita ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	5,25	5,18
Ponto de fusão (°C)	1350	1583-1597
Tipo de magnetismo	FM fraco ou AFM	FI
Temperatura de Curie(K)	956	850
Ms a 27 °C (Am <sup>2</sup> /Kg)	0,3	92-100
Tipo de estrutura	Corundo	Espinélio inversa
Sistema cristalográfico	Hexagonal	Cúbica
Parametro de rede (nm)	a <sub>hex</sub> =0,5034    c <sub>hex</sub> =1,3752	a=0,8396

FM=Ferromagnético; AFM=Antiferromagnético; FI=Ferrimagnético. Ms= Magnetização de saturação

Fonte: TEJA, KOH, 2009; CORNELL, SCHWERTMANN, 2003 apud SCHETINO, 2009.

## 2.4 Hematita

O  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é o mais antigo óxido de ferro e pode ser encontrado no solo e nas rochas, costuma apresentar coloração avermelhada e é utilizada como pigmento. Óxido extremamente estável, apresentando-se, inclusive, como a fase final das transformações de outros óxidos de ferro (SCHETTINO, 2009). Diferente da magnetita e da maguemita, a hematita, à temperatura ambiente, é um óxido fracamente ferromagnético ( $T_c = 683^\circ\text{C}$ ). (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003 apud TRISTÃO, 2010)

A estrutura da  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é descrita como um arranjo hexagonal compacto (hcp) dos ânions de oxigênio dispostos paralelamente ao plano (001), como pode ser visto na Figura 5. Os interstícios entre esses planos são ocupados pelos íons de  $\text{Fe}^{3+}$ , dispostos a cada dois sítios e vagando o terceiro; assim, são formados pares de octaedros (TEJA, KOH, 2009; CORNELL, SCHWERTMANN, 2003; MACHALA et al, 2007 apud SCHETTINO, 2009).

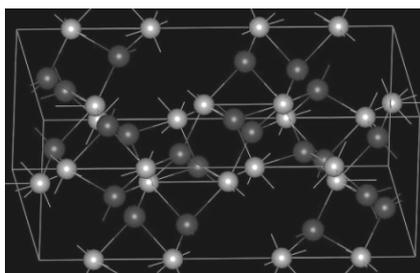


Figura 5 - Estrutura da hematita

Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hematite>.

## 2.5 Magnetita

A magnetita é um importante minério de coloração preta, encontrada no solo e incrustada em rochas, às quais confere propriedades magnéticas, devido seu arranjo cristalino. Trata-se de um material ferrimagnético ( $T_c = 577^\circ\text{C}$ ) contendo ferro com estado de oxidação  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003 apud TRISTÃO, 2010).

Suas propriedades magnéticas e elétricas são funções de seus raios iônicos e de valência, das propriedades químicas, morfológicas e estequiométricas e dos tamanhos de partícula. Estas propriedades magnéticas permitem o uso da magnetita nas antigas fitas cassetes, no armazenamento de informações, filmes finos, e mais recentemente no tratamento e diagnóstico do câncer, etc.

A magnetita (Figura 6) possui estrutura espinélio inversa, constituída por 32 íons de  $O^{2-}$  regularmente organizados formando uma célula unitária cúbica compacta de face centrada. Oito íons  $Fe^{3+}$  são distribuídos no sítio tetraédrico (sítio A), oito íons  $Fe^{3+}$  e oito  $Fe^{2+}$  estão localizados no sítio octaédrico (sítio B) e trinta e dois átomos de oxigênio ( $O^{2-}$ ) (SCHETTINO, 2009).

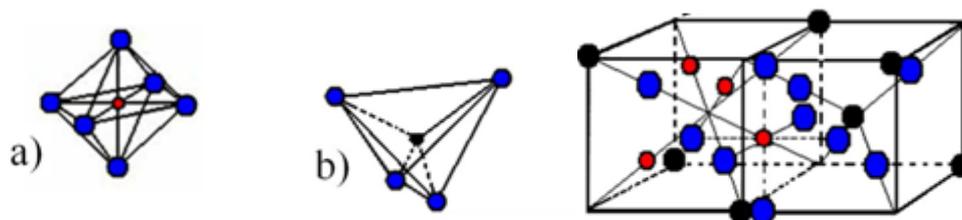


Figura 6 - Representação da estrutura cristalina espinélio do  $Fe_3O_4$ . a) Sítio A—tetraédrico, b) Sítio B—octaédrico, c) célula unitária

Fonte: SCHETTINO, 2009.

A fórmula molecular pode ser escrita da seguinte forma:  $\{Fe_8^{3+}, Fe_8^{2+}\}[Fe_8^{3+}]O_{32}$ , onde  $\{ \}$  representa o sítio octaédrico e  $[ ]$  o sítio tetraédrico (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003 apud TRISTÃO 2010). Em uma magnetita perfeita, o número de átomos de  $Fe(III)$  é igual ao dobro do de  $Fe(II)$ , mas frequentemente este óxido é encontrado com estrutura não estequiométrica. (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003 apud TRISTÃO, 2010).

## 2.6 Magnetismo

### 2.6.1 Comportamento Magnético dos Materiais

Baseado no seu comportamento magnético os materiais podem ser classificados em diamagnético, paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.

**DIAMAGNÉTICO** – O campo magnético externo altera o movimento dos elétrons no interior do material, gerando outro campo magnético, alinhado na direção oposta ao ímã, causando a repulsão. Apresentam pequenos valores negativos de susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ) na faixa de  $-10^{-6}$  a  $-10^{-5}$ , e esta não varia com a temperatura.

**PARAMAGNÉTICO** – Na presença de um campo magnético externo, os *spins* dos elétrons do material tendem a se alinhar paralelamente ao campo, mas quando retirado o ímã os elétrons tornam a orientar-se aleatoriamente. Sua susceptibilidade magnética diminui com o aumento da temperatura e está na faixa de  $+10^{-5}$  a  $+10^{-3}$ . Paramagnéticos e diamagnéticos são

classificados como não-magnéticos, pois seus efeitos, quando sob efeito de um ímã, são muito pequenos.

**ANTIFERROMAGNÉTICO** – Os momentos magnéticos do material são ordenados na mesma direção, mas em sentido inverso, este efeito percorre todo material fazendo com que o momento magnético como um todo seja nulo. Possuem temperatura crítica, denominada temperatura de Néel ( $\theta_n$ ), acima da qual o antiferromagnetismo perde suas propriedades e o material torna-se paramagnético (exemplos: Cr e Mn). Sua susceptibilidade é da mesma ordem dos paramagnéticos.

**FERROMAGNÉTICO** – Nos materiais ferromagnéticos verifica-se a orientação dos dipolos magnéticos em relação a um campo magnético externo, mantendo esta orientação mesmo quando o campo magnético é retirado. Este comportamento confere elevado nível de magnetização às substâncias. Estes materiais possuem uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie ( $\theta_c$ ), e quando esta é ultrapassada tornam-se paramagnéticos, perdendo sua magnetização espontânea. Apresentam susceptibilidade magnética muito superior a 1, podendo chegar a  $10^6$ .

**FERRIMAGNÉTICO** – Os *spins* dos elétrons se alinham em duas subredes interpenetradas com momentos magnéticos de intensidades diferentes e antiparalelos. Estes materiais exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente e apresentam forte magnetização permanente. Acima da temperatura de Curie, a distribuição passa a ser aleatória, há perda da magnetização espontânea do material e este se torna paramagnético. Um exemplo de material ferrimagnético é a magnetita ( $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$ ). Sua susceptibilidade magnética pode chegar a  $10^6$  e diminuir com a temperatura.

A Figura 7, a seguir, mostra o comportamento magnético dos materiais segundo o alinhamento dos *spins* dos elétrons.

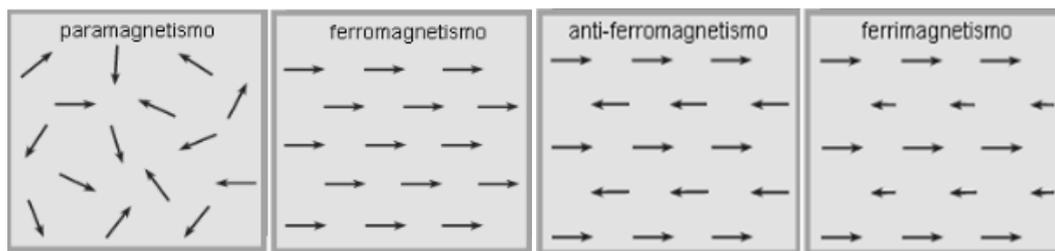


Figura 7 - Comportamento magnético dos materiais

Fonte: YAMAMURA, 2009.

### 2.6.2 Aplicação Tecnológica de Nanopartículas Magnéticas

As nanopartículas magnéticas têm sido alvo de investigações estimuladas por suas potenciais aplicações em diferentes campos, ou seja:

- Aplicações tecnológicas e industriais: construção de alto-falantes de alta performance, obtenção de tintas para impressoras, gravação magnética (HYEON, 2003 apud VIALI, 2009), purificação biomacromolecular, biosensores;
- Aplicações ambientais: contenção de derramamentos de óleo no mar, adsorventes magnéticos para tratamento de resíduos agroindustriais (TAKAFUJI et al, 2004 apud VIALI, 2009);
- Aplicações biomédicas: melhoria da qualidade das imagens por ressonância magnética nuclear (RNM) (PANKHURST et al, 2003 apud SOUZA, 2008), carregador de fármacos magneticamente assistido (FARAJI AND WIPF, 2009 apud FERREIRA, 2009), hipertermia magnética no tratamento do câncer (BERRY AND CURTIS, 2003 apud FERREIRA, 2009).

A magnetita nanoparticulada apresenta comportamento superparamagnético, magnetização de saturação ( $M_s$ ) e susceptibilidade magnéticas ( $\chi_m$ ) relativamente altas, biocompatibilidade, além de ser pouco sensível à oxidação, por isso é adequada para aplicações biomédicas. Porém, suas dimensões reduzidas aumentam a reatividade das partículas que podem degradar-se em ambientes biológicos (BERRY, CURTIS, 2003 apud FERREIRA, 2009).

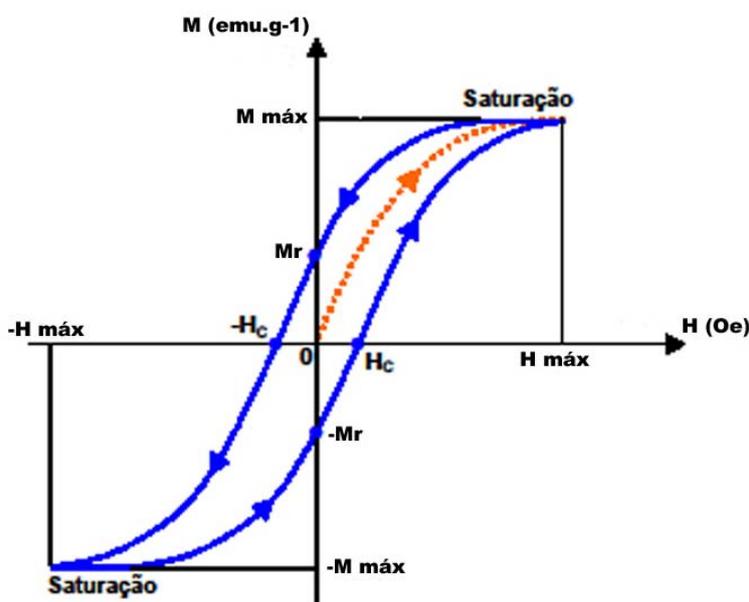
### 2.6.3 Curvas de Magnetização e Histerese

A histerese é uma característica dos materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos abaixo das suas temperaturas críticas, o que se deve ao rearranjo dos domínios magnéticos dentro do material. É tipicamente avaliada analisando a magnetização em função do campo

aplicado, conforme mostra a Figura 8. Estes materiais quando submetidos a um forte campo magnético externo, aproximam-se de um limite chamado magnetização de saturação ( $M_s$ ), cujo valor indica a máxima orientação dos domínios perante o campo magnético. Um material que possui alta saturação de magnetização está na ordem de  $M_s = 1.96 \times 10^6 \text{ A/m}$ , 24.5103 Oe ou  $B_s = 2,43 \text{ T}$ . (GONTIJO, 2007).

Quando o campo magnético é removido e a magnetização não retorna ao seu valor original há histerese e a magnetização remanescente ( $M_r$ ) é obtida, onde  $M_r$  representa a capacidade de um material magnético exibir magnetização espontânea. Na Figura 8 a curva de cor azul apresenta o modelo da curva de magnetização e desmagnetização, representando uma curva de histerese, enquanto a curva de cor laranja apresenta o modelo de curva de magnetização sem ocorrência de histerese (YAMAMURA, 2009).

Para distinguir se o material possui comportamento de um magnético duro ou mole avalia-se o valor do campo coercitivo ( $H_c$ ), que é o campo aplicado necessário para que a magnetização seja nula (GONTIJO, 2007). Tradicionalmente um material com campo coercivo  $H_c$  menor que  $1000 \text{ A/m}$  ou  $12,5 \text{ Oe}$  é considerado magnético mole e desta forma, um material que possui o campo coercivo maior ou igual a  $10.000 \text{ A/m}$  ou  $12,5 \text{ Oe}$  é considerado um magnético duro (VERWEY, BOER, 1936 apud GONTIJO, 2007).



$M$  = magnetização ( $\text{emu.g}^{-1}$ );  $M_{\text{máx}}$  ou  $M_s$  = magnetização de saturação;  $M_r$  = magnetismo residual;  $H$  = campo indutor aplicado (Oe);  $H_c$  = campo coercitivo.

Figura 8 - Curva de magnetização com histerese, com modificações

Fonte: MUSSOI, 2009 apud YAMAMURA 2009.

As curvas de magnetização variam em função do material, visto que cada um possui permeabilidade magnética diferente. A permeabilidade mede a facilidade com que as linhas de campo podem atravessar um dado material. Materiais com baixa permeabilidade apresentam uma curva de histerese mais larga, exibindo retentividade, coercitividade e magnetismo residual elevados. Enquanto os materiais com alta permeabilidade magnética apresentam curva de histerese mais estreita havendo, portanto, baixos valores de retentividade, força coerciva e magnetismo residual (CULLITY, 1972 apud YAMAMURA, 2009).

Materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, quando nanoparticulados deixam de ser magnetos permanentes e passam a ser superparamagnéticos, possuindo alta magnetização de saturação e ausência de histerese (PANKHURST et al, 2003 apud YAMAMURA, 2009).

#### **2.6.4 Superparamagnetismo**

Somente partículas com diâmetro menor que 30 nm são superparamagnéticas. Quanto mais próxima da forma esférica e maior uniformidade, maior será a eficiência das nanopartículas e, com isto, maior será a aplicabilidade, seja como ferrofluido, como separador de células ou removedor de poluentes (FERREIRA, 2011).

Materiais macroscópicos ferromagnéticos apresentam regiões com magnetismo uniforme, chamadas de domínios, que apontam para direções diferentes, resultando em magnetização total nula na ausência de um campo externo. Quando o tamanho da partícula é reduzido para dimensões inferiores ao diâmetro crítico ( $D_c$ ), as partículas deixam de ser multidomínios (domínios orientados aleatoriamente) e passam a ser monodomínios (domínios alinhados formando um único vetor) magnéticos.

Existe um diâmetro máximo ( $D_{max}$ ) para a transição entre monodomínio e multidomínio magnético. A Figura 9, a seguir, mostra uma representação da nanopartícula magnética com um monodomínio. Para haver monodomínio o diâmetro da partícula deve ser menor que o diâmetro crítico,  $D < D_c$  (FERREIRA, 2011).

Partículas multidomínios na presença de um campo externo tendem a alinhar os domínios, caso o material seja ferromagnético, por exemplo, à medida que o campo externo é reduzido o material continua magnetizado, chamado de magnetização remanescente ou campo coercivo (HC), enquanto que os materiais com um domínio apenas não apresentam este campo. A Figura 9 mostra o aumento do campo magnético coercivo (HC), que é a

magnetização remanescente acumulada pelo material, em função do aumento do diâmetro da partícula (FERREIRA, 2011). O diâmetro crítico foi estimado em 30nm, ou seja, partículas com diâmetros menores que 30nm são consideradas como superparamagnéticas, por apresentar apenas um domínio magnético (BEAN, LIVINGSTON, 1959 apud FERREIRA, 2011)

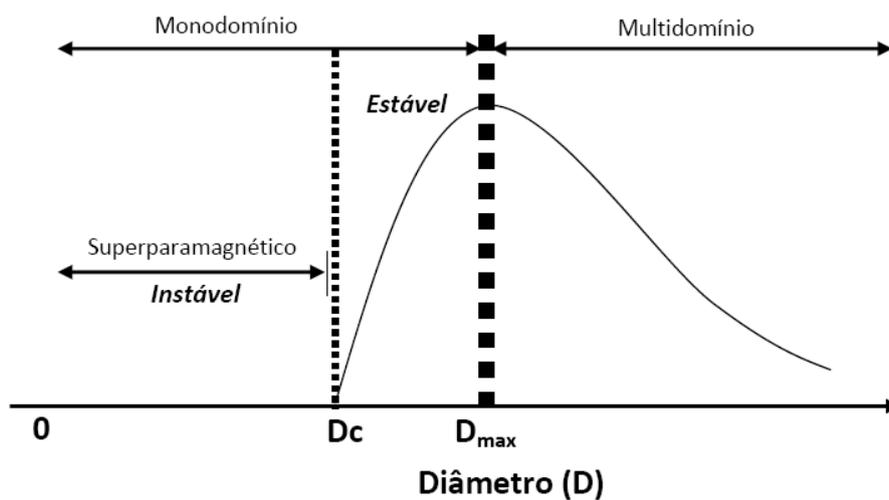


Figura 9 - Variação do campo coercivo,  $H_c$ , versus o diâmetro,  $D$ , da nanopartícula

Fonte: CULLITY, 1972 apud YAMAMURA, 2009.

### 3 METODOLOGIA

Inicialmente foram realizadas sínteses de óxido de ferro usando uréia, como precursor. Pôde-se verificar, por meio de difração de raios X, que os pós obtidos usando glicina como precursor não formaram a fase magnetita, principal fase desejada. Estes pós formaram apenas a fase hematita e, por isso, neste trabalho, serão abordados apenas os experimentos realizados com uréia. A Figura 10 apresenta o fluxograma básico pelo qual foram estudados os óxidos de ferro sintetizados por combustão em solução nesse trabalho.

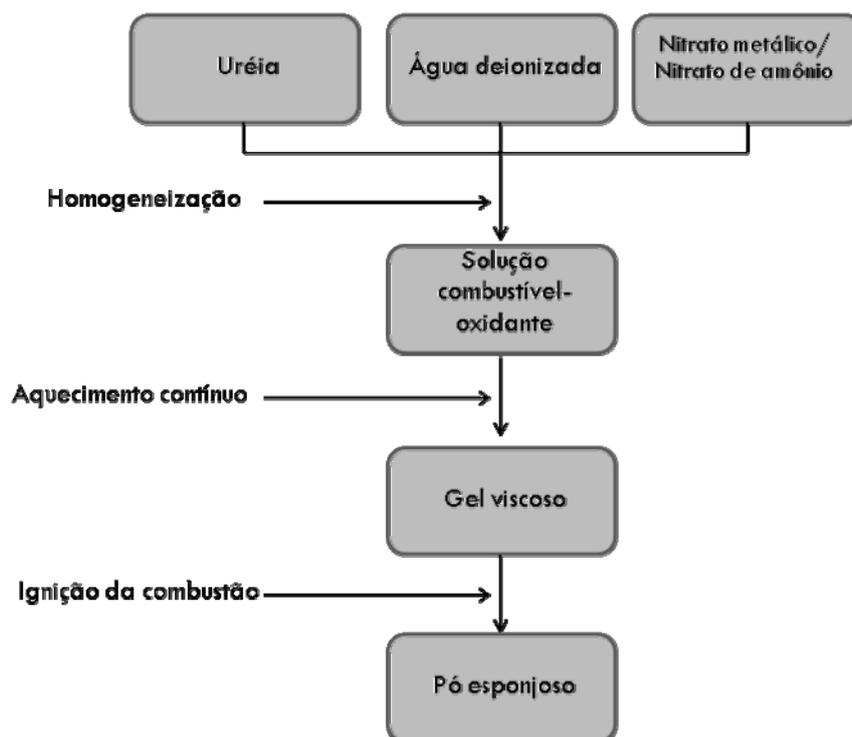


Figura 10 - Fluxograma de obtenção de óxidos de ferro a partir de síntese por combustão em solução.

Diferentes razões molares combustível/oxidante (c/o) foram empregadas neste estudo, ou seja, razões molares ricas em combustível (R), uma formulação estequiométrica (S), e uma deficiente (L). Equações das reações podem ser devidamente verificadas em detalhe no item 3.2.2.

### 3.1 Materiais

Os precursores químicos utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes químicos utilizados nos experimentos como materiais de partida.

Precursor químico	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante	Função
Nitrato de ferro nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99	Synth Química, BR	Oxidante
Nitrato de amônio	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	98	Quimex, BR	Extra Oxidante
Uréia	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	99,5	Synth Química, BR	Combustível

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Obtenção de Pós por Síntese por Combustão em Solução

As reações de combustão foram executadas em uma capela. Para realizar a combustão, foram utilizados: um recipiente de aço inox (espessura 0,5 mm, diâmetro interno 116 mm e altura 119 mm), um queimador, tipo bico de Bunsen, e um termopar tipo K ajustável para medir as temperaturas de chama (Figura 11).

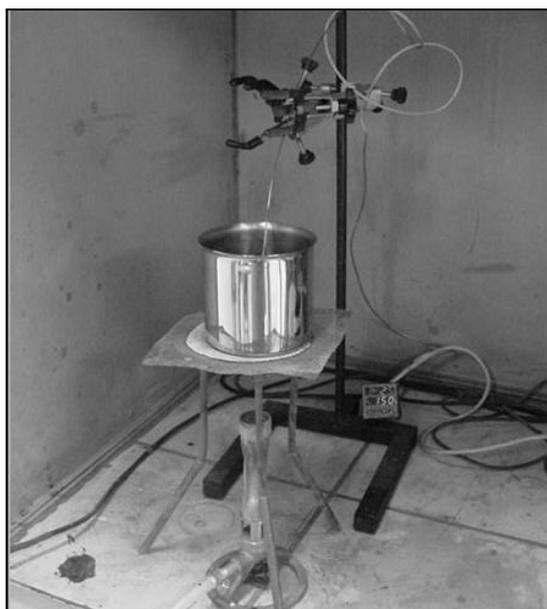


Figura 11 - Dispositivo utilizado na síntese por combustão em solução.

Os precursores nitrato de ferro nonahidratado, uréia e o extra-oxidante nitrato de amônio foram misturados com 5 mL de água deionizada. Essa mistura é aquecida continuamente pelo bico de Bunsen, apresenta auto-ignição e combustão espontânea, formando um produto esponjoso (Figura 12).

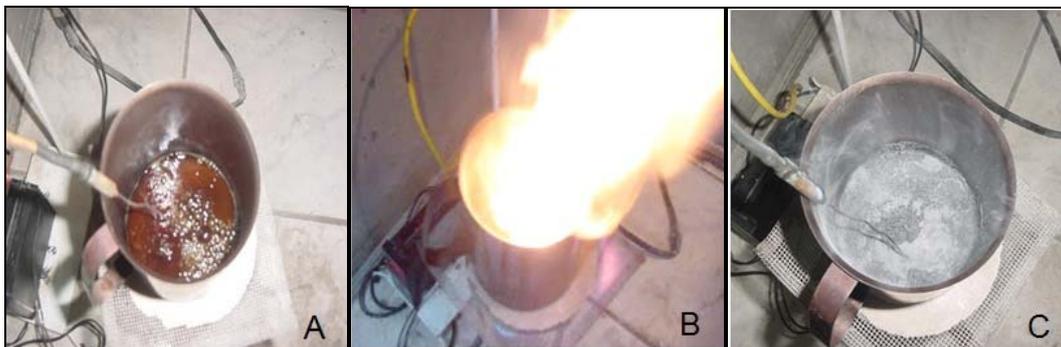


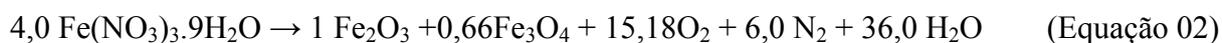
Figura 12 - (A) mistura precursora; (B) combustão espontânea; (C) pó esponjoso

### 3.2.2 Cálculo Estequiométrico

As proporções de combustível foram variadas em relação à equação estequiométrica calculada e o cálculo termodinâmico das reações envolvidas na síntese por combustão em solução partiu das seguintes considerações:

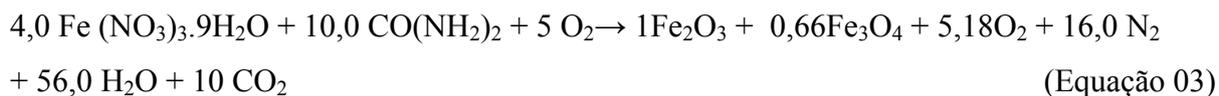
- a) as reações tipo redox são de natureza exotérmica e a mistura estequiométrica deve possuir quantidade de oxidante suficiente que ocorra oxidação completa (PUROHIT et al, 2001 apud TONIOLO, 2009);
- b) a composição inicial da solução contendo o nitrato de ferro e uréia foi obtida a partir da química dos propelentes, cujo resultado do produto das valências é zero (KINGSLEY e PEDERSON, 1993 apud TONIOLO, 2009); (JAIN, 1981 apud TONIOLO, 2009).
- c) O carbono, o hidrogênio, o ferro foram considerados elementos redutores, apresentando as seguintes valências: +4, +1, +3, +2, +6, +3 e +2. O oxigênio foi considerado um elemento oxidante com valência de -2 e o nitrogênio foi considerado 0.

De acordo com as considerações citadas anteriormente, obtem-se que a mistura redox de nitrato de ferro e uréia demanda que  $1(-15) + n(+6) = 0$  ou  $n = 2,50$  mols, Assim, os reagentes foram combinados na proporção molar de 1:2,50. A reação de decomposição de 1 mol de ureia leva à evolução de diferentes gases e o nitrato de ferro inclui a formação de óxidos de ferro, assim como pode ser observado nas equações 01 e 02.

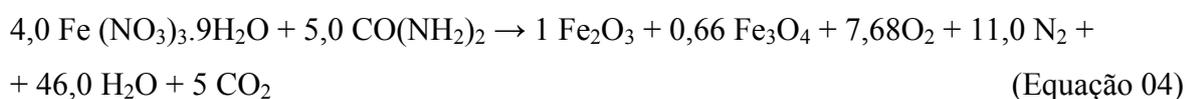


As reações de combustão estudadas nesse trabalho são representadas nas equações 03, 04, 05, 06, 07 e 08:

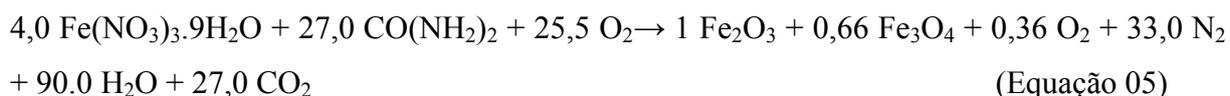
Estequiométrica (S) (c/o = 0,83)



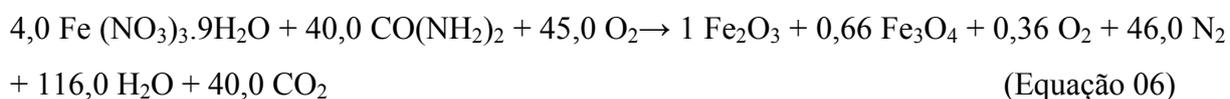
Deficiente em combustível (L1, - 50 %) (c/o = 0,42)



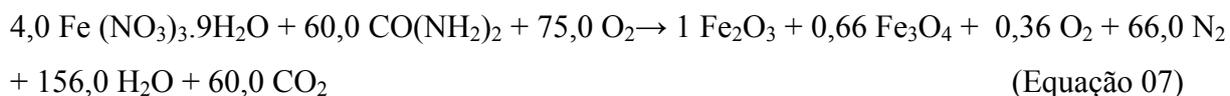
Rica em combustível (R2, + 200%) (c/o=2,25)



Rica em combustível (R3, +300%) (c/o=3,33)



Rica em combustível (R4, +500%) (c/o=5,00)



A presença de  $\text{N}_2$  do ar não foi levada em consideração nas reações descritas anteriormente.

### 3.2.3 Caracterização dos Pós Obtidos

A caracterização das amostras de óxido de ferro foi realizada através da difração de raios-X para identificar as fases e tamanho de cristalitos obtidos, da microscopia eletrônica de varredura a fim de verificar a morfologia das amostras e da magnometria vibracional para identificar o comportamento magnético dos óxidos obtidos.

### 3.2.3.1 Fases e Tamanho de Cristalito por Difração de Raios X

As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios X Philips (modelo X'Pert MPD), equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 50 mA. As medições foram coletadas via radiação Cu- $K_{\alpha}$ ; a taxa de varredura foi 1°/min para análise de fases e 0,4°/min para determinação do tamanho de cristalito.

O tamanho de cristalito foi determinado por difratometria de raio X, utilizando o método *Single Line* através da aproximação de uma função matemática ao perfil de um pico representativo do difratograma. As duas funções que melhor se ajustam a estes perfis são a de Lorentz e a de Gauss. A função de Gauss representa melhor a deformação de pico oriunda da deformação de rede, enquanto a função de Lorentz retrata mais adequadamente a influência do tamanho de cristalito sobre o pico. Assim, o ideal é que se utilize uma mistura das duas funções, como por exemplo, as funções Voigt e PearsonVII (LIMA, 2007).

Pelo uso de um software é possível aproximar uma função Voigt ou Pearson VII ao perfil do pico. Após isso, é possível quantificar as contribuições do tamanho de cristalito e da deformação de rede através da determinação da influência da função de Lorentz e Gauss, respectivamente, chegando a dois coeficientes  $\beta_L$  e  $\beta_G$ . Um material cimento de deformações na rede é utilizado para servir de padrão, de modo a ser eliminada da função a influência do equipamento sobre o pico (DALT, 2008). São utilizadas então as Equações 08 e 09 para eliminação do efeito instrumental:

$$\beta_{L\ total} = \beta_{L\ amostra} - \beta_{L\ padrão} \quad (\text{Equação 08})$$

$$\beta_{G\ total}^2 = \beta_{G\ amostra}^2 - \beta_{G\ padrão}^2 \quad (\text{Equação 09})$$

Feito isto, determina-se o tamanho de cristalito (D) e a deformação de rede (e) das amostras aplicando as Equações 10 e 11.

$$D = \frac{\lambda}{\beta_L \cdot \cos \theta} \quad (\text{Equação 10})$$

$\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação e  $\beta_L$  a largura integral do componente L do pico.

$$e = \frac{\beta_G}{4 \cdot \tan \theta} \quad (\text{Equação 11})$$

$\beta_G$  refere-se à largura integral do componente G do pico e  $\theta$  ao ângulo de incidência do feixe de raios X.

Neste trabalho foi utilizado o software WinFit® para determinar as fases cristalográficas e o tamanho de cristalito dos pós sintetizados usando o método *Single Line* (Tabela 6).

Tabela 6 - Picos de difração de raios X utilizados na análise de Single-Line para determinação do tamanho de cristalito.

Fase	Índices de Miller (h k l)	Ângulo (°)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3-α</sub>	(0 2 4)	49,50
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(2 2 0)	30,14

### 3.2.3.2 Morfologia por Microscopia Eletrônica

Para se verificar os aspectos morfológicos das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Jeol (modelo JSM - 5800). As amostras foram desaglomeradas com pistilo e almofariz, fixadas com cola adesiva em um porta-amostras e, posteriormente, foram revestidas com ouro (*sputtering*).

### 3.2.3.3 Magnetometria Vibracional (VSM)

Para caracterização do comportamento magnético das amostras foi empregado um magnetômetro vibracional (VSM) acoplado a um eletroímã, construído no LAM (Laboratório de Magnetismo) da UFRGS (mostrado esquematicamente na Figura 13).

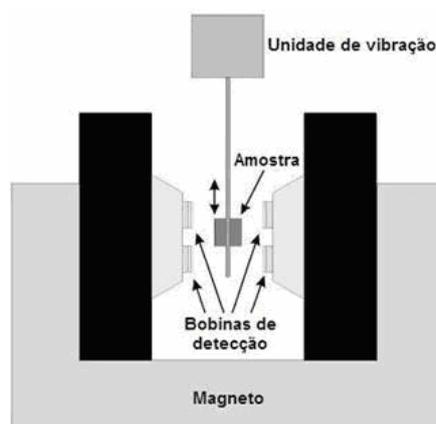


Figura 13 - Desenho esquemático do magnetômetro vibracional.

As amostras foram fixadas em colunas capilares de vidro ( $\varnothing$  6 mm), que foram acopladas ao equipamento vibratório. As medidas de magnetização ( $M_S$  e  $M_r$ ) e coercividade (HC) foram obtidas à temperatura ambiente sob um campo magnético externo entre -15 kOe e

15 kOe. A voltagem do sinal obtido foi então comparada à magnetização por unidade de massa das amostras.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são apresentados os resultados obtidos com os pós cerâmicos obtidos por SCS.

### 4.1 Temperaturas Características

As temperaturas características da reação de combustão foram medidas, pelo uso de um termopar do tipo K, para as diferentes formulações empregadas na síntese de óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\alpha}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e podem ser verificadas na Tabela 7, para reações estequiométricas (S), ricas em combustível (R2, R3 e R4) e reação deficiente em combustível (L1).

Tabela 7 - Temperaturas características medidas para diferentes razões uréia-nitrato durante a SCS de hematita/magnetita.

<b>Razão molar uréia-nitrato</b>	<b>Temperatura de início da reação* (°C)</b>	<b>Temperatura máxima* (°C)</b>
0,42 (L1)	151	275
0,83 (S)	159	568
2,25 (R2)	190	733
3,33 (R3)	194	680
5,00 (R4)	253	477

\*Medições do termopar tipo K.

## 4.2 Difração de Raios X

Visando identificar as fases cristalinas formadas nos pós cerâmicos obtidos por SCS foram realizados ensaios de difração de raios X. A Figura 14 mostra os resultados de difração de raios X dos pós de óxido de ferro sintetizados sob diferentes razões uréia-nitrato. Os difratogramas individuais das amostras sintetizadas por SCS podem ser observados no Anexo A.

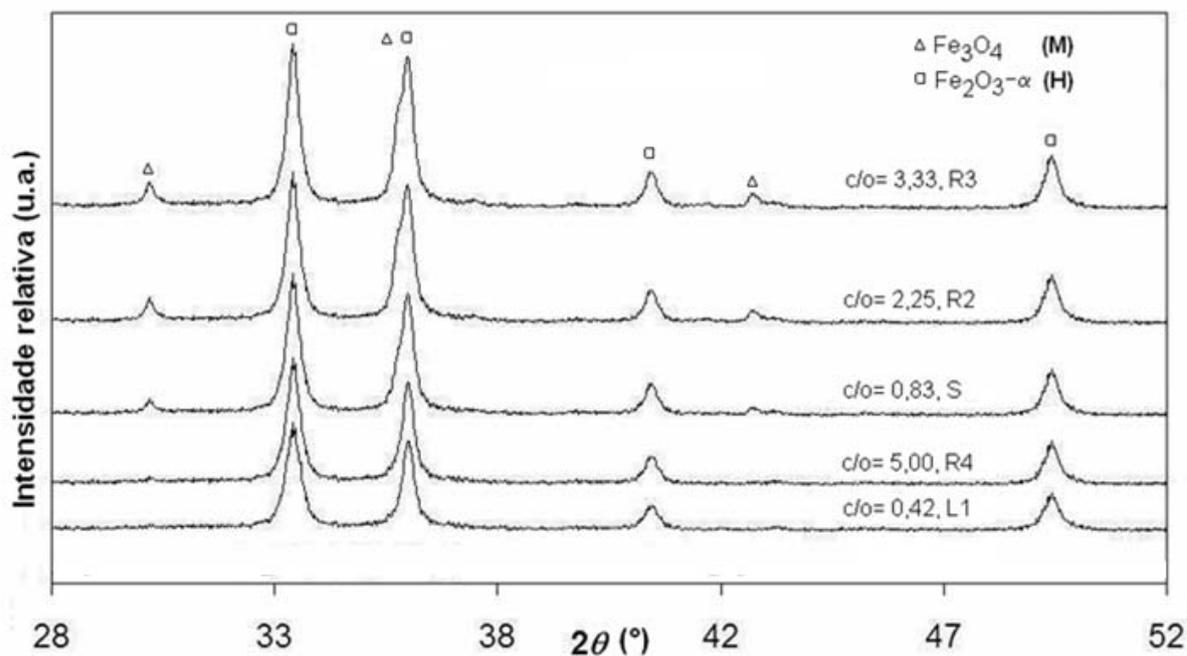


Figura 14 - Resultados de difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir de diferentes razões uréia-nitrato.

Reações estequiométricas (S) e ricas em combustível (R2, R3 e R4) resultam nas fases magnetita e hematita, enquanto que a reação deficiente (L1) forma como fase única de hematita.

Aumentando a razão combustível-oxidante a formação da fase magnetita também aumenta até atingir um nível máximo na formulação R3. De acordo com a difração de raios X da formulação R4 (Figura 15), pode-se perceber a formação de ácido cianúrico  $(HCNCO)_3$  nesta reação. Isso ocorre porque a uréia, quando aquecida a elevadas temperaturas decompõe-se em trimeros como o ácido cianúrico.

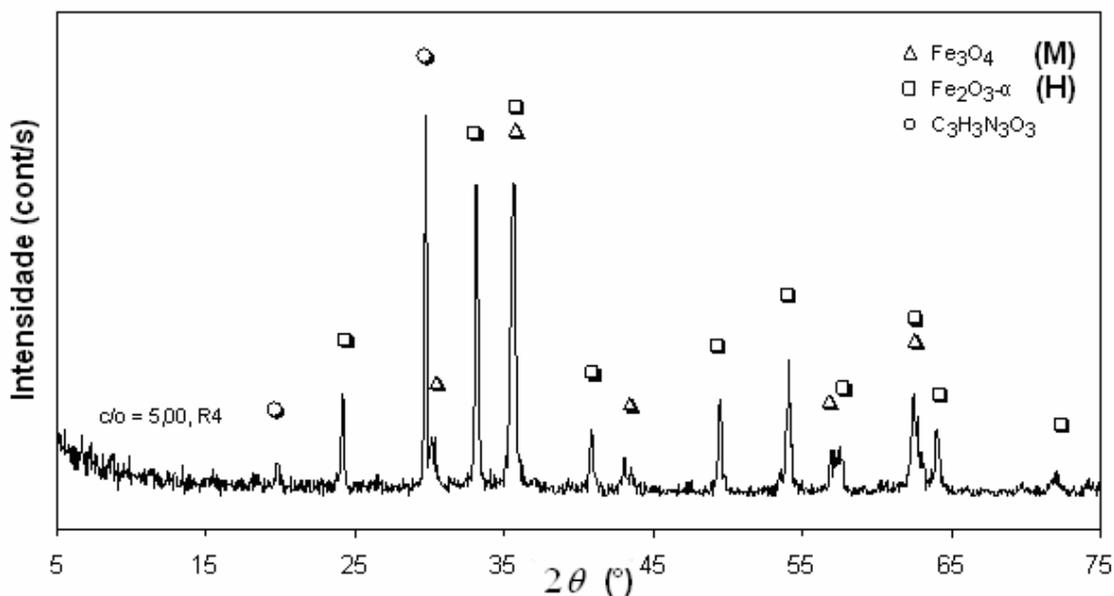


Figura 15 - Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão uréia-nitrato 5,0 (R4).

Durante a SCS forma-se  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que reage posteriormente com o  $\text{O}_2$  atmosférico produzindo a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . No diagrama de fases do Fe e O (SUNDMAN, 1991 apud TONIOLO, 2009), ilustrado na Figura 16, pode ser visto a coexistência de tais fases em certos limites de temperatura e pressão de oxigênio. Além disso, pode-se perceber pelo diagrama que a magnetita é termodinamicamente estável apenas sob pressão parcial de oxigênio correspondente a concentração de aproximadamente 0,277 ppm. Neste trabalho, a atmosfera não foi controlada para uma dada temperatura de combustão.

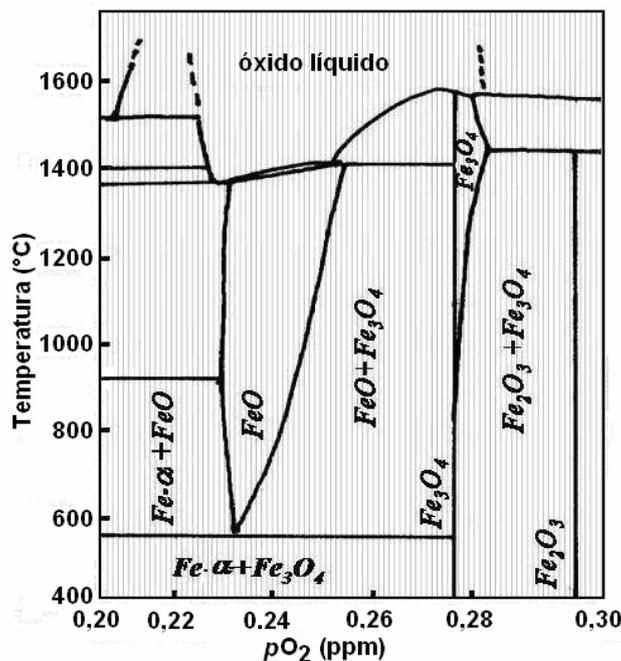


Figura 16 - Diagrama de fases do Fe e O em função da pressão parcial de oxigênio e da temperatura.

Fonte: SUNDMAN, 1991 apud TONIOLO, 2009.

### 4.3 Quantificação de Fases pelo Método Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica robusta para a análise quantitativa de fases minerais, através da difração de raios X, a descrição do método pode ser vista no anexo A. A Figura 17 expressa a proporção entre as fases hematita e magnetita dos produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão uréia-nitrato. Para as amostras S e R4 predomina a presença da fase hematita enquanto que para as amostras R2 e R3 predomina a fase magnetita. Como salientado anteriormente, a amostra L1 forma apenas a fase hematita.

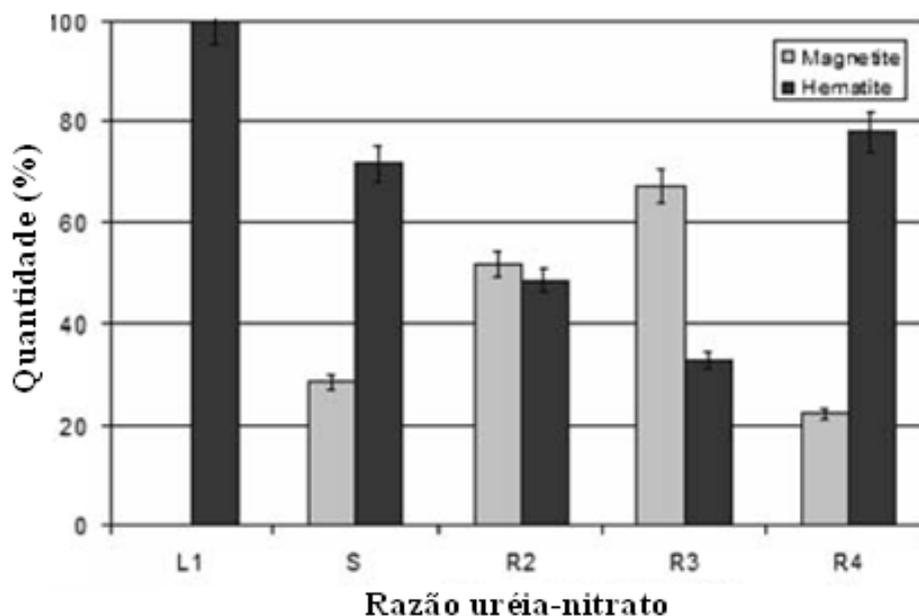


Figura 17 - Quantificação das fases hematita e magnetita dos produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.

#### 4.4 Tamanho de Cristalito

A Figura 18 apresenta a variação do tamanho de cristalito dos pós de óxido de ferro obtidos pelas reações de SCS em função das diferentes razões combustível-oxidante.

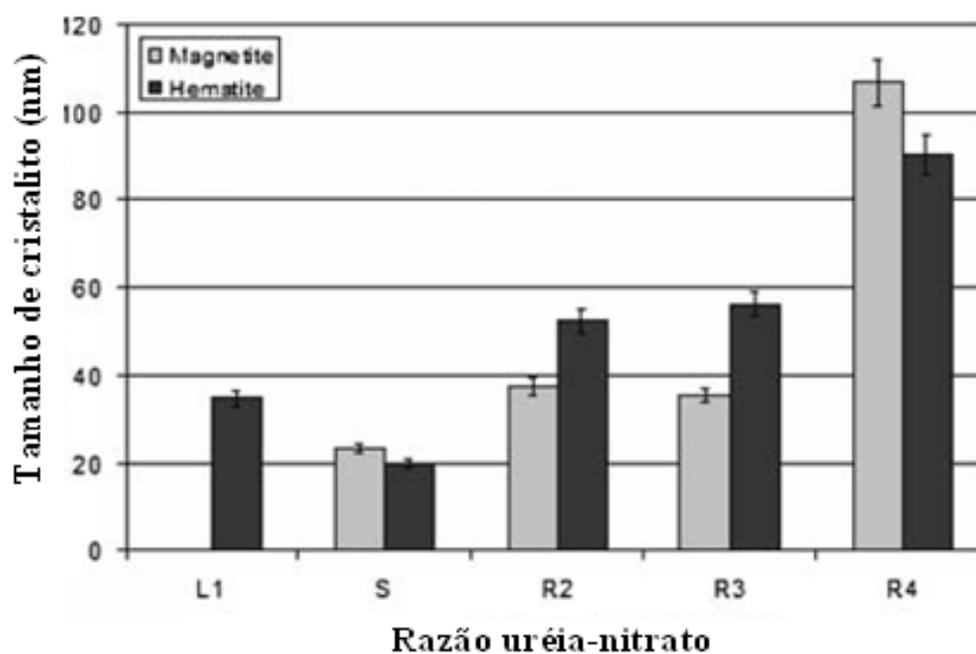


Figura 18 - Variação do tamanho de cristalito dos produtos SCS de óxido de ferro para diferentes razões ureia-nitrato.

Pós com os maiores tamanhos de cristalito foram produzidos por razões ricas em combustível. As reações estequiométricas e deficientes em combustível apresentaram tamanhos menores. As elevadas temperaturas de combustão ativam o processo de sinterização, aumentando o tamanho de cristalito.

As reações de obtenção dos óxidos de ferro ocorreram a taxas de reação moderadas (Tabela 3) e exibiram maior geração de gases quando a razão combustível-oxidante foi aumentada. As temperaturas de chama máximas aumentam com o aumento da razão uréia-nitrato até a formulação R2, diminuindo a partir daí, isso pode ser justificado pela combustão incompleta das reações ricas em combustível. Neste caso, o tamanho de cristalito sofre influencia da temperatura máxima e da geração de gases e apresenta crescimento exponencial com o aumento de combustível (aumento da razão c/o).

A Tabela 8 lista o percentual de magnetita formado para cada amostra de pó obtido via síntese por combustão. Por meio desta tabela verifica-se que os maiores valores da fase requerida são obtidos nas reações das amostras R2 e R3.

Tabela 8 - Percentual de magnetita e tamanho de cristalito formado em função da razão uréia-nitrato empregada via síntese por combustão.

Razão molar uréia-nitrato	Teor de magnetita (%)	Tamanho de cristalito (nm)		Comportamento Magnético
		<i>magnetita</i>	<i>hematita</i>	
0,42 (L1)	0	0	34,5	-----
0,83 (S)	28,4	23,1	19,9	SP
2,25 (R2)	51,6	37,3	52,4	FM
3,33 (R3)	67,0	35,2	56,1	FM
5,00 (R4)	22,2	106,5	90,1	FM forte

## 4.5 Morfologia

A fim de verificar a morfologia das amostras obtidas foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias mais relevantes são apresentadas neste trabalho, com a finalidade de exemplificar as principais diferenças obtidas na morfologia dos pós sintetizados. Pela análise de MEV, pode-se observar que as amostras obtidas com as reações estequiométrica e deficiente em combustível apresentam determinado tipo de morfologia enquanto que as amostras obtidas com reações ricas em uréia apresentam outro tipo de morfologia, como pode ser visto nas Figuras 19 e 20.

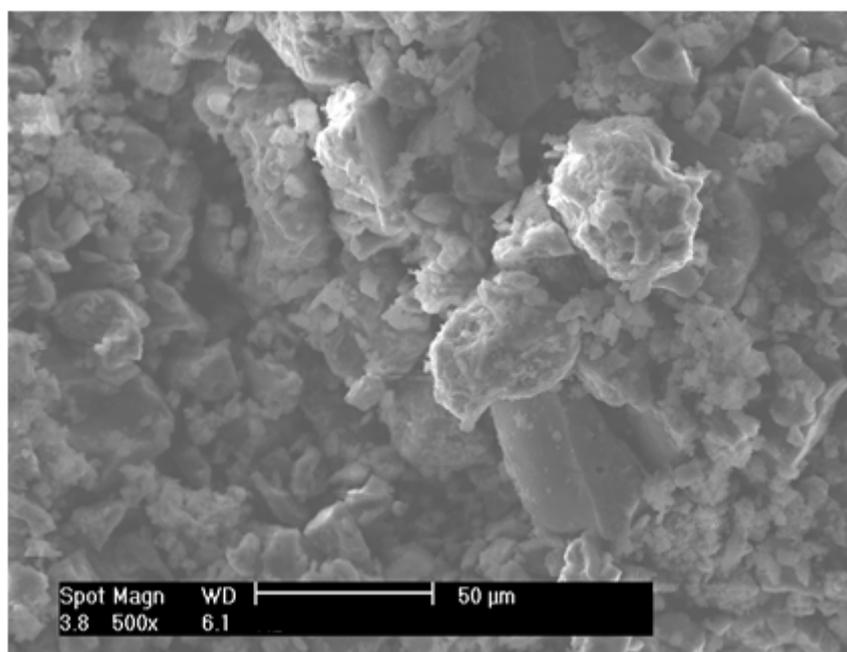


Figura 19 - Micrografia do pó de óxido de ferro produzido por SCS na reação estequiométrica com uréia-nitrato ( $c/o = 0,56$ )

Analisando a Figura 19, que apresenta a micrografia por MEV da amostra obtida por reação estequiométrica em uréia, observa-se a presença de partículas agregadas irregulares. A ocorrência de agregados de partículas pode ser justificada pelo acréscimo de temperatura gerado durante o processo de síntese por combustão. Embora se verifique a existência de partículas de diversos tamanhos, pode-se perceber a predominância da forma arredondada.

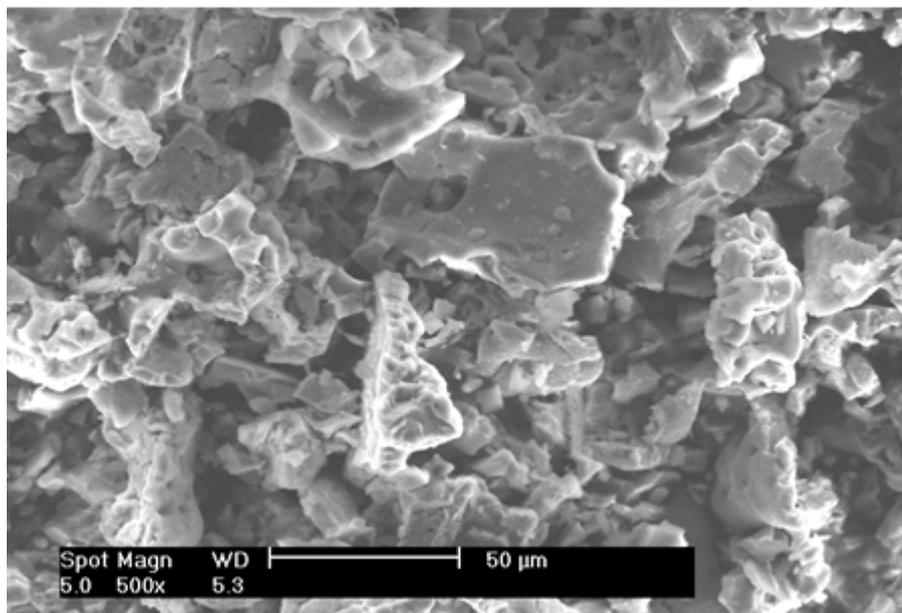


Figura 20 - Micrografia do pó de óxido de ferro produzido por SCS na reação R3 com ureia-nitrato

A Figura 20 apresenta a micrografia por MEV da amostra obtida por reação rica em combustível, pode-se perceber o mesmo fenômeno de agregação de partículas verificado na reação estequiométrica, possuindo inclusive partículas de forma irregular e tamanho variado. A formulação rica em combustível apresenta temperaturas significativamente superiores às temperaturas geradas na reação estequiométrica em combustível, analisada anteriormente, o que pode justificar a forma lamelar e a presença de partículas maiores, visto que as partículas tendem a crescer quando a temperatura é aumentada.

#### 4.6 Comportamento Magnético

A Figura 21 apresenta as medidas de magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ), obtidas a partir da determinação de curvas de histerese à temperatura ambiente dos produtos da síntese por combustão da solução das diferentes formulações estudadas.

De uma maneira geral, todas as amostras apresentaram baixos valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ), visto que valores elevados seriam na ordem de  $M_s = 1.96 \times 10^6 \text{ A/m}$ ,  $24.5103 \text{ Oe}$  ou  $B_s = 2,43 \text{ T}$ . (GONTIJO, 2007). Pode-se perceber que a amostra S possui  $M$  praticamente nulo em qualquer campo. Os maiores valores de  $M_s$  foram obtidos nas formulações R2 e R3 que contém maiores teores de magnetita.

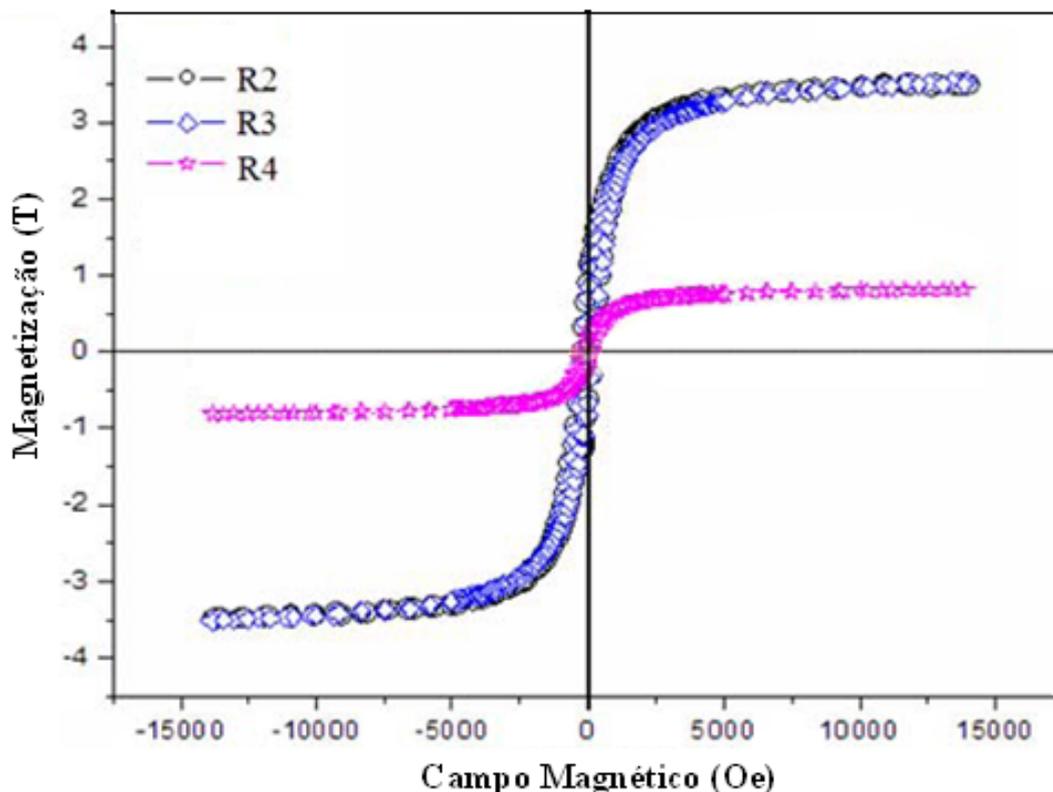


Figura 21 - Curvas de magnetização M em função do campo aplicado H de produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão ureia-nitrato.

As amostras R2 e R3 apresentaram um comportamento magnético similar, isso pode ser justificado pelo fato de terem sido sintetizadas com composições parecidas, gerando temperaturas parecidas durante sua produção (SCS), formando teores parecidos da fase magnética  $Fe_3O_4$  (são as amostras que formam maiores teores de magnetita) e possuindo tamanhos de cristalito parecidos. Estas amostras apresentaram valores maiores para o momento magnético, sendo, portanto mais suscetíveis à magnetização quando comparadas às demais amostras analisadas. Possivelmente, este fato está associado à formação de *clusters* (aglomerados de partículas) de magnetita e hematita. Como o valor do sinal é um pouco maior leva a crer que exista uma maioria de *clusters* de magnetita, o que é coerente, já que para estas amostras foram obtidos os maiores teores da fase magnetita. As amostras R2 e R3 apresentam comportamento ferromagnético predominante, isso pode ser visto pela curva característica do material.

A amostra R4 apresenta comportamento ferromagnético de pouca intensidade, e isso se deve, provavelmente, à formação de *clusters* da fase hematita, visto que a curva de histerese apresenta baixo sinal de magnetização (característico da hematita).

Os valores das propriedades magnéticas (magnetização de saturação, campo coercitivo, magnetização remanescente e razão de remanência da magnetização) são resumidos na Tabela 9 e confirmam a análise do comportamento feita anteriormente.

Tabela 9 - Histerese magnética de produtos da SCS de óxido de ferro em função da razão uréia-nitrato

<b>Razão uréia-nitrato</b>	<b>Teor de magnetita (%)</b>	<b>Campo coercitivo (Hc, Oe)</b>	<b>Magnetização de saturação (Ms, Tx10<sup>-6</sup>)</b>	<b>Magnetização remanescente (Mr, Tx10<sup>-6</sup>)</b>	<b>Razão de remanência da magnetização (Mr/Ms)</b>
0,83 (S)	28,45	217	5,31	0,62	0,117
2,25 (R2)	51,57	208	310,71	66,50	0,214
3,33 (R3)	67,01	190	326,71	61,80	0,189
5,00 (R4)	22,16	210	149,36	36,06	0,001

A Figura 22 representa a curva de histerese da amostra estequiométrica (S), pela qual se pode perceber que esta amostra não apresenta saturação definida (Ms). Esta é uma característica de materiais superparamagnéticos e pode ser justificada pelos baixos tamanhos de cristalito dessa amostra.

A amostra S possui tamanho de cristalito de aproximadamente 20nm, por isso, seus agregados possuem diâmetro pequeno, abaixo do diâmetro crítico (Dc), que para a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é de 128nm (KRONMULLER, 1990 apud SOUZA, 2008). Sendo assim, as partículas passam a formar um monodomínio e passam a apresentar comportamento superparamagnético. Este comportamento pode ser verificado pela observação das extremidades da curva de histerese e do ínfimo sinal de magnetização.

Além disso, pode-se perceber que a amostra apresenta elevado valor para campo coercitivo (Hc), o que indica um comportamento típico de material duro. A justificativa para isso é a presença do comportamaneto ferromagnético na região central da curva, devido a agregados de partículas de magnetita. A explicação para a predominância do comportamento superparamagnético é a existência de uma maioria de agregados dispersos de hematita e magnetita (SP) frente à pequena quantidade de partículas de magnetita orientadas (FM).

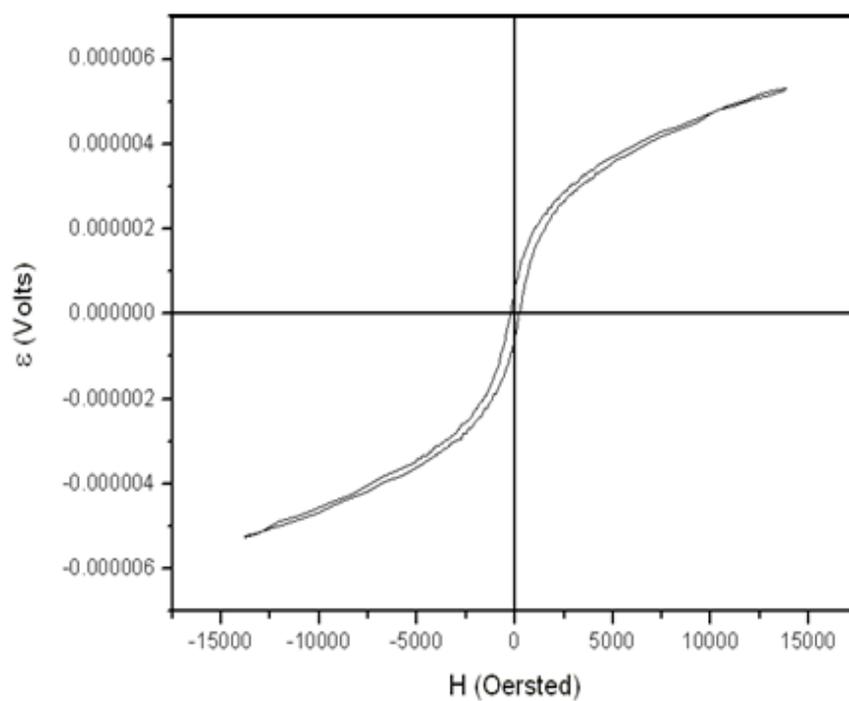


Figura 22 - Curva de histerese da amostra com razão uréia/nitrato estequiométrica (S)

## 5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, nanocristalinos de óxido de ferro (hematita e magnetita) foram sintetizados pelo processo de combustão em solução. Esse método mostrou-se eficaz na produção de pós de ferro ultrafino de elevada pureza (formando exclusivamente óxido de ferro), como pôde ser observado pela análise de DRX. Além disso, apresenta a vantagem de ser uma técnica rápida e econômica.

Pelo estudo das diferentes razões combustível-oxidante empregadas na SCS, verificou-se que aumentando a taxa de uréia-nitrato, aumentam também a quantidade de gás produzido e as temperaturas geradas. Por conta disso, observa-se um consequente aumento do tamanho de cristalito e do percentual de  $Fe_3O_4$  formado.

Através da análise de DRX, foi possível verificar que a amostra R4 possui o menor teor de  $Fe_3O_4$  e o maior tamanho de cristalito. Além disso, possui forte característica de material ferromagnético. Devido a todos esses fatores, pode-se concluir que a razão R4 (c/o= 5,00) apresentou resultado insatisfatório. Quanto às amostras R2 e R3 (razões c/o = 2,25 e 3,33, respectivamente), foi possível verificar que apresentaram comportamento magnético similar, possuindo os maiores valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) obtidos via SCS. Isso ocorreu porque estas amostras possuem elevados teores de magnetita. Essas amostras apresentaram comportamento predominantemente ferromagnético, cuja causa principal foi a formação de *clusters* de magnetita. Embora as formulações R2 e R3 tenham os maiores teores de  $Fe_3O_4$ , as mesmas não apresentaram resultados satisfatórios frente aos objetivos da presente pesquisa, uma vez que não possuem propriedades SP relevantes. Todavia, merecem destaque, tendo em vista que podem ser utilizadas para outros fins tecnológicos que requeiram propriedades FM e pequenos tamanhos.

A amostra estequiométrica (S) não apresentou saturação definida, possuindo o menor valor de  $M_s$ . Isto é justificável, já que possui os menores tamanhos de cristalito. Essa amostra foi a única que apresentou comportamento superparamagnético predominante (ainda que tenha sido possível verificar a presença desse comportamento também nas outras amostras,

mas de forma ínfima, isto é, com menor intensidade). Por conta disso e, também, do baixo tamanho de cristalito, da sintetização rápida e econômica, e da possibilidade de obtenção de amostra com elevado grau de pureza de óxido de ferro, conclui-se que a amostra em questão é bastante promissora para diversas aplicações tecnológicas, biomédicas e ambientais.

Em suma, a técnica de síntese por combustão em solução (SCS) mostrou-se satisfatória (ao menos para a amostra S) para a obtenção de óxido de ferro, nanostruturado com propriedades superparamagnéticas que foi o objetivo da presente pesquisa.

## REFERÊNCIAS

DALT, S. D. **Síntese por combustão em solução de  $MgFe_2O_4$  nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética.** 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: UFRGS, 2008.

FANCIO, E. **Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X.** 1999. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. 1999.

FERREIRA, R. V. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita,** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: UFMG, 2009.

FERREIRA, T. P. **Preparação e caracterização de materiais híbridos de magnetita/polianilina por polimerização in situ.** 2011. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Goiás. Anápolis: UEG, 2011.

GONTIJO, M. R. F. **Investigação das propriedades elétricas e magnéticas no composto  $BaNbXFe_2\text{-}XO_4$ .** 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Itajubá. Itajubá: UFI, 2007.

HARRISON, K. **Urea.** Disponível em: < [www.3dchem.com/molecules.asp?ID=351](http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=351)>. Acesso em: 25 maio 2011.

HEMATITE. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Hematite>>. Acesso em: 03 jun. 2011.

HILL, J.R.; HOWARD, J.C.; **Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using Rietveld Method.** *J. Appl. Cryst.* 20, p.467-474, 1987.

LIMA, A. N. C. **Obtenção e caracterização de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado através de síntese por combustão em solução**. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: UFRGS, 2007.

RIETVELD, H.M. 1969. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures**. Journal of Applied Crystallography. Vol. 2, p. 65-71.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro**. 2009. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória: UFES, 2009.

SOUZA, N. S. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro e de Grafite Magnética Fluida (GMF)**. 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: UFSC, 2008.

TOMA, H. E. **O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século**. Disponível em: <[http://www.ofitexto.com.br/conteudo/deg\\_230778.htm](http://www.ofitexto.com.br/conteudo/deg_230778.htm)>. Acesso em: 17 maio 2011.

TONIOLO, J.C. **Síntese de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução**. 2004. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre; UFRGS, 2004.

TONIOLO, J.C. **Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução**. 2009. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre; UFRGS, 2009.

TRISTÃO, J. C. **Materiais Nanoestruturados Magnéticos à Base de Ferro Recobertos por Carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações**. 2010. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais. , Belo Horizonte: UFMG, 2010.

VIALI, W. R. **Síntese e caracterização de nanopartículas de maghemita revestidas com ácido oleico para obtenção de fluidos magnéticos a base de óleos isolantes**. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás. Goiânia: UFG, 2009.

YAMAMURA, A. P. G. **Aplicação De Nanotecnologia No Meio Ambiente: Biossorvente Magnético Na Remoção De Urânio**. 2009. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo: IPEN/USP, 2009.

YOUNG, R.A.; **The Rietveld Method**; I.U.C., Oxford University Press Inc., New York; 1995.

## **ANEXO**

## A.1. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas por SCS podem ser observadas nas figuras 23, 24, 25 e 26.

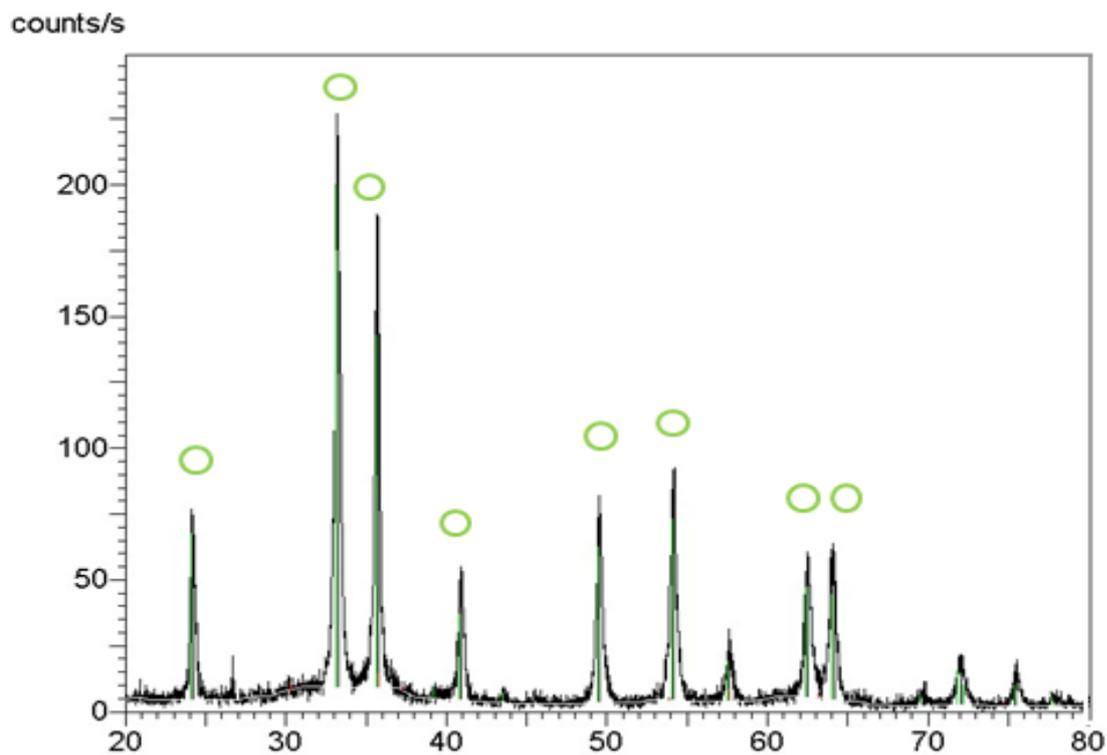


Figura 23 – Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão ureia-nitrato deficiente em combustível (L1)

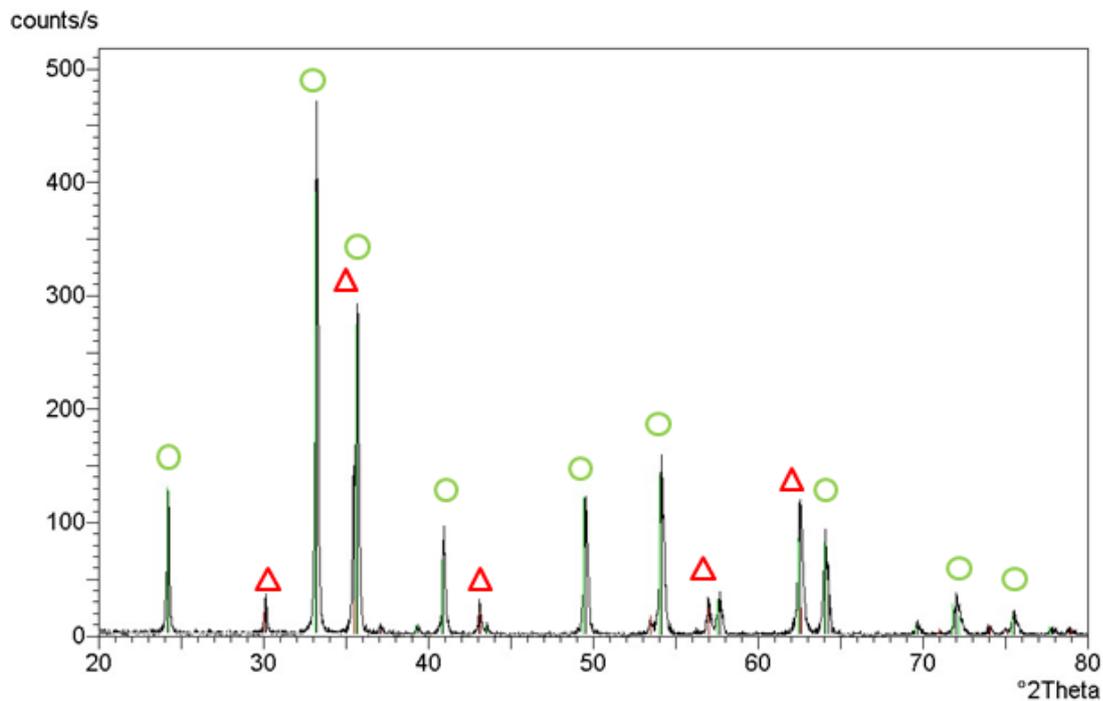


Figura 24 – Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão ureia-nitrato estequiométrica em combustível (S)

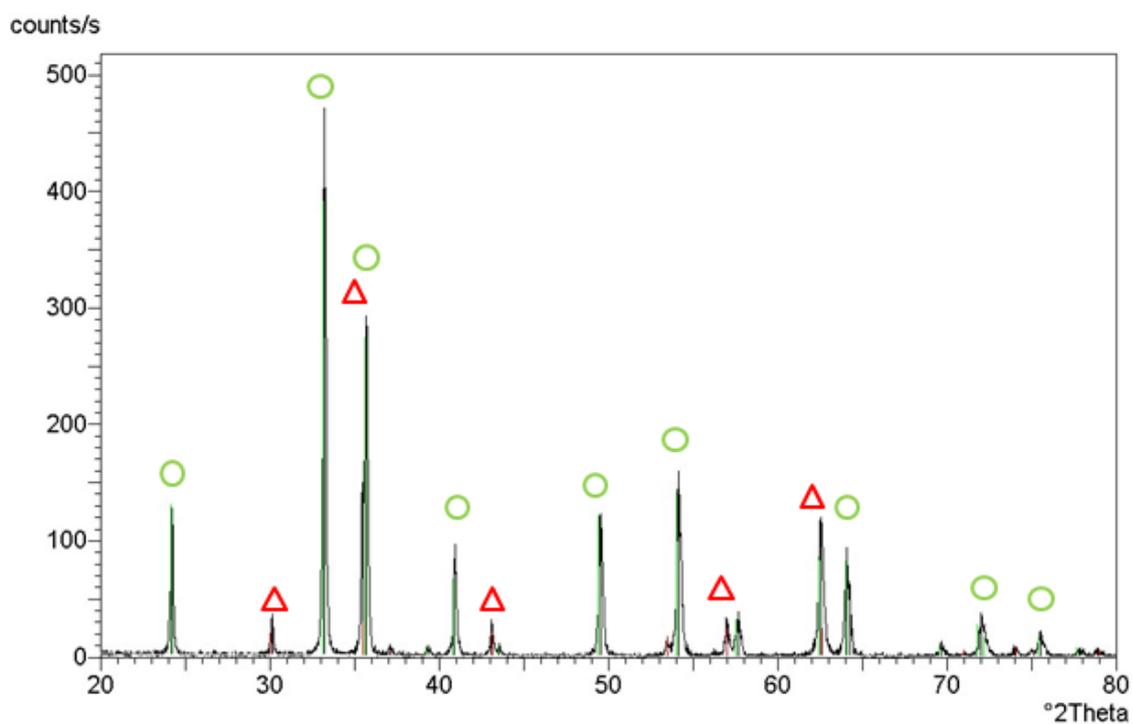


Figura 25 – Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão ureia-nitrato rica em combustível (R2)

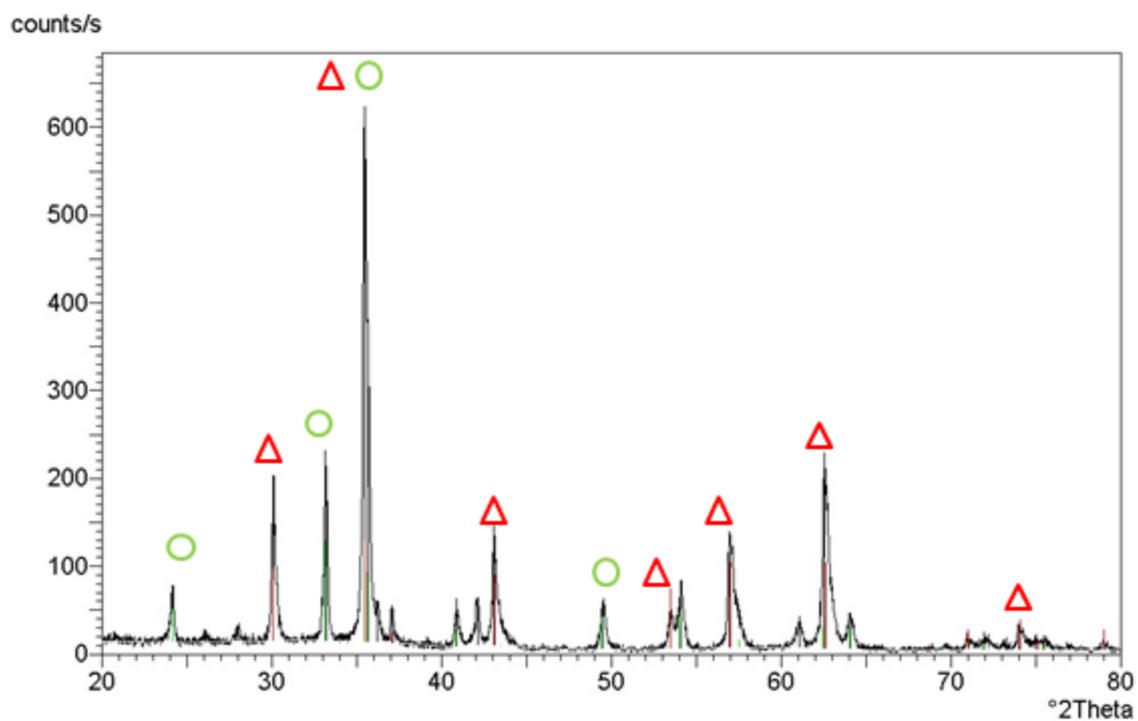


Figura 26 – Difração de raios X do produto sintetizado por SCS a partir da razão ureia-nitrato rica em combustível (R3)

## A.2. Quantificação de Fases pelo Método Rietveld

O método de Rietveld é uma técnica robusta para a análise quantitativa de fases minerais, através da difração de raios x. A quantificação de minérios de ferro com duas ou mais fases é possível de ser realizada em uma pequena fração de tempo.

A análise quantitativa, através do refinamento de Rietveld (Rietveld, 1969), é um método ideal para a caracterização de todas as fases existentes, simultaneamente, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento. Esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios x observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Após a preparação das amostras, todas as medidas e todos os cálculos podem ser feitos automaticamente.

A aproximação entre os padrões calculado e observado é feita pelo método de mínimos quadrados. A quantidade minimizada é o resíduo R (HILL,1987); (YOUNG,1995).

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2$$

onde :

$$w_i = 1/y_i$$

$y_{io}$  = intensidade observada no i-ésimo passo

$y_{ic}$  = intensidade calculada no i-ésimo passo

A intensidade observada é dada pela diferença entre a intensidade total  $y_i$  em cada posição  $2\theta_i$  e intensidade da radiação de fundo,  $B_i$  :

$$y_{io} = y_i - B_i$$

Assumindo a estatística de contagem de Poisson, o fator  $w_i$  a ser aplicado em  $y_{io}$  é:

$$w_i = 1 / [\sigma^2 (y_i) + \sigma^2 (B_i)]$$

A variância  $\sigma^2 (B_i)$  é fixada em zero e o fator  $w_i$  se reduz a :

$$w_i = 1 / y_i$$

Este fator reflete somente os erros estatísticos de contagem para as intensidades observadas e não considera os erros nas intensidades calculadas. Se o modelo estrutural não é adequado ou a forma do pico não estiver bem definida as intensidades calculadas estarão erradas (FANCIO, 1999).

A minimização por mínimos quadrados envolve um conjunto de equações que contém as derivadas das intensidades calculadas,  $y_{ic}$ , em relação aos parâmetros ajustáveis. As equações são resolvidas por inversão de matriz com elementos  $M_{jk}$ . Os elementos da matriz normal são dados por :

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[ (y_i - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ic}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ic}}{\partial x_k} \right) \right]$$

onde  $x_j$  e  $x_k$  representam os parâmetros ajustáveis.

Os procedimentos de aproximação por mínimos quadrados levam a criação e inversão de uma matriz  $m \times m$ , onde  $m$  é o número de parâmetros refinados. A função residual não é uma função linear, a solução deve ser encontrada através de um procedimento iterativo que considere as modificações infinitesimais,  $\Delta x_k$  :

$$\Delta x_k = \sum \frac{M_{jk}^{-1} \partial S_y}{\partial x_k}$$

As modificações são aplicadas aos parâmetros iniciais, aproximando o modelo a cada ciclo do refinamento. O modelo inicial deve ser o mais próximo possível da realidade devido a relação não linear entre os parâmetros ajustáveis e as intensidades. O desvio padrão para o  $j$ -ésimo parâmetro ajustado é dado por:

$$\sigma_j = \left[ \frac{M_{jj}^{-1} \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P + C} \right]^{1/2}$$

$M_{jj}^{-1}$  é o elemento diagonal da inversa da matriz normal,  $N$  é o número de observações,  $P$  é o número de parâmetros ajustados, e  $C$  é o número de vínculos impostos (FANCIO, 1999).