



# **PROJETO DE GRADUAÇÃO**

## **REVISÃO SOBRE OS DIFERENTES MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

Por,  
**Vítor Fonseca Azevedo**

**Brasília, 2 de dezembro de 2020**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
Faculdade de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica

## PROJETO DE GRADUAÇÃO

# REVISÃO SOBRE OS DIFERENTES MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

POR,  
**Vítor Fonseca Azevedo**

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção  
do grau de Engenheiro Mecânico.

### **Banca Examinadora**

Prof. Alysson Martins Almeida Silva (Dr.), UnB/ ENM  
(Orientador)

---

Prof. Daniel Monteiro Rosa (Dr.), UnB/ ENM

---

Prof. Edson Paulo da Silva (Dr.), UnB/ ENM

---

Prof. José Alexander Araújo (Dr.), UnB/ENM

---

Brasília, 2 de dezembro de 2020

*Dedico este trabalho  
aos meus pais, Iramar e Vilson, e  
aos meus irmãos, Caroline e Gabriel.*

## Agradecimentos

*Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para minha formação e ao desenvolvimento deste trabalho, seja ela direta ou indiretamente, sou humildemente grato a todos.*

*De forma especial, agradeço aos meus pais, Iramar e Vilson, e aos meus irmãos, Caroline e Gabriel pelo apoio e amor incondicional, motivação e paciência durante essa trajetória árdua em que caminhamos juntos, lado a lado.*

*Também sou grato a Júlia Clicia pela total consideração e apoio em todos os momentos que foram necessários aquelas palavras e demonstrações de carinho, incentivo e motivação.*

*Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos, Bruno, João Paulo e Lucas pela grande amizade e companheirismo durante as lutas diárias que enfrentamos ao longo da graduação.*

*E por último e não menos importante, agradeço enormemente ao professor Dr. Alysson, pela oportunidade, ensinamentos e orientações cruciais para elaboração e finalização deste trabalho.*

---

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo entre ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) sintetizadas pelos métodos de combustão, coprecipitação, hidrotérmico, microemulsão, sol-gel e sonoquímico. Um comparativo baseado na análise morfológica, estrutural e magnética obtidas através das técnicas de caracterização de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e magnetometria de amostra vibrante (MAV). Dessa maneira foi avaliado e comparado as estruturas em espinélio cúbico, geometrias, níveis de aglomeração e as propriedades magnéticas, como a magnetização de saturação, magnetização remanente e o campo coercitivo. E então, concluiu qual técnica, dentre essas citadas, forneceu o melhor conjunto de propriedades para o caso dessa ferrita de cobalto vir a compor um multiferróico.

---

## ABSTRACT

In this work, a comparative study was carried out between cobalt ferrites ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) synthesized by combustion, coprecipitation, hydrothermal, microemulsion, sol-gel and sonochemical methods. A comparative based on morphological, structural and magnetic analysis obtained through the characterization techniques such as X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electronic microscopy (TEM) and vibrant sample magnetometry (MAV). In this way, were evaluated and compared cubic spinel structures, geometries, agglomeration levels and magnetic properties, such as saturation magnetization, remaining magnetization and the coercive field. And then, concluded which technique, among those mentioned, provided the best set of properties in case this cobalt ferrite would compose a multiferroic.

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	1
1.2 OBJETIVOS .....	2
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS</b> .....	<b>3</b>
2.1.1 Fundamentos do magnetismo .....	3
2.1.2 Diamagnetismo.....	5
2.1.3 Paramagnetismo .....	5
2.1.4 Ferromagnetismo.....	6
2.1.5 Antiferromagnetismo .....	7
2.1.6 Ferrimagnetismo.....	7
2.1.7 Domínios magnéticos.....	7
2.1.8 Histerese .....	9
<b>2.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS</b> .....	<b>10</b>
2.2.1 Materiais dielétricos .....	10
2.2.2 Materiais ferroelétricos .....	11
2.2.3 Domínios ferroelétricos.....	11
2.2.4 Histerese ferroelétrica .....	13
<b>2.3 PROPRIEDADES ELÁSTICAS</b> .....	<b>14</b>
2.3.1 Materiais ferroelásticos .....	14
<b>2.4 MATERIAIS MULTIFERRÓICOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.5 FERRITA</b> .....	<b>17</b>
2.5.1 Estrutura cristalina da ferrita .....	17
2.5.2 Magnetismo da ferrita .....	19
2.5.3 Ferrita de cobalto.....	22
2.5.4 Síntese da ferrita de cobalto .....	24
<b>2.6 SOL – GEL</b> .....	<b>24</b>
2.6.1 Histórico .....	24
2.6.2 Sol, gel e gelificação .....	25
2.6.3 Processo sol-gel.....	26
2.6.4 Vantagens e desvantagens .....	27
2.6.5 Influência dos parâmetros no processo sol-gel .....	28
<b>2.7 COMBUSTÃO</b> .....	<b>30</b>
2.7.1 Introdução.....	30
2.7.2 Processo de Combustão.....	31
2.7.3 Influência dos parâmetros no processo de combustão .....	32
2.7.4 Aplicação.....	33
2.7.5 Vantagens e Desvantagens .....	34
<b>2.8 COPRECIPITAÇÃO</b> .....	<b>35</b>
2.8.1 Introdução.....	35
2.8.2 Processo da Coprecipitação.....	35
2.8.3 Influência dos parâmetros no processo de coprecipitação .....	37
2.8.4 Aplicação.....	38
2.8.5 Vantagens e desvantagens .....	39
<b>2.9 HIDROTHERMAL</b> .....	<b>40</b>
2.9.1 Introdução.....	40
2.9.2 Processo hidrotermal .....	40
2.9.3 Influência dos parâmetros no processo hidrotermal.....	42
2.9.4 Aplicação.....	42
2.9.5 Vantagens de desvantagens .....	43

<b>2.10 MICROEMULSÃO</b> .....	<b>44</b>
2.10.1 Introdução.....	44
2.10.2 Processo de Microemulsão.....	45
2.10.3 Influência dos parâmetros no processo de microemulsão.....	47
2.10.4 Aplicação.....	48
2.10.5 Vantagens e Desvantagens.....	49
<b>2.11 SONOQUÍMICO</b> .....	<b>50</b>
2.11.1 Introdução.....	50
2.11.2 Processo de sonoquímico.....	50
2.11.3 Influência dos parâmetros no processo de sonoquímico.....	52
2.11.4 Aplicação.....	52
2.11.5 Vantagens e desvantagens.....	53
<b>2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>54</b>
2.8.1 Difração de raios X (DRX).....	54
2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
2.8.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	56
2.8.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	57
<b>3 MÉTODOS E ANÁLISE DE RESULTADOS</b> .....	<b>58</b>
<b>3.1 COMBUSTÃO</b> .....	<b>58</b>
3.1.1 Procedimento experimental.....	58
3.1.2 Análise de difração de raios X (DRX).....	59
3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	60
3.1.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	61
<b>3.2 COPRECIPITAÇÃO</b> .....	<b>62</b>
3.2.1 Procedimento experimental.....	62
3.2.2 Análise de difração de raios X (DRX).....	63
3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	64
3.2.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	65
<b>3.3 MÉTODO HIDROTÉRMICO</b> .....	<b>66</b>
3.3.1 Procedimento experimental.....	66
3.3.2 Análise de difração de raios X (DRX).....	67
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	68
3.3.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	69
<b>3.4 MICROEMULSÃO</b> .....	<b>70</b>
3.4.1 Procedimento experimental.....	70
3.4.2 Análise de difração de raios X (DRX).....	72
3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	73
3.4.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	73
<b>3.5 SOL-GEL</b> .....	<b>74</b>
3.5.1 Procedimento experimental.....	74
3.5.2 Análise de difração de raios X (DRX).....	76
3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	77
3.5.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	77
<b>3.6 SONOQUÍMICO</b> .....	<b>79</b>
3.6.1 Procedimento experimental.....	79
3.6.2 Análise de difração de raios X (DRX).....	81
3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	82
3.6.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	82
<b>4 COMPARATIVO ENTRE OS MATERIAIS SINTETIZADOS</b> .....	<b>84</b>
4.1 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	84
4.2 PADRÕES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO (MEV e MET).....	86
4.3 PADRÕES DA MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV).....	88
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>92</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>93</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Demonstração do momento magnético associado a um elétron em orbita e a um elétron girando em torno do próprio eixo (CALLISTER, 2007). .....	5
Figura 2. (a) Representação da configuração dos momentos magnéticos do diamagnetismo na ausência e na presença de um campo magnético externo. (b) Representação da configuração dos momentos magnéticos do paramagnetismo na ausência e na presença de um campo magnético externo (CALLISTER, 2007). .....	6
Figura 3. Representação dos momentos magnéticos do ferromagnetismo na ausência de um campo magnético externo (CALLISTER, 2007). .....	6
Figura 4. (a) Representação dos domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético. (b) Representa a variação gradual na orientação dos momentos magnéticos ao longo da parede de um domínio (CALLISTER, 2007). .....	8
Figura 5. Representação do comportamento de $B$ em função de $H$ para um material ferromagnético ou ferrimagnético (CALLISTER, 2007). .....	9
Figura 6. Densidade do fluxo magnético em função da intensidade do campo magnético par um material ferromagnético que está sujeito ao ciclo de Histerese (CALLISTER, 2007). .....	10
Figura 7. (a) Representação de um cristal com centro simétrico. (b) Representação de um cristal com centro assimétrico (GUARANY, 2004). .....	12
Figura 8. Representação dos domínios de um material ferroelétrico na (a) Ausência de campo elétrico, (b) Presença de um campo elétrico e (c) Após a retirada do campo elétrico (OLIVEIRA, 2012). .....	12
Figura 9. Representação do ciclo de histerese para materiais ferroelétricos (OLIVEIRA, 2012). .....	13
Figura 10. Representação do ciclo de histerese para materiais ferroelásticos (DE OLIVEIRA, 2007). .....	15
Figura 11. Representação esquemática do sítio tetraédrico e do sítio octaédrico (SILVA, 2008). .....	18
Figura 12. Representação de uma estrutura cúbica de espinélio (ANDERSEN; CHRISTENSEN, 2015). .....	18
Figura 13. Representação esquemática dos momentos magnéticos nos sítios A e B, para ferrita com grau de inversão zero (Autor, 2019). .....	21
Figura 14. Representação esquemática dos momentos magnéticos nos sítios A e B, para ferrita com grau de inversão um (Autor, 2019). .....	22
Figura 15. Esquema simplificado do processo Sol-Gel (PIERRE, 2013). .....	26
Figura 16. (a) Representação esquemática do primeiro procedimento utilizado, (b) Representação esquemática do segundo procedimento utilizado (SAJJIA, 2010). .....	29

Figura 17: Esquematização da síntese de nanopartículas pelo método de combustão (Autor, 2020).....	31
Figura 18: Representação da síntese da ferrita de cobalto por combustão (Adaptado de FONSECA, 2018).....	34
Figura 19: Mecanismo de formação de partículas na coprecipitação (TARTAJ, 2003). 37	
Figura 20: Representação da síntese de ferrita de cobalto por coprecipitação (Adaptado de SANTOS, 2008). ....	39
Figura 21: Esquematização do processo de nucleação e crescimento das nanopartículas (TRIVINHO-STRIXINO, 2015). ....	41
Figura 22: Esquema do aparato experimental para reações hidrotermais (NOVA, 2016). ....	42
Figura 23: Esquema da síntese pelo método hidrotermal (MORIYAMA, 2014). ....	43
Figura 24: Tipos de microemulsões (DAMASCENO, 2011). ....	45
Figura 25: Esquema da formação de nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> via microemulsão (Adaptado de LIN, 2008). ....	46
Figura 26: Representação da síntese da ferrita de cobalto em microemulsão água em óleo (Adaptado PILLAI; SHAH, 1996). ....	49
Figura 27: Esquematização do fenômeno de cavitação (RAMALHO, 2019). ....	51
Figura 28: Esquema da rota utilizada na síntese de ferrita de cobalto por Sonoquímico (Autor, 2020).....	53
Figura 29. Representação esquemática da lei de Bragg (CALLISTER, 2007). ....	55
Figura 30: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método de combustão (Autor, 2020). ....	58
Figura 31: Difrátogramas das ferritas de cobalto produzidas por combustão e calcinadas a 500 °C e 800 °C (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016).....	59
Figura 32: Micrografias das ferritas de cobalto produzidas por combustão e calcinadas a 500 °C e 800 °C (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016). ....	60
Figura 33: Curva do ciclo de magnetização para as ferritas de cobalto produzidas por combustão e calcinadas a 500°C e 800°C (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016).....	61
Figura 34: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação (Autor, 2020).....	63
Figura 35: Difrátograma da ferrita de cobalto produzida por coprecipitação (Adaptado de MAAZ, 2007). ....	64
Figura 36: Micrografia da ferrita de cobalto produzida por coprecipitação (Adaptado de MAAZ, 2007). ....	65
Figura 37: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida por coprecipitação (Adaptado de MAAZ, 2007).....	65

Figura 38: (a) Relação entre a coercividade e o tamanho das partículas. (b) Relação entre a magnetização de saturação e o tamanho das partículas (Adaptado de MAAZ, 2007). .....	66
Figura 39: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método hidrotérmico (Autor, 2020). .....	67
Figura 40: Difratoograma da ferrita de cobalto produzida pelo método hidrotérmico (Adaptado de ALLAEDINI, 2015). .....	68
Figura 41: Micrografias da ferrita de cobalto produzida pelo método hidrotermal com aproximações de: a) 1000x, b) 10000x (Adaptado de ALLAEDINI, 2015).....	69
Figura 42: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida pelo método hidrotérmico (Adaptado de ALLAEDINI, 2015). .....	69
Figura 43: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método de microemulsão (Autor, 2020). .....	71
Figura 44: Difratoograma da ferrita de cobalto produzida por microemulsão (Adaptado de PILLAI; SHAH, 1996). .....	72
Figura 45: micrografia da ferrita de cobalto produzida por microemulsões (Adaptado de PILLAI, 1996). .....	73
Figura 46: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida por microemulsão (Adaptado de PILLAI; SHAH 1996). .....	74
Figura 47: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método de microemulsão (Autor, 2020). .....	75
Figura 48: Difratoograma da ferrita de cobalto produzida por sol-gel (Adaptado de VENTURINI JUNIOR, 2015). .....	76
Figura 49: Micrografias da ferrita de cobalto produzida por sol-gel em diferentes aproximações (Adaptado de VENTURINI JUNIOR, 2015). .....	77
Figura 50: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida por sol-gel (Adaptado de VENTURINI JUNIOR, 2015). .....	78
Figura 51: Representação esquemática do aparato experimental para síntese da ferrita de cobalto. (1) Processador sônico, (2) transdutor, (3) mistura de reagentes, (4) agitador magnético com aquecedor, (5) suporte e (6) refrigerador de água (Adaptado de GOSWANI, 2013). .....	79
Figura 52: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método sonoquímico (Autor, 2020). .....	80
Figura 53: Difratoograma da ferrita de cobalto produzida por sonoquímico (Adaptado de GOSWANI, 2013). .....	81
Figura 54: Micrografias da ferrita de cobalto produzida por sonoquímico com aproximações de: a) 64000x e b)100000x (Adaptado de GOSWANI, 2013). .....	82
Figura 55: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida por sonoquímico (Adaptado de GOSWANI, 2013). .....	83

Figura 56: Comparativo entre os difratogramas das ferritas de cobalto produzidas por cada método (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007; ALLAEDINI, 2015; PILLAI; SHAH, 1996; VENTURINI JUNIOR, 2015; GOSWANI, 2013). .....	85
Figura 57: Comparativo entre as micrografias das ferritas de cobalto produzidas (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007; ALLAEDINI, 2015; PILLAI; SHAH, 1996; VENTURINI JUNIOR, 2015; GOSWANI, 2013). .....	87
Figura 58: Comparativo entre as curvas do ciclo de magnetização das ferritas de cobalto (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007; ALLAEDINI, 2015; PILLAI; SHAH, 1996; VENTURINI JUNIOR, 2015; GOSWANI, 2013). .....	88
Figura 59: Comparativo entre a curva obtida (a) e a curva teórica (b) da coercividade versus diâmetro das nanopartículas (MAAZ, 2007; Autor, 2020). .....	90
Figura 60: Comparativo entre a curva obtida (a) e a curva teórica (b) da magnetização de saturação versus diâmetro das nanopartículas (MAAZ, 2007; Autor, 2020).....	90

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Devido aos avanços em inovação, ciência e tecnologia, o campo da nanociência e da nanotecnologia tem desenvolvido nanomateriais para fins tecnológicos através de processos químicos e físicos alternativos, contribuindo para o aumento da produção tecnológica, científica e de recursos humanos no país. Existem diversos tipos de materiais originados pela nanociência, entre eles tem-se uma atenção especial para os materiais multiferróicos, mais especificamente os multiferróicos que apresentam a combinação da propriedade ferrimagnética com a propriedade ferroelétrica, pois o campo de utilização desses materiais é cada vez mais amplo, devido a uma incessante demanda por dispositivos eletrônicos multifuncionais. Pode-se ter um entendimento do futuro tecnológico em conjunto com esse tipo de material quando percebe a quantidade de dispositivos eletromagnéticos que existem no mercado que poderiam ser substituídos pelos dispositivos multiferróicos, como motores, turbinas, geradores, transformadores, antenas, memórias para computadores, celulares, fone de ouvido, alto-falantes e etc (ANDRADE, 2012).

O desempenho de um multiferróico está diretamente ligado a estrutura em que suas propriedades estão relacionadas, pois uma estrutura que permite a transferência de energia eletromagnética com perdas mínimas é essencial. Com isso, se tornou muito atrativo o estudo de novas técnicas de obtenção e caracterização dessas nanoestruturas, sendo uma área científica recente que ainda enfrenta grandes desafios como a combinação entre duas propriedades, como o ferrimagnetismo e a ferroeletricidade devido à dificuldade de ocorrência de ambas em algumas situações, mas através de estudos já realizados é possível obter essa união simultânea a partir da obtenção dos materiais compósitos. Pois, para um total aproveitamento dos multiferróicos é necessário que além da coexistência das propriedades elétricas e magnéticas, ocorra a interação entre elas (ANDRADE, 2012; SALAS; VALENZUELA; 2015).

A propriedade ferrimagnética que irá contribuir para esse sistema multiferróico advém de materiais conhecidos como ferritas, que são nanopartículas magnéticas de um óxido misto de ferro com outro metal ( $MFe_2O_4$ ). Esses materiais apresentam excelentes propriedades magnéticas, tornando-os crescentes em áreas como física, química, ciência dos materiais, biologia e medicina. Em destaque, tem-se a ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ), que é objeto de interesse em diversos estudos, assim como no presente trabalho (SANTOS, 2008).

As nanopartículas de ferrita de cobalto apresentam certas características que os tornam interessantes para a comunidade científica, como a magnetorresistência, magneto-ótica, alto valor de coercividade, moderada magnetização de saturação, alto valor de anisotropia magnetocristalina cúbica,

elevada cristalinidade, estabilidade química e dureza mecânica. Sendo essas características dependentes das técnicas utilizadas para produzir esse material, pois existem diversos métodos capazes de sintetizá-lo, como a combustão, coprecipitação, síntese hidrotermal, microemulsões, sol-gel e sonoquímico. Além de apresentarem alguns parâmetros de síntese que podem comprometer ou melhorar ainda mais a qualidade dessa ferrita (PIERRE, 2013).

E devido a essa variedade de métodos capazes de sintetizar essa ferrita, faz-se necessário escolher aquele que atenda à necessidade de produzir uma ferrita de cobalto que apresente características morfológicas, estruturais e magnéticas adequadas, para ser aplicada na composição de um material multiferrítico, como uma estrutura em espinélio cúbico, moderada magnetização de saturação e elevada coercividade. Então, essa escolha somente é adequada após um estudo comparativo entre essas nanopartículas produzidas por cada método através de dados experimentais obtidos pelas técnicas de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e a Magnetometria de amostra vibrante que avaliem essas características.

## 1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo realizar um estudo comparativo entre nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) produzidas por combustão, coprecipitação, hidrotérmico, microemulsão, sol-gel e sonoquímico e observar a formação da estrutura em espinélio cúbico, geometria, nível de aglomeração e propriedades magnéticas, como magnetização de saturação, magnetização remanente e campo coercitivo. Esse comparativo será realizado com base em dados obtidos pelas técnicas de caracterização de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônicas de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Magnetometria de amostra vibrante (MAV), proporcionando uma análise físico-química que reflète as características morfológicas, estruturais e magnéticas. Com isso, será observado as diferenças existentes nessas propriedades físicas e magnéticas entre essas ferritas a fim de indicar qual o método que melhor proporciona uma amostra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que expresse suas melhores características de estrutura em espinélio cúbico, comportamento ferrimagnético, moderada magnetização de saturação e alta coercividade, para possuir aplicação em um material multiferrítico.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O fenômeno do magnetismo está associado a força ou a influência de atração ou de repulsão imposta por materiais sobre outros materiais. Dispositivos como geradores e transformadores de energia elétrica, motores elétricos, rádios, televisões, telefones, computadores exploram o magnetismo e os materiais magnéticos para executar suas funções. Alguns exemplos de materiais com características magnéticas são o ferro, alguns aços e o mineral magnetita que ocorre naturalmente. O interessante é que apesar de apresentarem características magnéticas, os materiais são diferentes quanto ao seu comportamento diante de um campo magnético, podendo ser influenciados em maior ou em menor grau. Diante disso é possível diferenciar certos fenômenos magnéticos, como o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e ferrimagnetismo (CALLISTER, 2007).

#### 2.1.1 Fundamentos do magnetismo

O magnetismo teve início através do mineral magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pois foi considerado o primeiro material magnético devido as suas características peculiares para a época. A partir dessa descoberta, o meio científico através de pesquisas tentavam produzir propriedades magnéticas, só então com a descoberta em 1820 por Hans Christian Oersted de que a corrente elétrica produzia um campo magnético, pode-se produzir o primeiro eletromagneto que gerou campos magnéticos com altas intensidades quando comparadas com a magnetita (CULLITY; GRAHAM, 2008).

Através do experimento que consistia em uma bobina cilíndrica, conhecida como solenoide, composta por  $N$  espiras próximas de comprimento  $l$  que conduz uma corrente  $I$ , é possível gerar um campo magnético de intensidade  $H$  (CALLISTER, 2007), dado por:

$$H = \frac{NI}{l} . \quad (2.1)$$

Com a produção do campo magnético é possível medir a indução magnética, indicada por  $B$ , esse parâmetro diz qual a amplitude do campo magnético interno em uma substância que está interagindo com o campo magnético externo  $H$  de outro material. Vale ressaltar que tanto o campo externo quanto o campo interno são vetores de campo, ou seja, além da magnitude eles apresentam também direção e sentido no espaço (CALLISTER, 2007; CULLITY; GRAHAM, 2009). Para relacionar a intensidade do campo magnético externo com a indução magnética é necessário utilizar o parâmetro  $\mu$ , que é

conhecido como permeabilidade, que nada mais é do que uma propriedade do meio que está interagindo com o campo magnético externo, então essa relação fica sendo (CALLISTER, 2007):

$$B = \mu H. \quad (2.2)$$

Em que no vácuo, essa permeabilidade ( $\mu_0$ ) tem o valor de  $4\pi \times 10^{-7}$  ( $1,257 \times 10^{-6}$ ) e serve como referência para a determinação da densidade de fluxo no vácuo (CULLITY; GRAHAM, 2009; CALLISTER, 2007), através de:

$$B_0 = \mu_0 H. \quad (2.3)$$

As propriedades magnéticas podem ser descritas através de diversos parâmetros, como a razão entre a permeabilidade em um material e a permeabilidade no vácuo, que é representado por  $\mu_r$ , conhecido como permeabilidade relativa, e representa a medida do grau em que um material pode ser magnetizado, ou seja, a facilidade em que um campo  $B$  pode ser induzido na presença de um campo externo  $H$ , a permeabilidade relativa é dada por (CALLISTER, 2007):

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}. \quad (2.4)$$

Outro parâmetro de campo magnético seria a magnetização do sólido, que é:

$$B = \mu_0(H + M). \quad (2.5)$$

Onde o termo  $\mu_0 M$  é uma medida de como o momento magnético no interior de certo material tende a ficar alinhado na presença de um campo externo. Sendo que a magnitude  $M$  é proporcional ao campo externo por (COEY, 2009; CALLISTER, 2007):

$$M = X_m H. \quad (2.6)$$

Sendo  $X_m$  a suscetibilidade magnética, que nada mais é do que a medida da tendência que um material tem de se magnetizar, podendo ainda ser relacionada com a permissividade da seguinte forma (CALLISTER, 2007):

$$X_m = \mu_r - 1. \quad (2.7)$$

O movimento circular de um elétron em volta do núcleo pode ser considerado um pequeno circuito circular com corrente, gerando assim um campo magnético muito pequeno ao longo do seu eixo de rotação, essa condição somada ao giro do elétron em torno do próprio eixo, ocasionando também um campo magnético ao longo desse outro eixo de rotação, que dá sustentação ao fato de cada elétron possuir momentos magnéticos, logo as propriedades magnéticas macroscópicas dos materiais são consequência desses campos magnéticos que por sua vez são consequência dessas duas condições citadas como pode ser mais bem visualizada pela Figura 1. Esses momentos magnéticos são chamados de spins e podem estar em apenas uma direção ou em uma direção antiparalela, e a partir da aplicação de um campo magnético externo que vai interagir com esses momentos magnéticos resultando em

fenômenos como o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (KITTEL, 2006; CALLISTER, 2007).

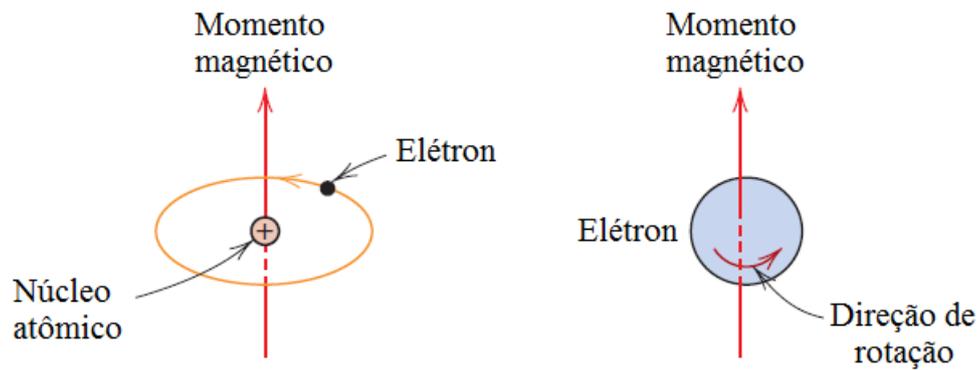


Figura 1. Demonstração do momento magnético associado a um elétron em órbita e a um elétron girando em torno do próprio eixo (CALLISTER, 2007).

### 2.1.2 Diamagnetismo

Representa uma forma muito fraca de magnetismo não permanente, esse magnetismo existe apenas quando está sob o efeito do campo externo. Funciona basicamente porque o campo externo causa uma mudança no movimento orbital dos elétrons, gerando assim um ordenamento dos momentos magnéticos no sentido oposto ao campo externo aplicado, sendo a magnitude desse campo induzido extremamente baixa. Com isso, a permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ) é ligeiramente menor que um, apresenta também uma susceptibilidade magnética ( $X_m$ ) negativa, isso significa que a magnitude do campo magnético interno  $B$  seja menor do que no vácuo. Pela Figura 2a, pode-se perceber o efeito do campo magnético externo nesse material diamagnético e também como esse material se comporta com a ausência de um campo externo (CALLISTER, 2007).

### 2.1.3 Paramagnetismo

Os materiais com característica de paramagnético apresenta momento magnético naturalmente sem que necessariamente seja preciso a aplicação de um campo magnético externo, isso ocorre porque os spins não foram totalmente cancelados entre si. Mas esses momentos magnéticos não tem uma orientação preferencial, estando totalmente arranjados de forma aleatória, apesar disso, na presença da aplicação de um campo magnético externo os arranjos são afetados resultando na magnetização preferencialmente orientada, com isso os spins são alinhados no mesmo sentido do campo externo. Esse efeito provoca um aumento na permeabilidade relativa  $\mu_r$ , apresentando uma susceptibilidade de pequenos valores positivos, pois a magnitude do campo magnético interno  $B$  é maior do que no vácuo, diferenciando da característica observada no diamagnetismo (CALLISTER, 2007 CULLITY;

GRAHAM, 2009). O efeito na presença e na ausência do campo externo em um material paramagnético pode ser observado na Figura 2b.

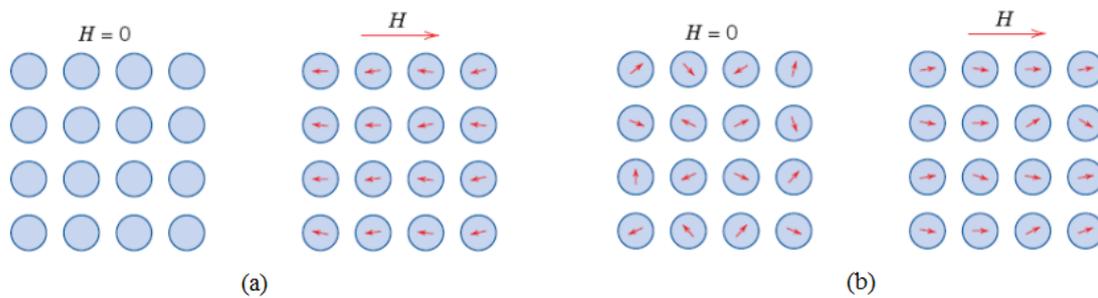


Figura 2. (a) Representação da configuração dos momentos magnéticos do diamagnetismo na ausência e na presença de um campo magnético externo. (b) Representação da configuração dos momentos magnéticos do paramagnetismo na ausência e na presença de um campo magnético externo (CALLISTER, 2007).

### 2.1.4 Ferromagnetismo

Na ausência de um campo magnético externo, os materiais ferromagnéticos possuem momentos magnéticos espontâneos, com seus spins alinhados em uma direção preferencial. Esse fenômeno é visível em metais de transição ferro, cobalto, níquel e algumas terras raras como o gadolínio. A permanência desses momentos magnéticos é resultado dos spins dos elétrons que não são cancelados, também devido à contribuição do momento magnético orbital, e por último tem a contribuição do acoplamento de interações, isso faz com que os momentos magnéticos de spins resultantes de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo externo. Os materiais com essas características apresentam elevadas e positivas susceptibilidades magnéticas, eles também apresentam variações de suas propriedades com relação à temperatura, pois abaixo da temperatura de Curie os spins ainda conseguem manter o alinhamento para manter a característica de ferromagnético, mas quando a temperatura de Curie é superada ocorre uma desorganização no alinhamento dos spins levando a perda da característica ferromagnética, tornando-se um material paramagnético (CALLISTER, 2007; CULLITY; GRAHAM, 2009). O ferromagnetismo na ausência do campo externo está representado na Figura 3.

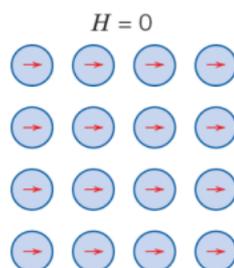


Figura 3. Representação dos momentos magnéticos do ferromagnetismo na ausência de um campo magnético externo (CALLISTER, 2007).

### **2.1.5 Antiferromagnetismo**

O fenômeno citado anteriormente em que ocorre o acoplamento do momento magnético entre átomos ou íons vizinhos dos materiais ferromagnéticos também pode ocorrer de uma forma diferente, pois esse acoplamento resulta em um alinhamento antiparalelo, ou seja, alinhamento dos spins em direções opostas, resultando em um momento magnético líquido zero, cancelando totalmente o momento, com isso tem-se a existência dos materiais antiferromagnéticos que são um subgrupo dos ferromagnéticos (CALLISTER, 2007).

### **2.1.6 Ferrimagnetismo**

Os materiais ferrimagnéticos também possuem a característica de apresentar a magnetização espontânea como no ferromagnetismo, sendo então uma sub categoria desse conjunto. Como foi visto, no ferromagnetismo tem-se o alinhamento dos spins em uma direção preferencial devido ao acoplamento dos momentos magnéticos, mas no caso dos materiais ferrimagnéticos existe um desbalanceamento dos momentos dos spins. Nesse fenômeno há o emparelhamento similar ao que ocorre nos materiais antiferromagnéticos, alinhamento antiparalelo, e mesmo de maneira oposta não há o cancelamento completo dos momentos magnéticos, possibilitando o aparecimento de uma magnetização espontânea similar ao que é observado no ferromagnetismo (CALLISTER, 2007, KITTEL, 2006). Esses materiais ferrimagnéticos possui a mesma relação com a temperatura vista nos ferromagnéticos, em temperaturas abaixo da temperatura de Curie, há magnetização normalmente, acima da temperatura de Curie não há magnetização, perdendo suas propriedades e se tornando um material paramagnético (KITTEL, 2006; CULLITY; GRAHAM, 2009).

### **2.1.7 Domínios magnéticos**

Determinadas regiões dentro de um material ferromagnético ou ferrimagnético possuem alinhamento magnético em uma mesma direção, fazendo com que essas pequenas regiões apresentem momento magnético em direções que variem de região para região. Essas regiões de dimensões microscópicas são conhecidas como domínios e apresentam contornos ou paredes de domínio em que a direção de magnetização muda gradualmente, então em uma peça com dimensões macroscópicas existe um grande número de domínios e todos poderão ter diferentes orientações de magnetização, sendo que a soma vetorial de todos os domínios é que resulta da magnetização resultante do material, podendo ser não magnetizada, com resultante igual a zero ou magnetizada, com resultante diferente de

zero (CALLISTER, 2007; KITTEL, 2006), a representação dos domínios e de seus contornos estão representados na Figuras 4a e 4b.

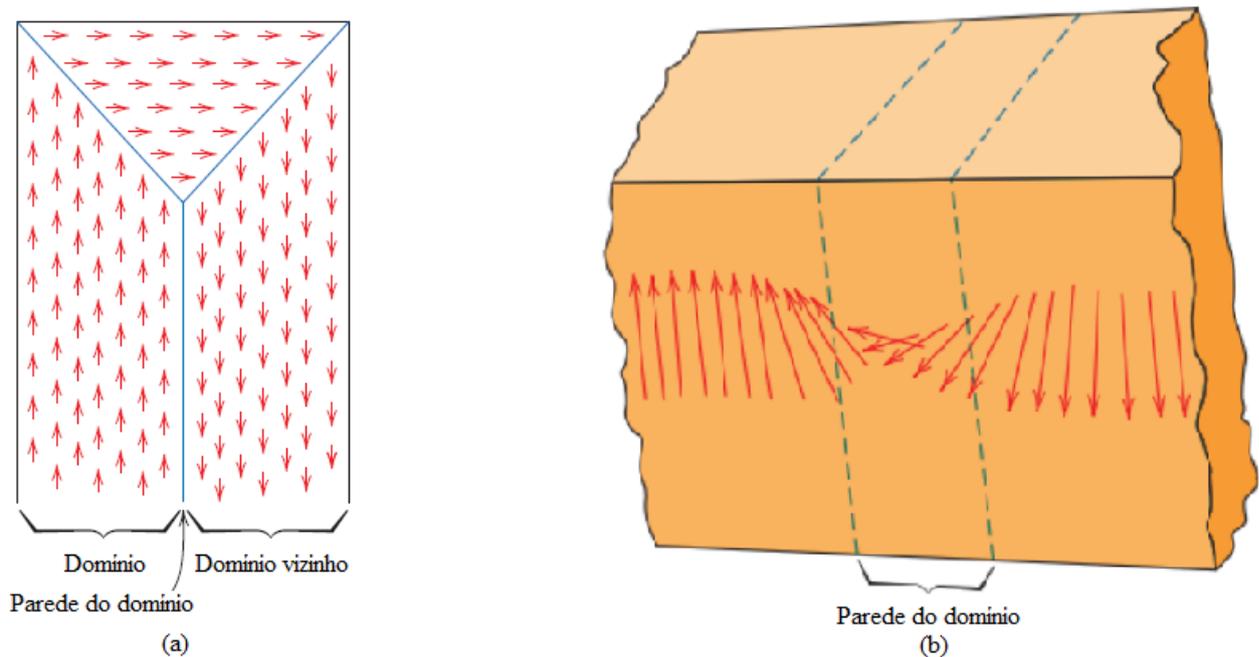


Figura 4. (a) Representação dos domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético. (b) Representa a variação gradual na orientação dos momentos magnéticos ao longo da parede de um domínio (CALLISTER, 2007).

Como os domínios apresenta direções diferentes, então é compreensível perceber que a magnetização resultante não será a máxima que o material é capaz de atingir, logo é necessário à utilização de um campo externo para que atinja o valor máximo de magnetização. Conforme um campo  $H$  é aplicado, os domínios alteram sua forma e tamanho através do movimento dos contornos. Para entender como funciona o processo de mudança nos domínios magnéticos tem-se a Figura 5, em que as letras de U a Z estão representando as estruturas esquemáticas dos domínios em vários pontos ao longo da curva de  $B$  em função de  $H$ . Pela Figura 5, primeiramente os domínios estão orientados aleatoriamente, cada um com sua direção preferencial de modo que sua magnetização resultante seja zero (Ponto U), a partir do momento que se inicia a aplicação do campo magnético  $H$  os domínios que apresentam orientação parecida com a orientação do campo externo começam a se desenvolver e a ocupar espaços que antes eram de domínios com direção totalmente oposta ao campo externo (pontos V, W e X), esse processo continua com o aumento da intensidade com campo externo  $H$  até que os domínios se tornem um único domínio com direção totalmente alinhado com  $H$ , atingindo o ponto de saturação magnética, ponto onde se tem a magnetização máxima (ponto Z) (CALLISTER, 2007).

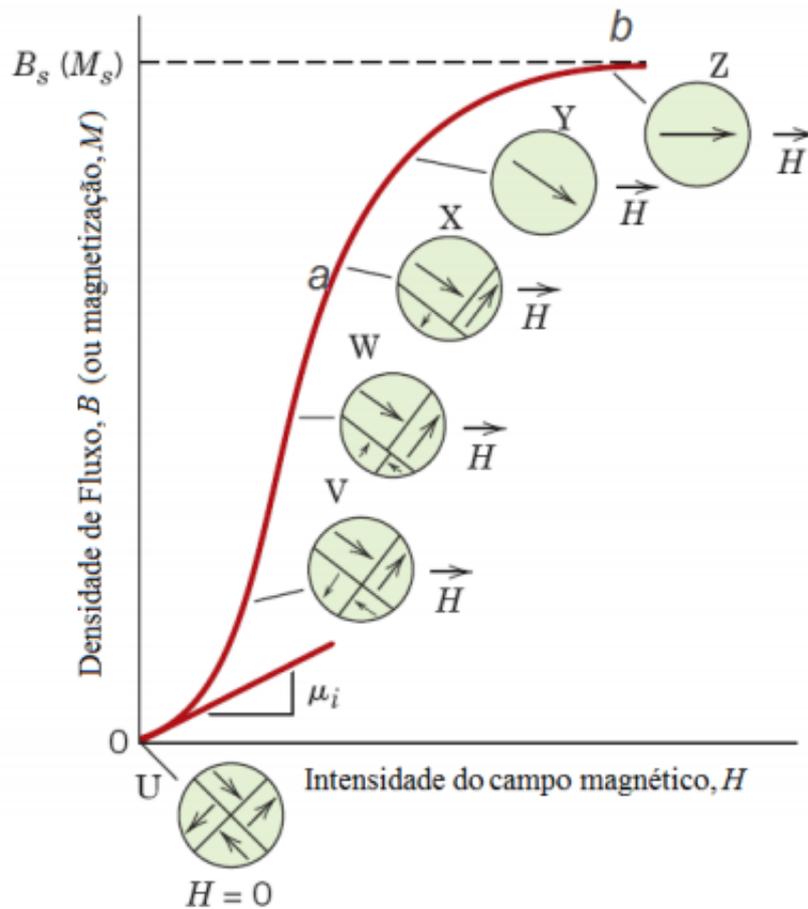


Figura 5. Representação do comportamento de  $B$  em função de  $H$  para um material ferromagnético ou ferrimagnético (CALLISTER, 2007).

### 2.1.8 Histerese

O efeito da histerese é causado quando o campo magnético externo é gradualmente reduzido causando o retorno da curva  $B$  em função de  $H$  fora do caminho original discutido anteriormente, existindo ainda o efeito de um campo  $B$  residual conhecido como densidade de fluxo de remanescente, quando  $H$  for zero. Esse ponto de remanência e o ponto de magnetização de saturação são representados pelos pontos R e S respectivamente na Figura 6, onde está representado o ciclo de histerese levado até a magnetização de saturação. Esse processo consiste primeiramente em aplicar um campo externo  $H$  até atingir a saturação no ponto S, posteriormente esse campo externo é reduzido até zero restando uma fração de domínios magnéticos orientados resultando na existência da remanência  $B_r$ , representado no ponto R. Para atingir o ponto C do ciclo, deve-se reduzir o campo  $B$  até zero aplicando um campo  $H$  com magnitude  $-H_c$  na direção oposta ao campo original, sendo então  $H_c$ , chamado de coercividade, com esse campo na direção inversa o ponto C é atingido e logo depois é atingido à saturação inversa no ponto S' e para fechar o ciclo é aplicado novamente o campo  $H$  na

direção original até atingir novamente o ponto de saturação  $S$ , mas antes disso também é produzido o ponto de remanência negativa  $-B_r$  e uma coercividade positiva  $+H_c$  (CALLISTER, 2007).

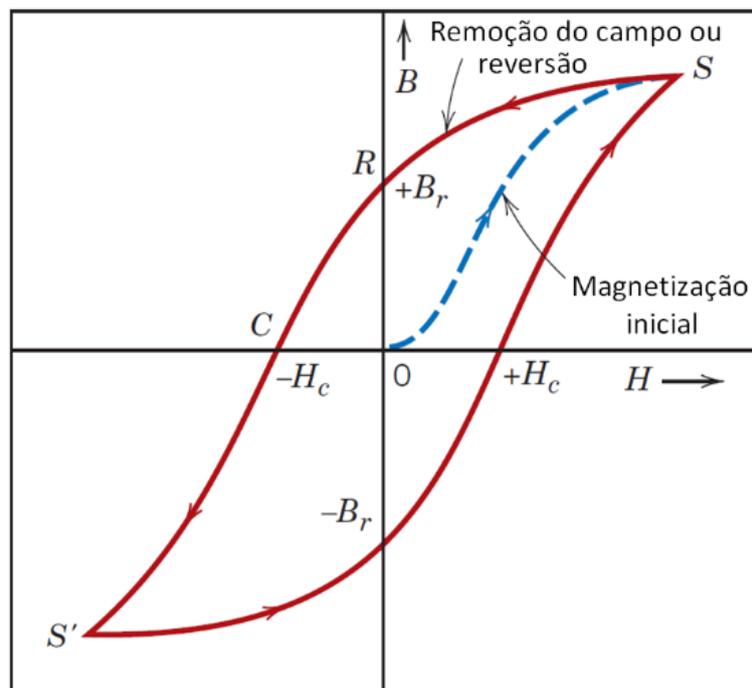


Figura 6. Densidade do fluxo magnético em função da intensidade do campo magnético para um material ferromagnético que está sujeito ao ciclo de Histerese (CALLISTER, 2007).

## 2.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

### 2.2.1 Materiais dielétricos

Os materiais dielétricos compreendem a classe de materiais isolantes, geralmente utilizados no confinamento de energia elétrica, para fins de segurança ou para armazenamento de energia. Os materiais isolantes pela influência de um campo elétrico ( $E$ ), diferentemente dos materiais condutores ou semicondutores, gera um deslocamento das cargas sem liberá-las dos átomos ou moléculas, com isso ocorre à formação de dipolos elétricos, ou seja, uma polarização ( $P$ ). Esses materiais dielétricos podem ainda ser divididos em duas classes, polares e não polares, pois apesar de todos os dielétricos formarem dipolos, apenas os dielétricos polares apresentam dipolos permanentes, resultando em dipolos mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Já os dielétricos não polares apresentam polarização apenas na presença de um campo elétrico externo. Dentro dos dielétricos polares existe ainda um subgrupo que tem a característica diferencial de ter a direção da polarização fortemente dependente da direção do campo elétrico, além disso, tem a dependência entre a polarização e a temperatura, existindo uma faixa em que não há polarização. Esses são os chamados, materiais ferroelétricos (BOTTCHER, 1978).

## 2.2.2 Materiais ferroelétricos

Como mencionado anteriormente, esses materiais pertencem à classe dos sistemas dielétricos polares e apresentam a característica de possuírem polarização elétrica espontânea, estável em uma faixa de temperatura definida, podendo ainda ser reorientado a partir da aplicação de um campo elétrico conveniente (JEFFE, 1971). Dentre todos os materiais estudados com características ferroelétricas, o que trouxe maior contribuição para o entendimento do fenômeno da ferroeletricidade foi o titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ . Com isso foi possível entender que o motivo da ferroeletricidade é a assimetria estrutural do sistema cristalino, pois com isso o sistema acaba obtendo a formação do dipolo elétrico. Uma particularidade dos ferroelétricos é a variação na permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ), pois em torno de certa temperatura, conhecida com temperatura de Curie ( $T_c$ ), há mudança no quanto um campo elétrico influencia a formação do dipolo. Acima da temperatura de Curie as propriedades ferroelétricas são perdidas, se transformando em um material paraelétrico, ou seja, não possui polos (LINES, 2001; YUHUAN, 1991).

Justamente devido a grande variedade de propriedades físicas interessantes que esses materiais possuem eles podem ser aplicados em diversos dispositivos. A característica da alta permissividade dielétrica faz com que sejam úteis para compor capacitores de alta qualidade (KENJI, 2000). A piezoeletricidade intrínseca, que é a capacidade em gerar tensão a partir de pressões mecânicas, os torna úteis para serem usados em aplicações no campo de detectores de som e transdutores eletromecânicos. As propriedades piroelétricas, capacidade em adquirir potencial elétrico em resposta da variação de temperatura, são aproveitadas no desenvolvimento de sensores de temperatura e de radiação infravermelha (JEFFE, 1971).

## 2.2.3 Domínios ferroelétricos

Para entender com precisão o fenômeno da ferroeletricidade é necessário ter a percepção sobre o desequilíbrio de cargas elétricas. Conforme é mostrado na Figura 7a um cristal simétrico, resultando em um equilíbrio de cargas e por esse motivo não há formação de dipolo elétrico. Já na Figura 7b existe um deslocamento na simetria do cristal, ocasionando a formação de um dipolo elétrico com certa orientação. Em uma rede cristalina, a resultante da orientação destes dipolos, que se estendem por todo material, que irá definir a direção preferencial macroscópica do sistema (CURIE, 1880).

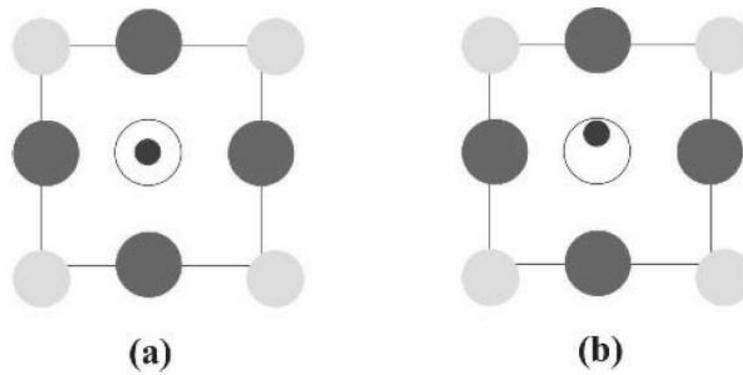


Figura 7. (a) Representação de um cristal com centro simétrico. (b) Representação de um cristal com centro assimétrico (GUARANY, 2004).

Na prática, é observado que em um cristal ferroelétrico os dipolos não possuem a mesma orientação, ou seja, a ferroeletricidade se divide em regiões conhecidas como domínios, sendo que cada uma dessas regiões apresentam uma orientação preferencial, mas os domínios não necessariamente apresentam orientação resultante na mesma direção, apresentando domínios com orientações aleatórias, como indicado na Figura 8a, isso resulta em uma polarização total nula do ponto de vista macroscópico. Diante da aplicação de um campo elétrico externo os domínios tendem a se reorientar no mesmo sentido desse campo externo, resultando na máxima orientação dos dipolos elétricos, como pode ser visto na Figura 8b. E como se trata de um material ferroelétrico, quando retirado o campo externo a maioria dos domínios tendem a permanecer orientados na mesma direção, como é representado na Figura 8c (GUARANY, 2004).

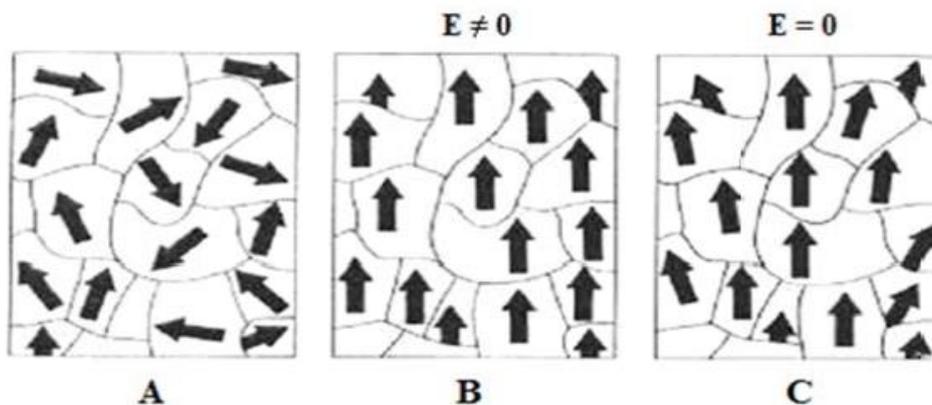


Figura 8. Representação dos domínios de um material ferroelétrico na (a) Ausência de campo elétrico, (b) Presença de um campo elétrico e (c) Após a retirada do campo elétrico (OLIVEIRA, 2012).

## 2.2.4 Histerese ferroelétrica

O ciclo de histerese visto nos materiais ferromagnéticos também pode ser visto em materiais ferroelétricos, e descreve como os domínios ferroelétricos respondem ao campo elétrico aplicado.

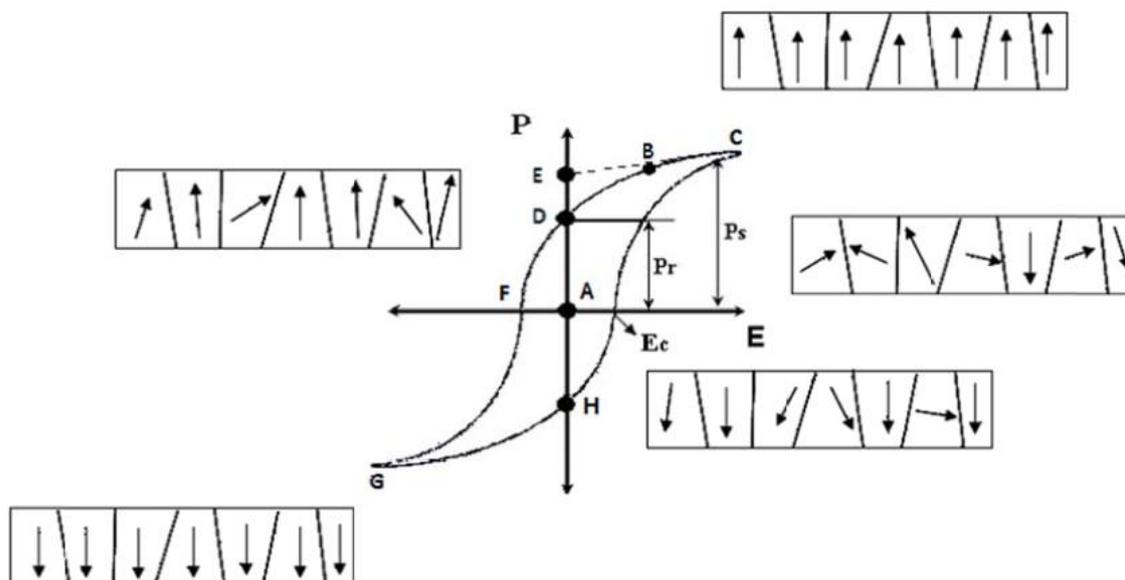


Figura 9. Representação do ciclo de histerese para materiais ferroelétricos (OLIVEIRA, 2012).

A curva representada na Figura 9 refere-se ao gráfico da polarização (P) por campo elétrico (E), e mostra o ciclo da histerese ferroelétrica ideal para um cristal qualquer. Esse ciclo se inicia com os domínios elétricos orientados aleatoriamente na ausência de um campo externo, logo possui polarização nula (ponto A). A partir do momento que é aplicado um campo elétrico os domínios se orientam na direção do campo, com isso tem-se uma polarização não nula do cristal, que com o aumento da intensidade do campo elétrico atinge o ponto C na curva, que é o ponto de polarização de saturação ( $P_{Sat}$ ). Com a retirada do campo elétrico a polarização não se torna nula novamente, pois há o aparecimento da polarização remanescente ( $P_r$ ), que na curva se trata do ponto D. Para que o ciclo alcance polarização nula novamente deva-se aplicar um campo elétrico com polaridade oposta, pois provocará a reorientação dos dipolos do cristal até um ponto em que terá polarização nula novamente, como é visto no ponto F da curva, o campo elétrico capaz de fazer isso é conhecido como campo coercitivo ( $E_c$ ). Mantendo crescente esse campo elétrico oposto, a rotação dos dipolos continua até que o cristal esteja totalmente orientado na direção desse campo oposto em uma situação de polarização de saturação oposta (ponto G). Para completar o ciclo de histerese basta reverter novamente o campo elétrico até alcançar polarização de saturação no ponto C. Essa característica em completar o ciclo de histerese é fundamental nos materiais ferroelétricos, pois se trata de uma polarização que pode ser

revertida pela aplicação de campos externos adequados, não se tratando apenas de uma polarização espontânea (LAWRENCE, 1990; KITTEL, 1978; JAFFE, 1971).

## 2.3 PROPRIEDADES ELÁSTICAS

### 2.3.1 Materiais ferroelásticos

A ferroelasticidade funciona de maneira análoga a ferroeletricidade, e basicamente se refere à existência de dois ou mais estados de orientação, na ausência de uma tensão mecânica, da estrutura cristalina do material. Se a partir da aplicação de uma tensão mecânica ao material ocorrer a troca de orientação entre esses estados, esse material é caracterizado como ferroelástico. Os diferentes estados de orientação em um cristal se organizam na estrutura cristalina em regiões, conhecidas como domínios, que tem diferentes orientações de deformações espontâneas, possuindo energias equivalentes, sendo que esses domínios são separados por contornos, ou paredes de domínios, limitando um domínio de outro domínio vizinho (DE OLIVEIRA, 2007).

No caso em que  $S'$  e  $S''$  sejam dois estados de deformação arbitrários, quando se aplica algumas operações de simetria sobre o estado  $S'$ , deve-se obter o estado de deformação  $S''$ , essas operações de simetria é conhecida como operação F, que nesse caso foi uma operação F sobre  $S'$  para gerar  $S''$ . Aplicando tensões mecânicas sobre um estado de orientação é possível mudar reversivelmente a orientação de um estado a outro em direções definidas, com isso é possível obter a curva de histerese elástica de deformação por tensão (DE OLIVEIRA, 2007).

Quando observamos a curva de deformação por tensão de um cristal ferroelástico é possível notar o ciclo de histerese elástica, como mostrado na Figura 10 e com base nessa curva, tem-se que se ocorrer à aplicação de uma tensão gradual e positiva, a deformação aumenta até atingir a saturação, ou seja, o material será monodomínio, pois apresenta apenas um estado de orientação de deformação. No caso de retirar gradualmente até anular a tensão, o material permanecerá monodomínio, como pode ser vista na figura (10). Quando a tensão atingir um valor negativo, que é conhecido como tensão coerciva, que o material começará a mudar a orientação de deformação, pois não basta apenas trocar o sinal da tensão para que ocorra uma imediata alteração do estado de deformação. A partir desse ponto a deformação muda e segue até a saturação oposta, levando a condição de monodomínio novamente, e para fechar o ciclo de histerese basta aumentar novamente a tensão no sentido contrário, fazendo com que a curva siga até fechar o ciclo (DE OLIVEIRA, 2007).

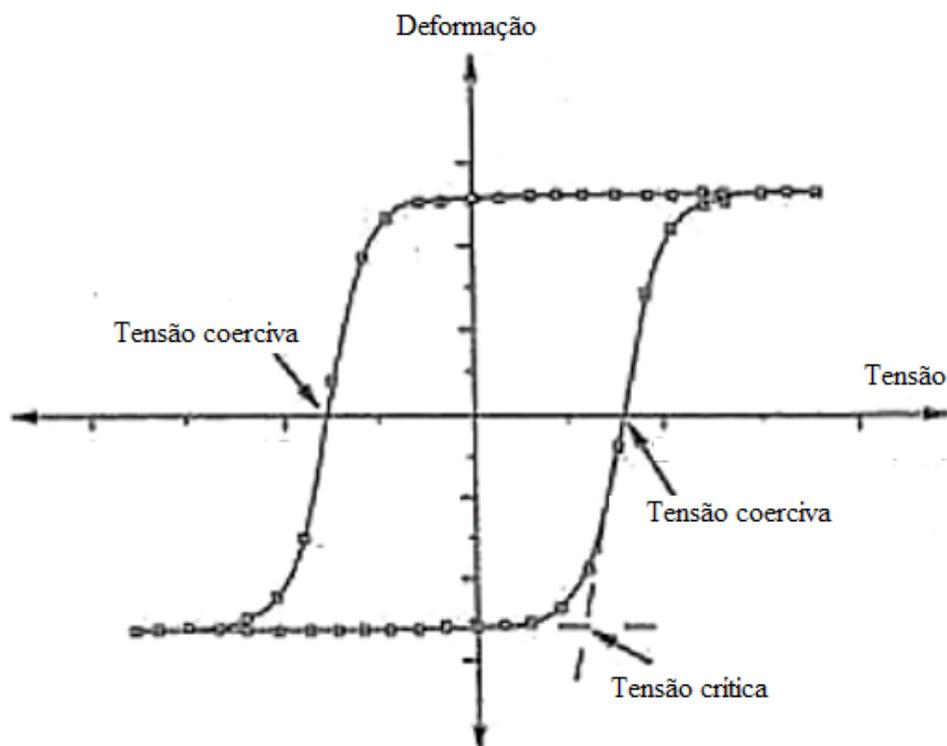


Figura 10. Representação do ciclo de histerese para materiais ferroelásticos (DE OLIVEIRA, 2007).

## 2.4 MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

A maior parte dos dispositivos magnetoelétricos utilizados na indústria atual é baseado em conceitos desenvolvidos há muito tempo, apesar do bom desempenho apresentam perda de capacidade quando avaliados em dimensões bem reduzidas. Como a tendência atual da tecnologia é a redução cada vez maior de equipamentos isso representa um grande obstáculo, pois existe a necessidade de desenvolver dispositivos cada vez menores que sejam capazes de converter energia eletromagnética. Nesse contexto, os materiais multiferróicos representa uma boa alternativa para conversão de energia em dispositivos que apresentam dimensões extremamente pequenas, permitindo transformar e manipular diferentes tipos de energia com o uso de impulsos magnéticos, elétricos e mecânicos. Como resultado, tem-se a previsão do uso desses materiais em diversos tipos de aplicações como em motores, antenas, memórias de computadores, celulares, fones de ouvido, sensores, atuadores, filtros de onda e etc (SALAS; VALENZUELA, 2015).

Quando um material apresenta duas propriedades simultâneas entre magnetismo, eletricidade e elasticidade ele é classificado como um material multiferróico, que pode ser magneto-elétrico, magneto-elástico ou elasto-elétrico. Sendo que essas duas propriedades, seja ela qual for, apresenta uma forte correlação com a temperatura, ou seja, em certos níveis de temperatura essas propriedades

ferróicas deixam de existir, tornando-se um material não ferróico. Como foi visto em seções anteriores, a existência de reversibilidades nas propriedades ferróicas acaba caracterizando a curva de histerese, esse efeito também pode ser observado nos materiais multiferróicos, em que através da variação de um campo elétrico ( $E$ ), magnético ( $H$ ) ou tensão mecânica ( $\sigma$ ) que estabelece o ciclo de histerese (KINGERY, 1976; CALLISTER, 2007).

A união entre duas das três propriedades ferróicas demonstra a manifestação de alguns efeitos interessantes, como o efeito magnetoelétrico (ME), que é a influência do campo magnético na polarização elétrica e também a influência do campo elétrico na variação da magnetização. Outro efeito dessa união é a magnetoestrutiva (MEs), esse efeito é basicamente a deformação de um material sob o efeito de um campo magnético ao quadrado. E análogo ao efeito anterior tem-se o efeito de electroestrutiva (EE), que seria a deformação de um material através da influência de um campo elétrico ao quadrado. Há a ocorrência do efeito piezoelétrico (PZ), que nada mais é do que a variação linear entre a aplicação de campo elétrico e a deformação do material ou na variação linear da polarização com a tensão aplicada. E por último tem-se o efeito piezomagnético (PM) que é a variação linear entre a aplicação de campo magnético e a deformação do material ou a variação linear entre a magnetização e a deformação do material aplicada (EERENSTEIN, 2006; CHEONG, 2007; WANG, 2009).

Diante dos diferentes efeitos causados pelos materiais multiferróicos, a classe que desperta maior interesse é o magnetoelétrico, pois tecnologicamente, a possibilidade de união e interação entre as propriedades elétricas e magnéticas em um mesmo material amplia a aplicação dos multiferróicos em possíveis tecnologias. Devido à interação entre as propriedades elétricas e magnéticas, os materiais magnetoelétricos apresenta uma curva de histerese em que a polarização elétrica varia em função do campo magnético aplicado e a magnetização varia em função do campo elétrico aplicado, contrariando o efeito da histerese dos materiais ferromagnéticos e ferroelétricos (CHEONG, 2007; WANG, 2009; KIMURA, 2003; FIEBIG, 2005).

Esses materiais se apresentam sob duas formas que são monofásicos e compósitos. No sistema monofásico, apesar das características magnetoelétricas estarem intrínseca ao material, há grande dificuldade em aplicar a coexistência numa mesma fase a polarização elétrica e o ordenamento magnético, pois as condições estruturais e eletrônicas que geram um efeito ferroelétrico sobrepõem às condições estruturais e eletrônicas que formam o efeito ferromagnético e vice-versa. Isso é observado na situação em que os orbitais  $d$  parcialmente preenchidos que favorece o magnetismo impede o deslocamento fundamental para a ferroeletricidade, esse motivo explica o baixo número de materiais magnetoelétricos monofásicos (KREISEL, 2009; PICOZZI, 2009; CHEONG, 2007; WANG, 2009).

A solução encontrada para a dificuldade em se conseguir obter materiais multiferróicos monofásicos foi à formação de materiais compósitos, unindo materiais de estruturas ferroelétricas com ferromagnéticas. Assim o efeito resultante será oriundo da combinação dos efeitos magnetoestrutiva

(efeito magnético/efeito mecânico) na fase magnética e do efeito piezoelétrico (efeito mecânico/efeito elétrico), logo o acoplamento será avaliado pela tensão, expondo o efeito magnetoelétrico extrinsecamente (WANG, 2009; FIEBIG, 2005; NAN, 2008).

## 2.5 FERRITA

As ferritas formam uma das classes mais importantes dentre os ferrimagnéticos, esses materiais são constituídos por óxidos duplos, que apresentam a característica de possuir magnetização espontânea, sendo isso resultado de duas sub-redes opostas, cada qual ferromagneticamente ordenada (KITTEL, 2006). Apresentam composição variada, pois podem ser consideradas como o produto da reação entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e outros óxidos metálicos como: FeO, CoO, MgO, etc, apresentando estrutura cristalina e uma condutividade elétrica extremamente baixa (SANTOS 2008).

A estrutura e arranjo cristalográfico das ferritas são classificados em quatro grupos, espinélio (sistema cúbico), magnetoplumbita (hexagonal), granada e perovskita (ortorrômbico). Sendo que a maioria das ferritas se enquadra, principalmente, dentro do grupo caracterizado por ter estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico. As ferritas com estrutura do tipo espinélio são descritas pela fórmula geral  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , em que M é um íon metálico com dois elétrons na camada de valência, como nos gases, lítio, cobalto, ferro e magnésio. Como exemplo de ferrita com estrutura do tipo espinélio tem-se a ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , em que o cobalto seria o íon metálico com dois elétrons na última camada. Outro exemplo seria a magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que é famoso por ser o imã mais antigo e conhecido pelo homem (COLDEBELLA, 2019).

### 2.5.1 Estrutura cristalina da ferrita

A formula geral que representa a classe das ferritas com arranjo cristalográfico do tipo espinélio de estrutura cúbica é  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , em que os ânions de oxigênios juntamente com os cátions divalentes, +2, integram uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). Uma célula unitária dessa ferrita contém oito moléculas, totalizando em 56 íons e formando uma estrutura de fórmula  $\text{M}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$  (PONCE, 2013). Nessa estrutura já é conhecido que existem duas posições cristalográficas distintas em que os íons estão localizados, são o sítio tetraédrico (sítio A) e sítio octaédrico (sítio B), que são representados como na Figura 11.

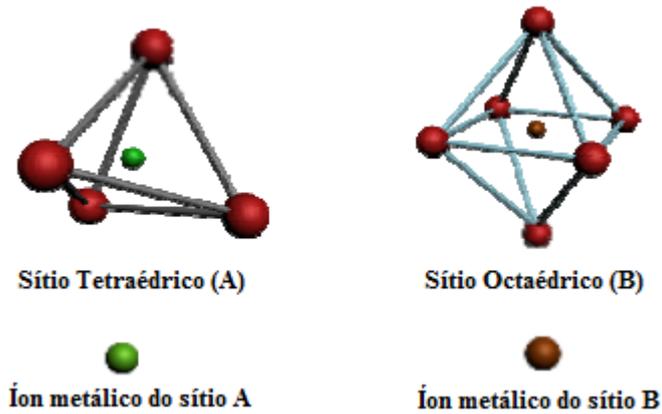


Figura 11. Representação esquemática do sítio tetraédrico e do sítio octaédrico (SILVA, 2008).

Com isso, é possível compreender que em uma estrutura do tipo espinélio cada célula unitária possui oito moléculas do tipo  $MFe_2O_4$  contendo 8 sítios do tipo A e 16 sítios do tipo B, ocupados pelos íons metálicos, totalizando em 32 oxigênios, pois os sítios A e B compartilham seus vértices, ocorrendo também do sítio B compartilhar a sua aresta com outros sítios B vizinhos e em situações ideais todo esse sistema apresenta distâncias equidistantes entre os átomos de oxigênio. Na Figura 12 tem-se a representação de uma célula unitária com essa estrutura, em que os átomos de oxigênios estão representados pelas esferas brancas, enquanto que os sítios tetraédricos e octaédricos são indicados pelos poliedros azuis e laranjas respectivamente (ANDERSEN; CHRISTENSEN, 2015).

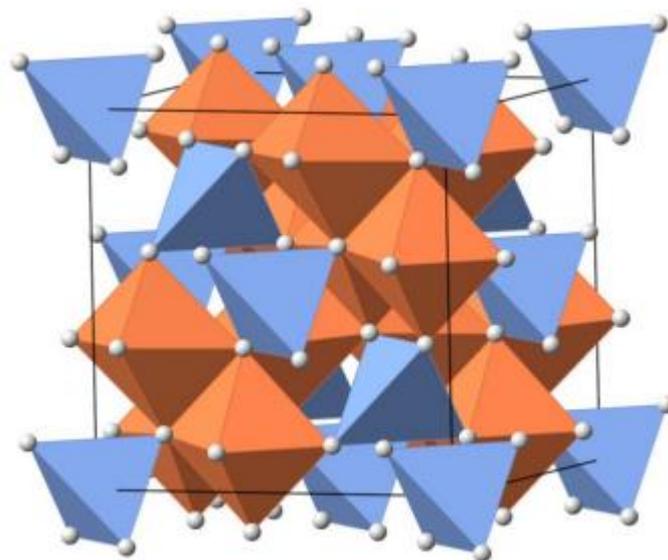


Figura 12. Representação de uma estrutura cúbica de espinélio (ANDERSEN; CHRISTENSEN, 2015).

A estrutura do tipo espinélio pode ser classificada de acordo com a ocupação dos cátions nos sítios cristalinos (sítio tetraédrico, sítio octaédrico), então pode existir 3 tipos diferentes de espinélios, como,

espinélio normal, espinélio inverso e espinélio misto. As formulações gerais e para o espinélio normal e inverso das ferritas são:

$$\text{Formulação geral das ferritas: } (M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+})[M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}]O_4^{2-} . \quad (2.8)$$

$$\text{Ferrita com espinélio normal } (\delta = 0): (M^{2+})[Fe^{3+}Fe^{3+}]O_4^{2-} . \quad (2.9)$$

$$\text{Ferrita com espinélio inverso } (\delta = 1): (Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-} . \quad (2.10)$$

Em que o termo  $\delta$  na equação geral das ferritas representa o grau de inversão do espinélio, então, se esse grau de inversão for igual a um, quer dizer que se trata de uma ferrita com espinélio inverso, ou seja, existem no sítio tetraédrico, 8 átomos com número de oxidação +3 e no sítio octaédrico, 8 átomos com número de oxidação igual a +2. No caso em que o grau de inversão seja igual à zero, tem-se uma ferrita com espinélio normal, com isso, tem-se que na célula unitária existem 8 átomos com número de oxidação +2 no sítio A e 16 átomos em estado de oxidação +3 no sítio B. Mas acontece que dificilmente as distribuições catiônicas das ferritas nesses dois tipos de sítios são do tipo puramente normal ou inversa. O usual é que a distribuição seja intermediária entre a normal e a inversa, ou seja, o grau de inversão será um valor entre zero e 1, configurando uma estrutura conhecida como espinélio misto. (VALENZUELA, 1994).

## 2.5.2 Magnetismo da ferrita

As ferritas despertam o interesse da comunidade científica pela presença de propriedades magnéticas que são intrínsecas a sua estrutura, tornando-as diferentes dos materiais ferromagnéticos tradicionais, sendo excelentes candidatas a uma variada gama de aplicações. Essas propriedades são oriundas a partir de interações entre os íons presentes no sítio A (tetraédrico) e os íons presentes no sítio B (octaédrico). De acordo com essas características magnéticas, as ferritas podem ser divididas em duas categorias, as ferritas paramagnéticas, em que o íon M da molécula da ferrita pode ser Zinco, Cádmio e as ferritas que apresentam momento magnético, em que M pode ser Cobalto, Manganês, Níquel (NÉEL, 1971).

É necessário que as interações entre os sítios A e B estejam extremamente estáveis para que seja possível fazer análises e interpretações acerca do momento magnético das ferritas. No zero absoluto essa condição de estabilidade é alcançada e todos os spins dos íons presentes no sítio A estão alinhados paralelamente, resultando em um momento magnético líquido  $M_A$ , já os spins dos íons presentes no sítio B estariam alinhados paralelamente aos íons do sítio A, mas no sentido contrário, e isso resulta em um momento magnético líquido definido como  $M_B$ . Assim, é possível perceber que a diferença entre as magnetizações líquidas entre os sítios tetraédricos e octaédricos são responsáveis pela magnetização líquida das ferritas (NÉEL, 1971), logo a magnetização líquida da ferrita é representada por:

$$M_{\text{Ferrita}} = |M_B - M_A|. \quad (2.11)$$

É possível calcular a magnetização teórica das ferritas, mas para isso é necessário primeiramente realizar a distribuição eletrônica dos íons associados à ferrita sintetizada. Conhecer a distribuição eletrônica desses íons é importante, pois o momento magnético está associado à quantidade de elétrons desemparelhados na camada de valência de cada íon, e dependendo da distribuição eletrônica tem-se associados à quantidade de elétrons na camada de valência um determinado valor de magnetização denominado de magnéton de Bohr (MB) que também pode ser expresso por (VALENZUELA, 1994):

$$\mu_{\text{Bohr}} = \frac{eh}{4\pi m}. \quad (2.12)$$

Em que,  $e$  é a carga do elétron,  $h$  a constante de Plank e  $m$  a massa do elétron.

Para visualizar melhor como funciona a magnetização a partir da distribuição eletrônica dos íons, pode-se analisar as configurações eletrônicas dos íons que constituem a ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ou seja, íons de ferro e cobalto.

Para o cobalto,  $\text{Co}_{27}^{2+}$  tem-se a seguinte distribuição eletrônica:

$$\text{Co}_{27}^{2+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 [3d^7]. \quad (2.13)$$

Em que  $[3d^7]$  é a camada de valência do cobalto, então, o subnível d apresenta 7 elétrons, tendo seus spins distribuídos da seguinte forma:

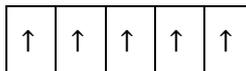


Nessa situação, é possível concluir, através da distribuição eletrônica do cobalto, que ele apresenta 3 elétrons desemparelhados nos orbitais d, conseqüentemente, o momento magnético é de  $3\mu_{\text{Bohr}}$ .

Agora fazendo o mesmo procedimento para o íon de ferro,  $\text{Fe}_{26}^{3+}$ , sua distribuição eletrônica fica:

$$\text{Fe}_{26}^{3+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 [3d^5]. \quad (2.14)$$

Partindo da mesma ideia do cobalto,  $[3d^5]$  representa a camada de valência do ferro, e nesse caso apresenta 5 elétrons, com seus spins distribuídos da seguinte forma:



Pela distribuição eletrônica nota-se que o sub nível d apresenta todos os 5 elétrons desemparelhados, como consequência disso, tem-se que o íon de ferro,  $Fe_{26}^{3+}$ , produz um momento magnético de  $5\mu_{Bohr}$ .

A contribuição dos elétrons nos sub níveis anteriores à camada d, que se encontram fora da camada de valência, localizados fora dos colchetes, é nula para o momento magnético, uma vez que os spins estão aos pares, e isso faz com que não tenha momento que contribua para o momento resultante dos íons, portanto o momento magnético líquido está associado apenas ao orbital d justamente por possuir elétrons desemparelhados.

Como resultado das distribuições eletrônicas, os íons  $Fe_{26}^{3+}$  e  $Co_{27}^{2+}$  apresentam os respectivos momentos magnéticos de  $5\mu_{Bohr}$  e  $3\mu_{Bohr}$ . Segundo a teoria do ferrimagnetismo, os spins dos elétrons de cobalto que ocupam o sítio A estão paralelamente alinhados entre si, mas apesar de estarem alinhados paralelamente estão no sentido contrário em relação aos spins dos elétrons de ferro que ocupam o sítio B. Então, para encontrar o momento magnético resultante da ferrita de cobalto deve-se fazer a diferença entre os momentos magnéticos dos íons do sítio octaédrico (B) pelos momentos magnéticos dos íons do sítio tetraédrico (A) (LIMA, 2011).

Para servir de exemplo, no caso de uma ferrita com grau de inversão igual a zero, ou seja, um espinélio normal, em que sua representação esquemática da distribuição eletrônica nos sítios A e B ficam sendo representado na Figura 13.

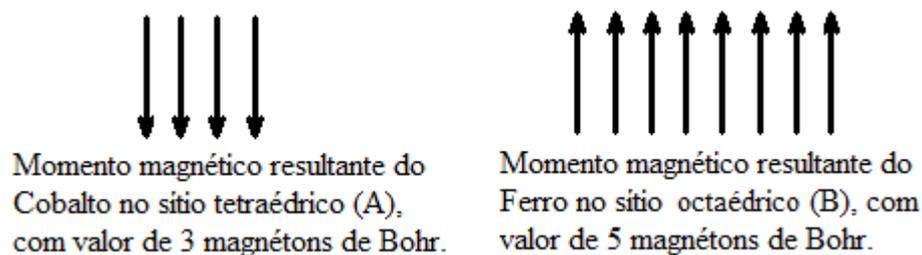


Figura 13. Representação esquemática dos momentos magnéticos nos sítios A e B, para ferrita com grau de inversão zero (Autor, 2019).

Como já foi dito nas seções anteriores, uma célula unitária da ferrita possui estrutura de espinélio em que está presente 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos. Como foi definido que se trata de um espinélio com distribuição normal, admitiu que os íons de  $Co_{27}^{2+}$  estão localizados nos sítios A e os íons de  $Fe_{26}^{3+}$  estão localizados nos sítios B, então para o cálculo da magnetização resultante dessa célula unitária da ferrita, seria dada por:

$$M = 16 \times 5\mu_{Bohr} - 8 \times 3\mu_{Bohr} = 56\mu_{Bohr} \text{ por célula unitária.} \quad (2.15)$$

Com isso temos a magnetização por célula unitária, e para encontrar a magnetização por molécula, basta dividir o valor encontrado por 8, uma vez que cada célula unitária apresenta 8 moléculas. Então ao dividir 56 por 8 encontra-se o valor de  $7\mu_{Bohr}$  por molécula (LIMA, 2011; GOMES FILHO, 2014).

Para o caso de uma ferrita com espinélio inverso, ou seja, com grau de inversão igual a 1, considera-se que ocorreu uma troca completa, onde os cátions situados nos sítios A migraram para os sítios B, e os cátions dos sítios B migraram para os sítios A. Como já é conhecido que no sítio tetraédrico tem 8 posições e o sítio octaédrico possui 16 posições, porém, diferentemente do caso anterior, o sítio tetraédrico não é ocupado pelos cátions de  $Co_{27}^{2+}$ , mas sim, pelos cátions de ferro  $Fe_{26}^{3+}$ . Enquanto que no sítio octaédrico que possui 16 posições, 8 dessas posições são ocupados por cátions de  $Co_{27}^{2+}$  e as 8 posições restantes são ocupados por cátions de  $Fe_{26}^{3+}$ . É justamente essa migração de cátions através dos sítios A e B que é responsável pela alteração significativa na magnetização entre os diferentes tipos de espinélios. A representação esquemática dos momentos magnéticos dos íons em cada sítio está na Figura 14.

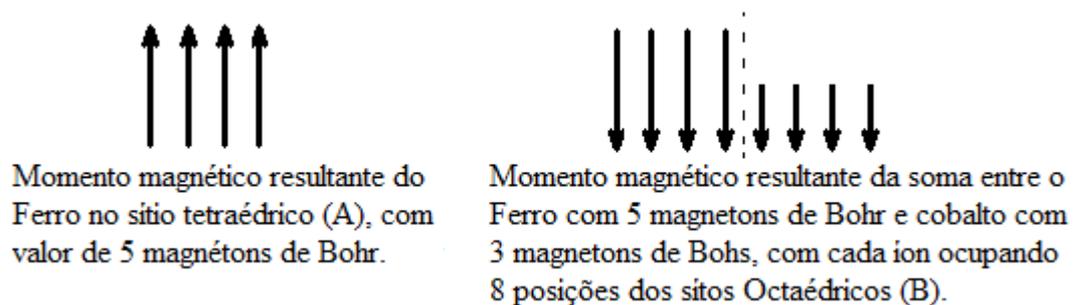


Figura 14. Representação esquemática dos momentos magnéticos nos sítios A e B, para ferrita com grau de inversão um (Autor, 2019).

Para esse caso de espinélio inverso, o cálculo para a magnetização fica sendo:

$$M = (8 \times 5 \mu_{Bohr} + 8 \times 3 \mu_{Bohr}) - 8 \times 5 \mu_{Bohr} = 24 \mu_{Bohr} \text{ para cada célula unitária.} \quad (2.16)$$

Repetindo o mesmo passo no caso do espinélio normal, dividindo o resultado por 8, determina-se o valor de  $3 \mu_{Bohr}$  para cada molécula de ferrita. Essa diferença entre os resultados para os dois tipos distintos de espinélios é completamente coerente, pois cátions de menor momento magnético está ocupando sítios octaédricos, resultando na diminuição da magnetização do material (FONSECA, 2018).

### 2.5.3 Ferrita de cobalto

A ferrita de cobalto, de fórmula  $CoFe_2O_4$ , é um composto inorgânico, um óxido de dois metais com uma estrutura do tipo espinélio cúbica inversa, resultando em um material com propriedades ferrimagnéticas. Apresenta a característica de ser um material magneticamente duro, propriedade responsável por deixar o composto com grande resistência à magnetização e desmagnetização, devido a sua alta e ajustável coercividade que varia de 1 KOe a 9 KOe. Possui alta estabilidade química, alta resistência ao desgaste e elevada dureza mecânica (LIMAYE, 2009; YU, 2002; MAAZ, 2007).

Esse material apresenta uma moderada magnetização de saturação, de 80 emu/g. Sendo uma propriedade que varia conforme muda algumas condições, pois apresenta magnetização máxima quando a temperatura for de zero kelvin e diminui gradualmente com o aumento da temperatura. Quando a temperatura chega ao ponto da temperatura de Curie (TC), a magnetização de saturação cai abruptamente para zero. Se a temperatura continuar subindo acima de TC, que no caso da ferrita de cobalto essa temperatura é de 793 K, o material perde suas características de ferrimagnético e apresenta características de um material paramagnético (CULLITY, 2009).

A ferrita de cobalto possui propriedades que variam com o tamanho das partículas de sua estrutura. Como no caso da propriedade da magnetização de saturação ser menor para estruturas que apresentem partículas menores, ou seja, essa propriedade diminui juntamente como a diminuição do tamanho das partículas, devido à desordem nos spins localizados na superfície de partículas menores. Outro exemplo de propriedade variável é o campo coercitivo, pois ele atinge um valor máximo quando o tamanho das células unitárias está próximo do tamanho crítico para a formação de um domínio (ZHANG 2010).

A ferrita de cobalto pode ser representada pela fórmula cristalográfica:



Comumente encontra-se na literatura, inclusive neste trabalho, a informação de que essa molécula faz parte do grupo das ferritas com estrutura cristalina de espinélio inversa, apresentando grau de inversão ( $\delta$ ) igual à zero, mas é verificado que no caso de nanopartículas da ferrita de cobalto os íons de  $Co_{27}^{2+}$  e  $Fe_{26}^{3+}$  não estão exclusivamente em determinado sítio e não tem preferência pelos sítios A e B, então é possível dizer que esse material possui estrutura cristalina de espinélio predominantemente misto, por essa razão é conveniente representá-la pela Equação 17 (MCCURRIE, 1994; SONG; ZHANG, 2004; OLSSON, 2005).

Como foram analisados nas seções anteriores, os momentos magnéticos dos íons  $Co_{27}^{2+}$  e  $Fe_{26}^{3+}$  são respectivamente  $3\mu_{Bohr}$  e  $5\mu_{Bohr}$ , também já foi visto que o momento magnético líquido por célula unitária depende do grau de inversão ( $\delta$ ), e como essa estrutura apresenta espinélio predominantemente misto, mas não totalmente, tem-se em alguns trabalhos realizados que o grau de inversão ( $\delta$ ) encontra-se entre 0,61 e 0,87. Mas para o caso em que  $\delta = 1$ , ou seja, espinélio totalmente inverso, foi visto neste trabalho que o momento magnético para uma molécula seria de  $3\mu_{Bohr}$  e que para uma célula unitária o momento magnético tem o valor de  $24\mu_{Bohr}$ , pois cada célula unitária possui 8 moléculas de ferrita de cobalto, como já foi mostrado. Portanto, podemos perceber que as propriedades magnéticas desse material dependem da distribuição de cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos, ou seja, depende do grau de inversão, e isso está diretamente ligado à forma de preparação do material (MORR; HANEDA, 1981).

## **2.5.4 Síntese da ferrita de cobalto**

A literatura está repleta de diversos métodos que tem como objetivo a obtenção da ferrita de cobalto. Para escolher dentre tantos processos existentes, é importante observar qual deles produz um material com qualidade adequada e com propriedades que pode ser usado em determinada aplicação. Uma característica importante do material é a homogeneidade da forma e tamanho das partículas, pois nos últimos anos tem se intensificado a procura de materiais mais homogêneos, pois acompanhado dessa uniformidade tem-se boas características físicas e químicas. Os métodos utilizados para sintetizar a ferrita de cobalto são a combustão, coprecipitação, hidrotérmico, microemulsão, sol-gel e sonoquímico (MACIEL, 2016).

## **2.6 SOL – GEL**

### **2.6.1 Histórico**

Naturalmente existem materiais em forma de sois e géis há muito tempo, como por exemplo, tinta, argila, sangue, soro e leite (LIVAGE, 1982). Sendo formas de materiais que despertam o interesse científico há bastante tempo. O sois foi sintetizado em laboratório pela primeira vez com ouro por Faraday em 1853, e posteriormente em 1861 Graham fundou a ciência coloidal. Desde esse momento o estudo e o desenvolvimento dos sois coloidais tem progredido lentamente e de forma progressiva, pois já é possível ter entendimento da maneira pela qual os sois se formam e sua sensibilidade a diversos fatores, e mais atualmente já é realidade ter um controle sobre os tamanhos e formas das partículas que compõe esse material (MATIJEVIC, 1987; ROY, 1956).

Já à síntese dos géis só foi alcançada por Ebelmenn (EBELMEN, 1946) quando produziu os primeiros géis de sílica em 1846, e em 1870 Cossa (COSSA, 1870) obteve êxito em sintetizar os primeiros géis de alumina. Com isso, ocorreu uma progressiva sintetização de géis inorgânicos juntamente com o surgimento de várias técnicas, como a secagem supercrítica de Kistler (KISTLER, 1931).

Durante muito tempo sois e géis eram especificamente de interesse puramente científico, mas ao final dos anos 60, Dislich (DISLICH, 1971) mostrou que controlando o tamanho e a forma das partículas coloidais no processo sol-gel é viável obter materiais multicomponentes que atendem a determinadas necessidades. Desde então houve um crescente uso do método sol-gel e o surgimento de novos materiais, como os compósitos, com aplicações em diversas áreas da tecnologia. Sendo muito útil e importante quando é necessária a produção de materiais cerâmicos complexos homogêneos, sendo uma técnica que é frequentemente considerada como o caminho para melhorar a cerâmica

através da química, não esquecendo que os aspectos fundamentais da física são também de extrema importância (BRINKER, 1985; DISLICH; HINZ, 1982).

### **2.6.2 Sol, gel e gelificação**

Um sol corresponde a uma suspensão estável de partículas sólidas coloidais dentro de um líquido (HIEMENZ, 1977), é necessário que as partículas sólidas, mais densas que o líquido envolvente, sejam suficientemente pequenas para que as forças responsáveis pela dispersão sejam mais relevantes do que os efeitos da força gravitacional (PIERRE, 2013).

A partir da definição que os coloides representam as partículas macroscópicas que não podem atravessar uma membrana de diálise, foi verificado que esta delimitação não fornece limites e valores precisos para a gama de tamanhos das partículas em questão, então foi definido que as partículas que compõe o coloide devem ter o tamanho compreendido entre 1nm e 100nm (LIVAGE, 1982). Essas partículas coloidais estão dispersas estavelmente em um solvente que geralmente seria água pura ou uma solução composta principalmente de água. Mas isso não é uma exigência, também pode ser usado álcool como solvente (PIERRE, 2013).

A partir do sol que será verificado a formação do gel pelo processo denominado gelificação, em que ocorre a formação de um gel a partir do enrijecimento da dispersão homogênea presente no sol inicial. O sol passa para o estado de gel quando ultrapassa o ponto de gel, sendo nesse ponto que o material inicialmente viscoso aumenta sua viscosidade até se transformar em um material sólido elástico (gel) (SEYFERTH, 1984).

O gel é tratado como uma rede sólida porosa tridimensional interconectada, retendo a fase líquida em seus interstícios, que se expande de forma estável através de um meio líquido (BRINKER, 2013). Os géis podem ainda ser divididos em dois grupos, pois, se a rede é formada por particulados coloidais, será considerado um gel coloidal. Mas se a rede for feita de unidades químicas sub-coloidais, será um gel polimérico.

Algumas observações podem ser feitas devido ao equilíbrio na coexistência entre a rede sólida e o meio líquido de um gel. Uma delas é que o líquido não flui espontaneamente e está em equilíbrio termodinâmico com a rede tridimensional. O gel será considerado um hidrogel (aquagel) se o líquido que preenche a rede sólida for composto principalmente de água, e ainda se estiver em maior proporção. O hidrogel tem a característica de ser muito macio e ser facilmente cortado com faca. Mas se a fase líquida for composta em grande parte por álcool, este será considerado um alcogel. Finalmente, se a fase líquida for separada da fase sólida, o resultado será um sólido quebradiço, e pode ser chamado de xerogel ou aerogel, dependendo do método de secagem (PIERRE, 2013).

### 2.6.3 Processo sol-gel

Diante de diversas definições do processo sol-gel, como no caso em que Dislich (DISLICH, 1983) considera o processo sol-gel apenas dos óxidos multicomponentes que são homogêneos no nível atômico. Não levando em consideração os coprecipitados coloidais de hidróxidos e oxidatos, pois eles são homogêneos apenas em altas temperaturas, nessa definição, o processo sol-gel é restrito apenas aos géis sintetizados a partir de alcóxidos. Já na definição de Segal (SEGAL, 1984), o processo sol-gel é definido como a produção de óxidos inorgânicos, a partir da dispersão coloidal ou a partir de alcóxidos metálicos. Sendo esta definição também insuficiente, pois o processo sol-gel, não se trata apenas de óxidos, como também engloba outros componentes como nitretos e sulfatos, pois já foram usados para sintetizar materiais híbridos (orgânico-inorgânico). Como essas definições acabam não abrangendo todos os tipos de variações do processo sol-gel, será considerada nesse trabalho uma definição mais geral, esta definição afirma que um processo sol-gel é uma via coloidal usada para sintetizar cerâmicas com um estágio intermediário, incluindo um estado sol e/ou gel (PIERRE, 2013).

O processo sol-gel não se trata apenas de uma técnica única, mas sim de um método que pode ser alterado por uma ampla gama de variações em seus procedimentos, em que todas as variações possíveis se apoiam em uma estrutura definida de etapas (PIERRE, 2013), como é mostrado na Figura 15.

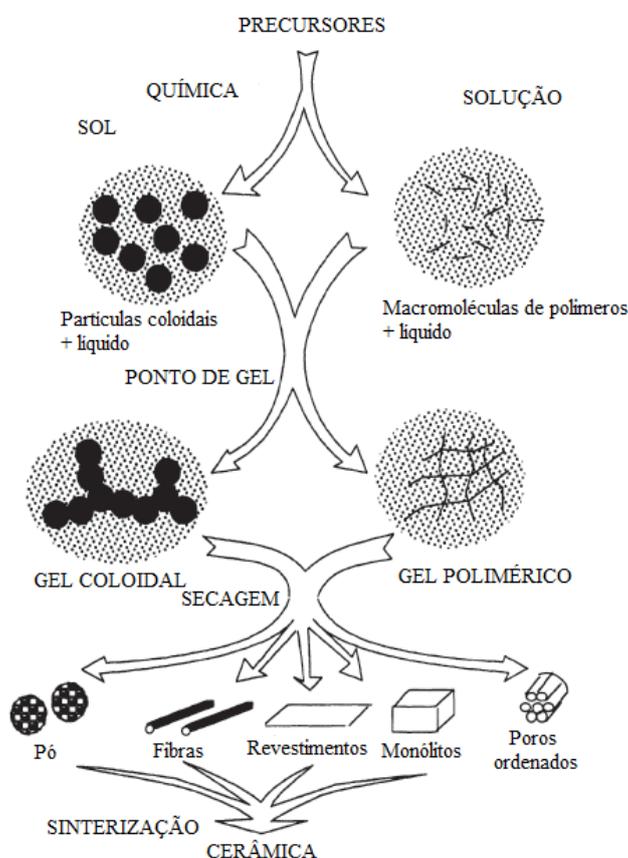


Figura 15. Esquema simplificado do processo Sol-Gel (PIERRE, 2013).

Primeiramente, em qualquer processo sol-gel, é necessário selecionar os precursores dos materiais desejados, pois é através deles, devido a sua química, que as reações de formação das partículas coloidais ou géis poliméricos irão ocorrer. Os precursores serão os reagentes químicos dissolvidos no meio líquido, eles contêm o cátion M presente no sol ou gel inorgânico final. A partir dos precursores dissolvidos que ocorrem as transformações químicas responsáveis pela dispersão controlada de partículas coloidais densas em um sol e também transformações químicas que levam a aglomeração dessas partículas em um gel. Os precursores podem ser de qualquer tipo, mas devem unicamente ser miscíveis. Existem dois grupos principais de precursores que são amplamente utilizados, os sais metálicos e os alcóxidos. O sal metálico apresenta como fórmula geral,  $M_mX_n$  em que M é o metal e X é um grupo aniônico, e por último temos m e n que são coeficientes estequiométricos, como exemplo de sal metálico tem-se o cloreto de alumínio ( $AlCl_3$ ). Já os alcóxidos, em que sua fórmula química é  $M(OR)_n$ , significando que são a união do cátion M com n grupos de álcool ROH, como exemplo de alcóxido tem-se o etóxido de alumínio ( $Al(OC_2H_5)_3$ ). É possível perceber que esses dois grupos apresentam uma estrutura química muito diferente entre eles, logo a escolha do solvente que irá dissolvê-los deve ser cuidadosa, pois ele estará sempre presente como um reagente importante para transformar os precursores (PIERRE, 2013).

As reações químicas que ocorrem no processo sol-gel para obter um material sólido partindo, por exemplo, de um precursor do grupo alcóxido ( $M(OR)_n$ ) se inicia com a hidrólise do precursor alcóxido, formando grupos de M-OH, pois foi substituído o grupamento O-R pela hidroxila O-H (HIRATSUKA; SANTILLI, 1995), em seguida ocorre à condensação do grupo M-OH, produzindo M-O-M e subprodutos como  $H_2O$  ou ROH, formando assim o gel (WANG, 2009), ou seja, ocorre o crescimento das partículas e as estruturas ficam aglomeradas formando uma rede que retém o líquido circundante, fazendo com que se forme a estrutura de gel úmido. Com o gel pronto o próximo passo seria a secagem desse material para que ocorra a evaporação do líquido, fazendo com que a rede tridimensional tenha uma redução de volume. Alguns fatores como concentração de reagentes, natureza e concentração de catalisadores ácidos ou básicos, pH, temperatura, tempo de envelhecimento e secagem são importantes para fazer modificações nas características e propriedades do produto final, mantendo esse fatores sobre controle, conseqüentemente as características do produto final estarão controladas, obtendo um material que tenha propriedades desejadas (ANDRADE, 2012).

#### **2.6.4 Vantagens e desvantagens**

O processo sol-gel apresenta algumas vantagens que o torna atraente para algumas aplicações. O processo tem a vantagem de produzir produtos de alta pureza, para isso, basta utilizar precursores puros o bastante para que seus produtos finais também sejam. Os processos químicos iniciais são

realizados em baixa temperatura, quando se compara com um processo convencional de produção de cerâmica a altas temperaturas, o sol-gel por ser frio acaba minimizando as interações químicas entre o material e as paredes do recipiente, tornando o produto ainda mais puro. Por estar associado com partículas coloidais em um meio líquido, diminui a contaminação por dispersão de poeira. Outra vantagem marcante seria que a cinética das reações químicas que podem ser facilmente controladas, pois se trata de um processo em baixas temperaturas e em condições de diluição. Além disso, o controle do crescimento de partículas coloidais já é uma realidade, sendo possível obter partículas com formas e características desejadas (PIERRE, 2013).

A maior desvantagem quanto a síntese pelo processo sol gel continua sendo o custo dos precursores, tornando-se inviável para produção em massa de certos materiais mais comuns e acaba sendo mais usado para materiais altamente avançados. Outra desvantagem é o fato dos precursores apresentarem alto nível de toxicidade, mas esse problema pode ser compensado fazendo uso de equipamento de proteção coletiva e individual (EPC e EPI) (PIERRE, 2013; ANDRADE, 2012).

### **2.6.5 Influência dos parâmetros no processo sol-gel**

O que torna a ferrita de cobalto um forte candidato para muitas aplicações como sistemas de armazenamento de informações, núcleos magnéticos, absorvedores de micro-ondas e aplicações biomédicas, como hipertermia magnética, administração de medicamentos, imagens de ressonância magnética e biossensores, são justamente as propriedades que esse material apresenta. Mas essas características magnéticas estão intimamente relacionadas com o tamanho, forma e pureza de suas partículas, sendo que os parâmetros adotados no processo de produzir tais materiais podem alterar essa microestrutura. Portanto as propriedades magnéticas do material estão relacionadas com a microestrutura das partículas que por sua vez são dependentes dos parâmetros utilizados no processo de formação da ferrita (BALDI, 2007).

O entendimento dos diversos parâmetros químicos na estrutura final e morfologia do material obtido são de fundamental importância para obter aplicações precisas e satisfatórias. Então, para esse entendimento foi observado na literatura algumas alterações de parâmetros que podem modificar positivamente a microestrutura do composto, como por exemplo, a influência do agente quelante e reticulador. Em que o agente quelante geralmente é utilizado para reagir com os precursores e fazer um trabalho de bloqueio das suas funções reativas, alcançando uma mistura mais homogênea. Por outro lado, o agente reticulador tem o papel de fazer uma aproximação entre as diferentes partículas inorgânicas, melhorando também a homogeneidade da solução (SAJJIA, 2010).

Para observar essa influência foi necessário a síntese via sol-gel baseada na formação de um sol estável e homogêneo obtido a partir de uma mistura do nitrato de cobalto hexa-hidratado (II),  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \geq 99\%]$  e nitrato de ferro (III),  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \geq 98\%]$ , utilizando uma razão molar de Co:Fe de 1:2, para uma hidrólise 100% completa, e usando solução de hidróxido de sódio

0,1M e água deionizada. E para servir como agente quelante foi usado o ácido cítrico e como agente reticulador foi usado o etileno glicol.

No intuito de uma completa análise da influência desses agentes, fez uso de dois procedimentos principais. No primeiro procedimento, Figura 16a, após o  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  e o  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  terem sido separados, dispersos em um solvente e agitados por um hora, ambas as soluções foram misturadas, seguida da adição de água deionizada e o catalisador, com posterior agitação por 24 horas e por fim o reticulador foi adicionado e agitado por mais 15h.

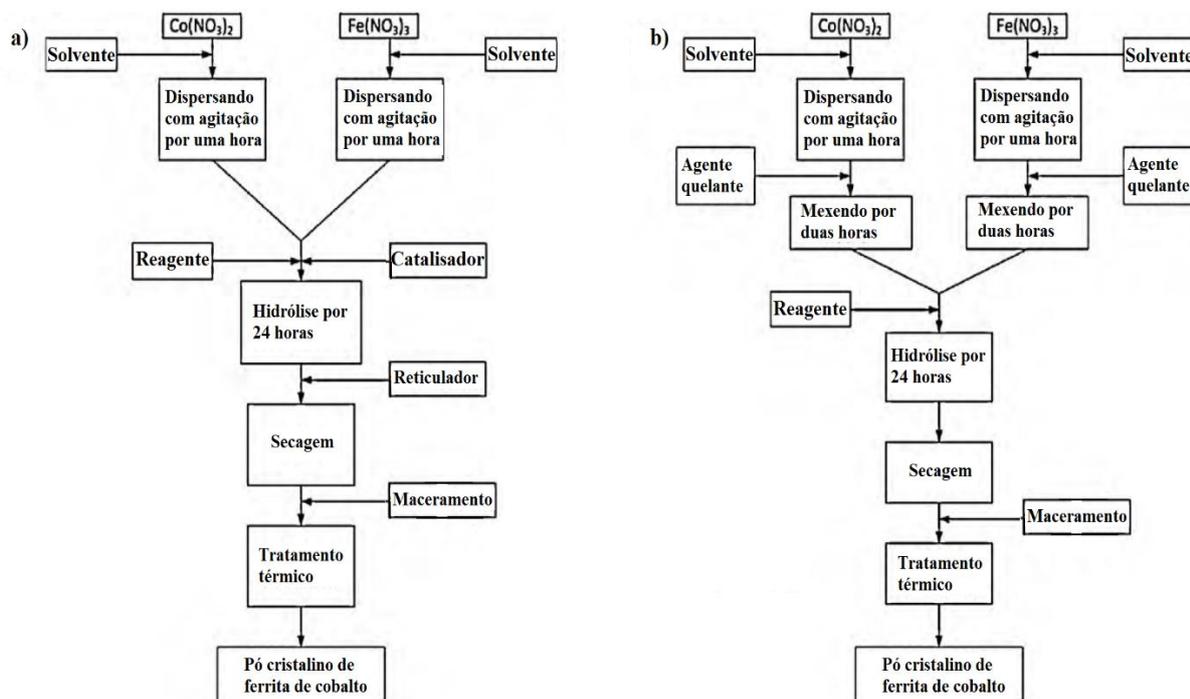


Figura 16. (a) Representação esquemática do primeiro procedimento utilizado, (b) Representação esquemática do segundo procedimento utilizado (SAJJIA, 2010).

No segundo procedimento, Figura 16b, após a separação do  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , foram dispersos separadamente em um solvente e agitado por uma hora, foi então, adicionado o agente quelante com agitação das duas misturas por mais duas horas, após isso, as duas soluções foram misturadas e agitadas por mais 24 horas. Os sois, dos dois experimentos, foram então secos a  $100^\circ\text{C}$  durante 12 horas com posterior recozimento entre  $600^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  (SAJJIA, 2010).

Com esses procedimentos e com as análises das amostras é possível tirar algumas conclusões sobre o efeito desses agentes. O efeito do reticulador provocou juntamente com a formação da ferrita de cobalto o favorecimento do auto condensação de ferro e coloides de cobalto para formar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CoO}$ , com isso o sistema apresentou certo grau de impurezas. Isso provavelmente aconteceu devido à propriedade do reticulador em permitir outras reações. Mesmo se for utilizado tratamento térmico a

altas temperaturas não favorecerá a formação da ferrita de cobalto, pois não terá energia suficiente para fazer com que os cátions dentro dos óxidos mudem de posição para alcançar a forma da ferrita de cobalto. Já o agente quelante, evitou que ambos os cátions metálicos produzissem reações de condensação espontâneas, permitindo que o uso do ácido cítrico origine um material com maior pureza do que o obtido com reticulador.

O agente quelante permite a formação de unidades moleculares individuais livres para difusão, de modo que a estequiometria inicial seja mantida, por outro lado, o reticulador permite a formação de três unidades estruturais diferentes, que são uma mistura de óxidos (óxidos de ferro cobalto, óxido de ferro e óxido de cobalto). Além disso, percebeu-se que esses agentes têm influência no tamanho das partículas e na extensão do intervalo de tamanhos de partículas. Então é notável como o uso dos diferentes agentes podem modificar a composição e a microestrutura desses materiais, sendo então, importante fazer uma escolha correta do tipo de procedimento para que traga benefícios na aplicação desse material (SAJJIA, 2010).

O efeito dos agentes quelantes e agentes reticuladores não são os únicos parâmetros que influenciam as características dos materiais no processo sol-gel, pois como as propriedades do material formado dependem da taxa relativa entre as reações de hidrólise e condensação então existem diversos parâmetros que ainda podem ser investigados. Esses parâmetros que são utilizados para delineamento dos materiais, são basicamente os tipos dos precursores, o tipo de solvente, a temperatura, as concentrações dos precursores e o pH. No caso do pH, quanto maior for a concentração do íon  $H^+$  na solução, ou seja, em um meio mais ácido, maior será a velocidade de reação, pois esses íons favorecem a hidrólise no processo de substituição nucleofílica dos precursores, esse aumento da velocidade proporciona meios que favorecem a formação de grãos menores, pois diminui o tempo de desenvolvimento dos grãos. Então, em soluções com baixos pH tem-se a formação de grãos menores, já em soluções com altos pH, tem-se a formação grãos maiores (SCHUBERT, 2019).

## **2.7 COMBUSTÃO**

### **2.7.1 Introdução**

O método de produção de nanopartículas por combustão é amplamente utilizado no meio industrial por ser bastante eficaz, de baixo custo e muito simples. A combustão pode ser executada de diferentes modos, existindo casos em que são empregadas associadas com outras rotas sintéticas. A síntese por combustão clássica apresenta como procedimentos essenciais a mistura de um oxidante com um combustível, produzindo calor, luz e cinzas. Sendo esse último o produto desejado. Os princípios elementares desse método são oriundos da química de propelentes, um método que manipula soluções aquosas de nitratos, acetatos, carbonatos e a aplicação de um combustível de origem orgânica

conveniente aos processos envolvidos (ARUNA; MUKASYAN, 2008; JAIN; ADIGA; PAI VERNEKER, 1981; GONZALÉZ-CORTÉS; IMBERT, 2012).

Uma gama enorme de diferentes materiais com diversos objetivos tecnológicos já foi sintetizada por meio da reação de combustão. Durante muito tempo ao longo de diversas sínteses foram encontrados problemas como a aparência grosseira do produto obtido. Mas a partir dessa dificuldade encontrou-se uma forma de síntese conhecida como combustão de soluções, modificando a administração dessas propriedades.

## 2.7.2 Processo de Combustão

Nesse método, basicamente os oxidantes são combinados com um combustível apropriado, posteriormente acrescenta-se uma pequena quantidade de água para dissolução desses materiais. Com isso, essa solução é colocada sobre uma fonte de calor com o objetivo de evaporar a água lentamente até a obtenção de um gel. Com o gel formado o próximo passo é a ignição em um processo extremamente rápido. A rota geral de síntese por combustão está esquematizada na Figura 17. Os materiais utilizados são geralmente um forno mufla, uma chapa de aquecimento ou até mesmo um forno micro-ondas (DEGANELLO, 2017; DA CUNHA, 2009; PATIL, 2008).

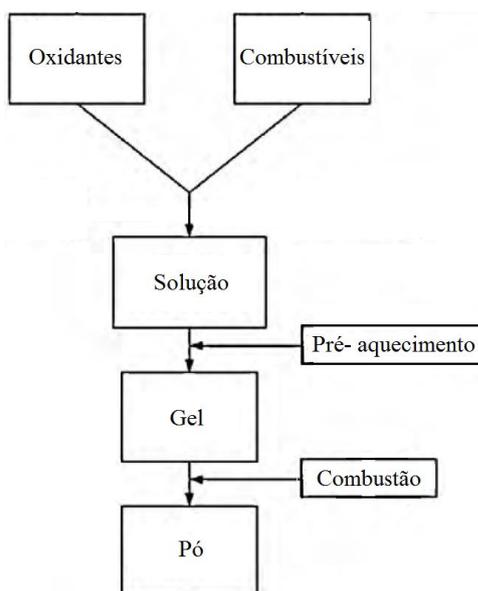


Figura 17: Esquematização da síntese de nanopartículas pelo método de combustão (Autor, 2020).

O processo de queima pode ser coordenado de duas maneiras diferentes, a primeira, forma mais fácil, é basicamente sem a administração rígida da temperatura, ou seja, a solução é aquecida de forma rápida a temperaturas bem maiores do que a temperatura de ignição. A segunda maneira é com uma rígida administração do processo de ignição, controlando o aumento de temperatura de forma gradual,

podendo ser de 1°/min até 25°/min. Sendo essa segunda maneira a mais eficaz, pois permite fixar variáveis a fim de alterar parâmetros para obter materiais com estruturas distintas e objetivas (GONZALÉZ-CORTÉZ; IMBERT, 2012).

Um aspecto importante durante a síntese por combustão é a proporção entre a quantidade de precursores metálicos e de combustível, essa proporção é fundamental para um excelente resultado do produto. O cálculo dessa proporção é baseado em somas de valências, ou seja, é uma razão simples entre a quantidade de oxidantes e combustível ( $O / C$ ), como mostrado na Equação 2.18 (JAIN, 1981).

$$\Phi e = \frac{\sum_i^n \alpha_i \delta_i}{(-1) \sum_i^n \beta_i \delta_i} = \frac{o}{c} \quad (2.18)$$

Onde  $\Phi e$  significa a razão entre oxidante e redutor, ou seja, os precursores metálicos e o combustível,  $\alpha$  e  $\beta$  representam os coeficientes dos elementos oxidantes e dos elementos redutores, respectivamente. Já  $\delta$ , são os números de oxidação com base na química dos propelentes e explosivos. Os valores que  $\Phi e$  assumir deixa claro a relação entre os oxidantes e redutores. Então, se  $\Phi e < 1$  a reação se caracteriza como rica em combustível. No caso de  $\Phi e > 1$  a reação será rica em precursores metálicos. Por último, se  $\Phi e = 1$  tem-se uma mistura adequada, sendo esse valor que deve ser usado para a proporção de oxidante e redutor, ou seja, os termos no numerador e denominador devem ser iguais, logo, a soma dos coeficientes e números de oxidação deve ser zero, como mostra a Equação 2.19 (FUMO, 1997).

$$\sum_i^n \alpha_i \delta_i + \sum_i^n \beta_i \delta_i = 0 \quad (2.19)$$

### 2.7.3 Influência dos parâmetros no processo de combustão

Como a proporção entre oxidantes e combustível é muito importante para um bom resultado na síntese por combustão, como já foi mencionado, então, um aspecto que está relacionado a isso é a escolha do combustível adequado. É necessária uma análise criteriosa do combustível que será usado, pois dependendo do tipo pode gerar diferentes quantidades de gases no decorrer de sua decomposição e causar diferenças na temperatura da chama durante a ignição. A diferença entre esses fatores resulta em consequências diretas no produto final, pois, se ocorrer de gerar muitos gases, consequentemente parte do calor será dissipado, influenciando na pré-sinterização do produto, no tipo de cristalização e no crescimento das partículas (SURESH, 1991).

Os principais combustíveis orgânicos empregados são aqueles que pertencem ao grupo que são constituídos por nitrogênio, como a carboidrazina, álcoois, ácido cítrico, ureia, biureia, acetatos e acetatos como sucrose e dextrose. Também é possível utilizar combustíveis originados do lixo, como uma alternativa para processos mais sustentáveis (DEGANELLO, 2017; SURESH, 1991).

O tipo de combustível utilizado comprovadamente afeta substancialmente a estrutura e a morfologia dos espinélios sintetizados, como a porosidade, a área de superfície, a distribuição dos tamanhos e por último no rendimento da reação. Como exemplo, tem-se a utilização de um combustível que apresenta nitrogênio em sua composição, proporcionando partículas com diâmetros maiores, permitindo o desenvolvimento de aglomerados quando comparado com um combustível a base de carboidratos (HONG, 1994; LAZAROVA, 2017).

Os combustíveis possuem algumas características principais que os tornam convenientes para serem usados na síntese de nanopartículas. Primeiramente o ponto de ebulição deve ser abaixo de 250°C e temperatura de ignição abaixo de 500°C, também é importante para o combustível funcionar como um agente dispersor do metal ou como um agente complexante, ser solúvel em água e por último, é interessante que o combustível se decomponha, liberando gases. A maioria dos combustíveis usados são constituídos por nitrogênio ou oxigênio, ou seja, funcionam como quelantes, e também possuem carbono e hidrogênio, que quando ocorre a combustão acaba gerando gases como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e também produz muito calor, que será a fonte de energia para o transporte dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos dos espinélios (GONZALÉZ-CORTÉS; IMBERT, 2012).

Estudos mostram que é possível até a utilização de uma combinação de dois combustíveis a fim de melhorar os efeitos das reações e produtos em relação a combustíveis puros. Observações foram feitas quando se utilizava alguns combustíveis, com a utilização da ureia que apresenta menor valência e menor ponto de fusão, fazendo com que se tenha uma combustão mais violenta, portanto, uma opção não segura. Então, uma solução encontrada foi a utilização da combinação de glicina e ureia como combustível. O uso apenas da glicina resultou em reação também violenta e propagação por todo o recipiente, mas a combinação desses dois combustíveis resultou numa reação lenta e mais tranquila, e os pós obtidos foram menos abundantes quando comparado com a síntese utilizando apenas glicina (COSTA; MORELLI; KIMINAMI, 2001; HADKE, 2015).

#### **2.7.4 Aplicação**

Como aplicação desse método na produção de ferrita de cobalto, tem-se um procedimento em que foi utilizado como combustível a ureia. Então, a ureia e os nitratos foram dissolvidos em água destilada com pH próximo a 6,5 e com temperatura entre 65 °C e 75 °C, assim, foi obtido uma solução com textura viscosa.

Após a mistura e homogeneização desses reagentes por um período de 15 minutos, para formação da fase viscosa, como já foi mencionado, o passo seguinte foi o aquecimento em uma mufla com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, até que a solução atingisse a temperatura de 300 °C, pois foi nessa temperatura que ocorreu a ignição, ou seja, deu início a combustão com liberação de gases e formação de um pó.

Terminado o processo de combustão, foi realizado o resfriamento do pó até a temperatura ambiente, para serem triturados até obter grãos com diâmetros ainda menores. Com isso, o pó produzido foi calcinado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 900 °C, onde foi mantido nessa temperatura por um período de duas horas. Assim, obteve nanopartículas de ferrita de cobalto com as características estruturais e morfológicas esperadas para esse tipo de material. Esse procedimento está esquematicamente representado pela Figura 18 (FONSECA, 2018).

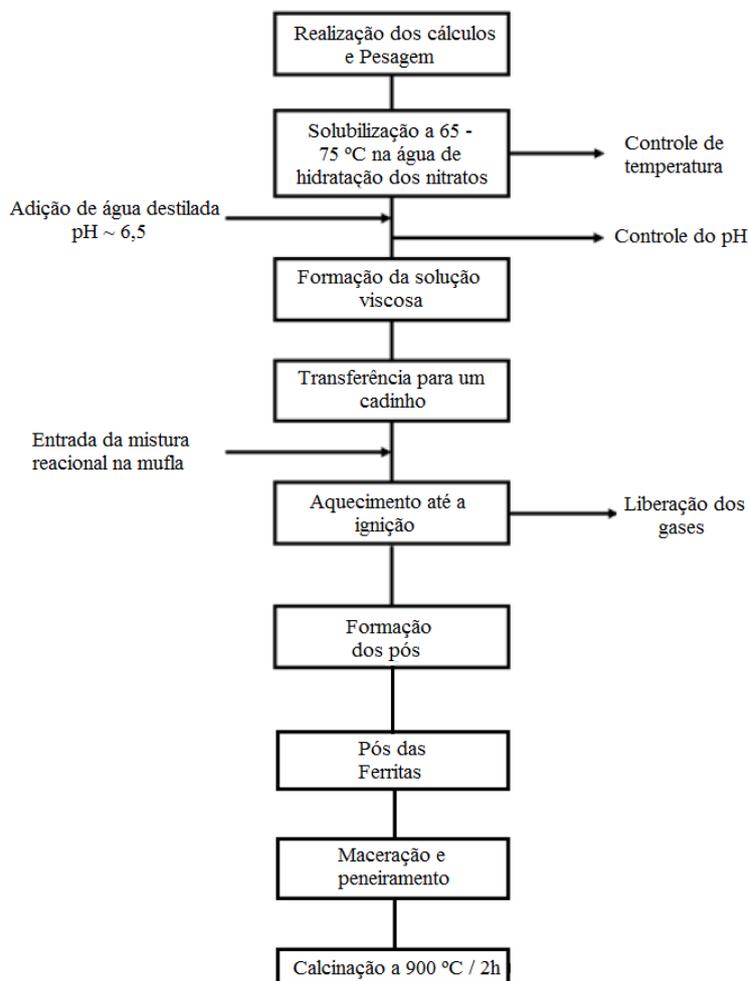


Figura 18: Representação da síntese da ferrita de cobalto por combustão (Adaptado de FONSECA, 2018).

### 2.7.5 Vantagens e Desvantagens

Apresentado o método de combustão, pode-se notar que a escolha desse processo possui algumas vantagens na produção de nanopartículas, como a simplicidade do método, materiais de baixo custo e de fácil acesso. E como todo método, a síntese por combustão também apresenta algumas desvantagens, como a produção de gases tóxicos e reações de queima com elevadas temperaturas. Mas, acabam sendo desvantagens que podem ser contornadas com o uso de equipamentos de proteção individual e coletiva, EPI e EPC respectivamente. (ARUNA; MUKASYAN, 2008; JAIN; ADIGA; PAI VERNEKER, 1981; GONZALÉZ-CORTÉS; IMBERT, 2012).

## 2.8 COPRECIPITAÇÃO

### 2.8.1 Introdução

A síntese de nanopartículas por coprecipitação é um processo simples quando comparado a outros tipos de métodos, baseia-se na mistura de sais inorgânicos em meio aquoso com posterior precipitação. Em 1973 esse método foi primeiramente apresentado por Khalafalla, onde sintetizou magnetita usando hidróxido de potássio em uma temperatura de 100 °C. Mais tarde, Massart melhorou essa reação com a utilização de hidróxido de amônia numa reação a frio. E finalmente em 1988 Tourinho ampliou a utilização desses procedimentos para produção de ferritas de manganês e cobalto. Com o aperfeiçoamento desses procedimentos ao longo dos anos, fez com que os precipitados produzidos sejam assimilados, filtrados e secos em estufa ou forno para produzir partículas magnéticas como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (KHALAFALLA, 1973; MASSART, 1981; TOURINHO, 1989; JANASI, 2002; SATO, 2001; BLASKOV, 1996).

A manifestação da precipitação química nesse tipo de processo ocorre como consequência de uma solução supersaturada, e para isso estão compreendidos dois fenômenos, a nucleação e o crescimento cristalino. A nucleação é basicamente a união dos átomos ou moléculas para formação de um sólido estável, necessitando apenas que tenha uma quantidade de energia adequada para que as colisões entre esses elementos ocorram de forma eficaz. Após a formação dos núcleos acontece o crescimento cristalino, que seria a formação de camadas em torno de cada núcleo pré-formado. Sendo a taxa relativa entre esses dois fenômenos que determina o tamanho e a dispersão das partículas produzidas. Então, para se obter partículas no tamanho desejado é necessário regular o nível de supersaturação da solução e a difusão iônica. Isso é possível controlando parâmetros na etapa de precipitação, como a concentração da base, tipo de base, temperatura de reação, velocidade de agitação e tempo de envelhecimento (DURÁN, 2006).

### 2.8.2 Processo da Coprecipitação

A formação das ferritas a partir deste método é realizada pela dissolução e cristalização de íons vindos de um precipitado sem estrutura, que por meio de reações adquire a estrutura em cadeia e planos que se organizam em uma estrutura do tipo espinélio. Após sucessivas condensações e polimerizações que o material está pronto para formação de partículas, que é justamente nesta etapa que ocorre o fenômeno de nucleação e crescimento do cristal, etapas fundamentais para controlar o tamanho e a polidispersão das partículas (JOVILET, 1994).

O processo de formação de núcleos começa logo depois da supersaturação das espécies iniciais e termina assim que a concentração das espécies fique muito pequena. Esses núcleos iniciais são

formados apenas se possuir energia maior que a energia de ativação ( $\Delta G^*$ ), pois somente assim será possível o estabelecimento das ligações. Essa energia de ativação é definida pela Equação 2.20 (SONG, 2004; ZHANG, 2006).

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3V^2}{3[K_bT\ln(a/a_0)]^2} \quad (2.20)$$

Onde  $K_b$  é a constante de Boltzmann,  $V$  é o volume do núcleo,  $T$  é a temperatura,  $\gamma$  será a tensão superficial,  $a$  e  $a_0$  são a concentração dos reagentes dispersos e a solubilidade desses reagentes na temperatura  $T$ , respectivamente. Assim, quanto maior essa razão entre a concentração e a solubilidade, mais favorável será a nucleação, e no caso de uma pequena razão irá favorecer o processo de crescimento cristalino (SONG, 2004; ZHANG, 2006).

Após a nucleação tem-se o último fenômeno, que é o crescimento cristalino, tornando-se a etapa mais evidente que a nucleação, pois ambos os fenômenos podem estar ocorrendo simultaneamente. Nessa etapa os precursores acumulam-se em volta dos núcleos já existentes e a variação de concentração e temperatura são fatores importantes na velocidade desse processo (SONG, 2004; ZHANG, 2006).

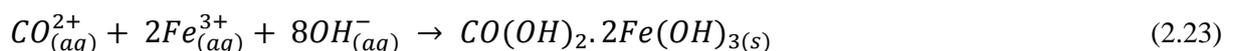
A síntese de uma estrutura espinélio de óxido de ferro pela precipitação não acontece na forma de uma reação direta, mas sim em duas etapas de reações químicas. O que ocorre é uma estrutura de reações complexas, em que os cátions primeiramente precipitam na forma de hidróxido, como mostra a Equação 2.21 (COTE, 2003; JANASI, 2002).



Finalmente, os hidróxidos formados admitem uma desidratação, para formar estruturas cristalinas de óxidos de ferro, como na Equação 2.22 (COTE, 2003; JANASI, 2002).



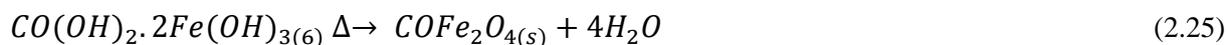
Utilizando como exemplo os cátions  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$ . Primeiramente, ocorre a formação de hidróxidos dos metais na forma de partículas coloidais sólidas a partir da coprecipitação dos cátions no ambiente alcalino, como na Equação 2.23.



O produto resultante é aquecido, em um processo conhecido como digestão, para que ocorra a formação da ferrita de cobalto, como mostrado na Equação 2.24.



Como efeito de comparação desse método com outros que também utilizam elevadas temperaturas, a coprecipitação acaba restando uma certa quantidade de água com o produto final, cerca de 10% em peso. Então, a Equação 2.25 representa a reação estequiométrica final do método (MASSART, 1981; JANASI, 2002).



### 2.8.3 Influência dos parâmetros no processo de coprecipitação

O mecanismo de formação de partículas uniformes pode ocorrer de três formas distintas, como pode ser observado na Figura 19. Primeiro, a nucleação acontece de forma bastante rápida em um curto período de tempo, seguido de um crescimento cristalino lento sem a presença de uma significativa nucleação, essa combinação de processos resultará na formação de nanopartículas pequenas e monodispersas, representado pelo processo I na Figura 19. No processo II ocorre uma maturação e agregação maior, levando o sistema a polidispersividade. Já no processo III, as pequenas partículas se dissolvem para repor a superfície das partículas maiores mais desenvolvidas (LAMER, 1950; TARTAJ, 2003; LU, 2007; SOUZA JUNIOR, 2012).

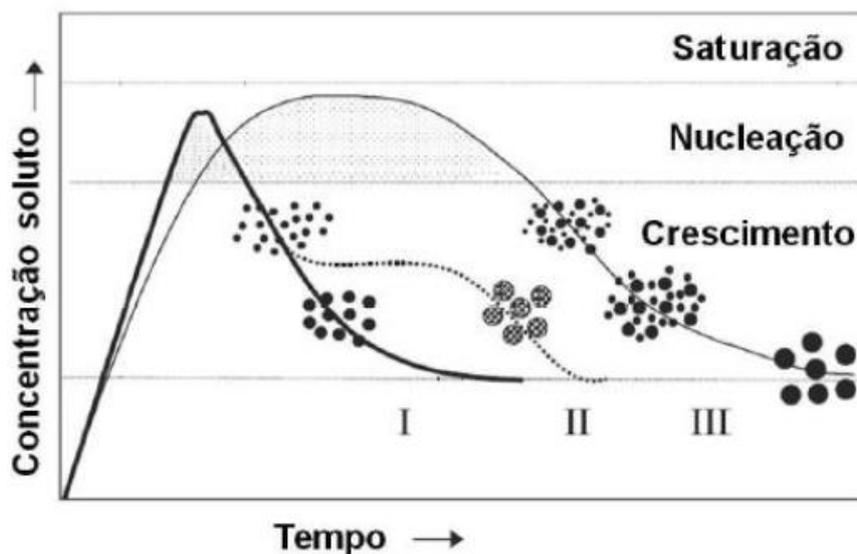


Figura 19: Mecanismo de formação de partículas na coprecipitação (TARTAJ, 2003).

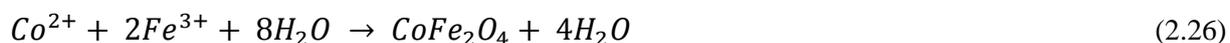
Com isso pode-se perceber que a etapa de nucleação e crescimento cristalino são fundamentais para controle do tamanho e polidispersão, sendo a taxa relativa entre esses dois processos que determina a dimensão final da partícula. Propriedades como morfologia e distribuição geométrica são controlados por essa taxa relativa, pois no cenário em que a nucleação seja mais evidente que o crescimento cristalino vai acontecer a formação de partículas menores, caso contrário vai surgir

partículas maiores. Outros parâmetros também podem ser controlados para obter características estruturais desejadas, como o controle do pH, rapidez com que os reagentes são adicionados à mistura, concentração inicial, velocidade de agitação, concentração, temperatura e razão molar (JANASI, 2002).

Dependendo da concentração e qualidade da base usada no procedimento vai refletir em produtos finais com diferentes tamanhos de partículas, pois em pH mais baixo ocorre o favorecimento da nucleação, já em pH mais elevado, tem-se o favoritismo do crescimento cristalino. A influência com que a velocidade de adição dos reagentes também é muito importante para o tamanho das partículas, no caso de adição instantânea, vai acontecer o aparecimento de diversos núcleos ao mesmo tempo, ou seja, predomínio de partículas pequenas, já na adição lenta, haverá tempo suficiente para nucleação e crescimento cristalino, ou seja, há a formação de partículas grandes (VAYSSIERES, 1998; RODRIGUES, 2010). Outro fator importante é a temperatura, pois tem o alcance termodinâmico necessário para construção de nanopartículas, ou seja, quando há aumento na temperatura de produção, conseqüentemente há aumento na agitação das partículas, acelerando a nucleação secundária, logo, fragmentos de cristais se transformam em novos núcleos, aumentando o número de partículas menores (FANG, 2003; YU, 2007; GNANAPRAKASH, 2007). Por fim, tem-se a velocidade de agitação, pois quanto maior a energia proporcionada pela agitação maior será o número de colisões, levando o sistema a uma maior taxa de nucleação e conseqüente redução do diâmetro. (LAMER, 1950; TARTAJ, 2003).

#### 2.8.4 Aplicação

Uma aplicação feita desse método na síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto foi utilizando uma mistura de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dissolvidos em água destilada e deionizada, levemente acidulada, numa proporção dos reagentes entre 1Co:2Fe. Após a mistura, foi feito o aquecimento da solução até a temperatura de coprecipitação, para então, adicionar o hidróxido de sódio (NaOH) ao sistema e agita-lo. A equação balanceada desse sistema está representado na Equação 2.26.



A coprecipitação já foi finalizada, mas posteriormente foram feitos procedimentos para atingir a fase final das nanopartículas de ferrita de cobalto. Então, a suspensão foi aquecida por um período previamente determinado, conhecido como digestão. Posteriormente a amostra foi deixada em descanso por 24 horas sobre um imã para que ocorra a sedimentação do precipitado, e por último teve a lavagem com água destilada, separação em centrifuga a 3000 rpm durante cinco minutos e secagem

a vácuo. Levando a formação do pó das nanopartículas de ferrita de cobalto. A representação esquemática desse procedimento está na Figura 20 (SANTOS, 2008).

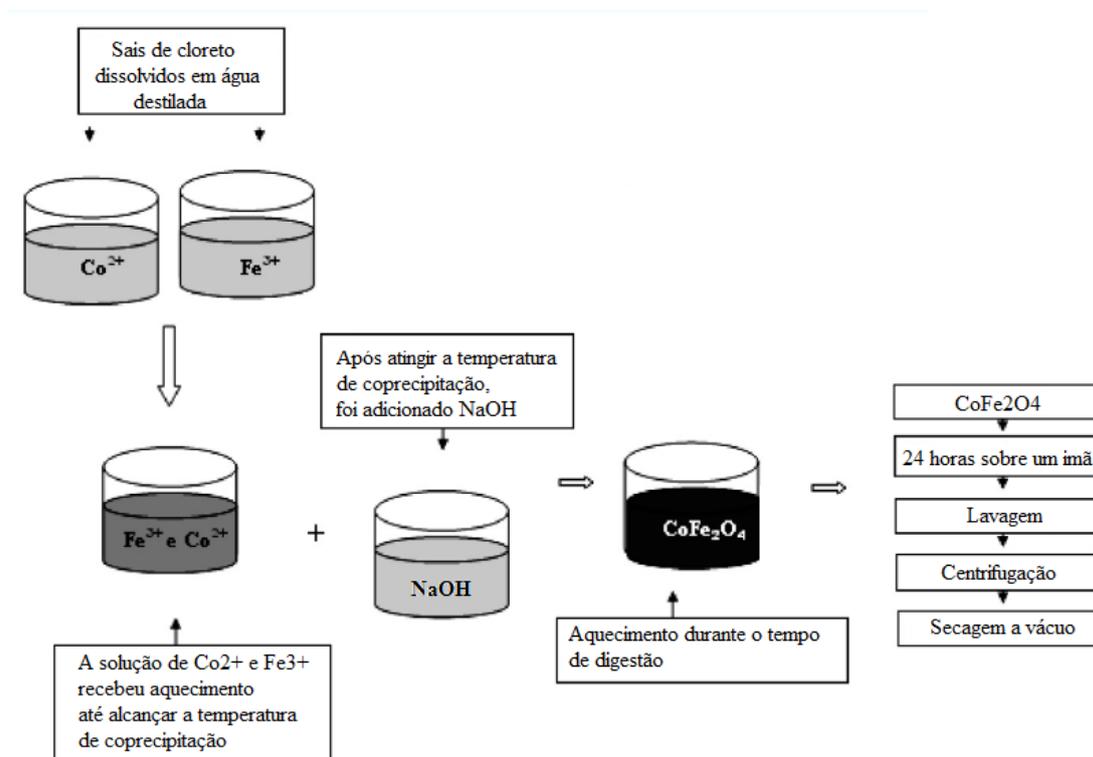


Figura 20: Representação da síntese de ferrita de cobalto por coprecipitação (Adaptado de SANTOS, 2008).

### 2.8.5 Vantagens e desvantagens

A coprecipitação é um método simples e muito utilizado para formação de nanopartículas magnéticas pois possui algumas vantagens quando comparado a outros métodos que também são utilizados para o mesmo objetivo. Essas vantagens são a homogeneidade química, baixa temperatura de síntese, utilização de equipamentos de baixo custo, e ainda existe a possibilidade de utilizar esse método em larga escala para sintetizar grandes quantidades de nanopartículas. Como desvantagem tem-se que os produtos sintetizados apresentam distribuição de tamanhos de partículas e morfologia de forma irregular e as partículas se apresentam agregadas antes do tratamento térmico, não sendo um aspecto positivo. (PANTA, 2013, ZHAO, 2006).

## **2.9 HIDROTHERMAL**

### **2.9.1 Introdução**

A procura por métodos capazes de sintetizar materiais avançados, como as nanopartículas, mas que além de produzi-las, esses métodos devem ser capazes de ter controle sobre a morfologia, pureza dos cristais, controle do crescimento de partículas e por último o uso de reagentes de fácil eliminação e descarte são funções importantes para a responsabilidade ambiental. Uma técnica muitas vezes utilizada para obter materiais avançados com todas essas necessidades é o método hidrotermal. Esse método consiste basicamente na formação de estruturas cristalinas através da dissolução e cristalização em solução aquosa em ambiente de pressão elevada devido ao aquecimento do sistema (BYRAPPÀ; YOSHIMURA, 2012).

Como definição, o método hidrotérmico é uma técnica de produção e desenvolvimento de cristais através de reações químicas que acontecem em um reator de aço inox lacrado compreendendo uma solução aquosa que é levada a uma temperatura maior que sua temperatura de ebulição, com esse conjunto é possível alcançar pressões elevadas, acima de 1 atm. No processo de produção é misturado reagentes em forma de solução aquosa, géis ou suspensões, além disso, é adicionado os chamados mineralizadores que tem por objetivo o controle do pH, para facilitar a solubilização dos precursores e a cinética da reação (KATAOKA, 2011).

### **2.9.2 Processo hidrotermal**

Com excessivas investigações ao longo dos anos foi possível obter um melhor entendimento da química hidrotermal, reduzindo muito o tempo de reação, temperatura e pressão de cristalização hidrotermal dos materiais produzidos. Com isso, se tornou acessível o controle objetivo sobre as condições de síntese, como pH, temperatura e concentração dos precursores, sendo totalmente viável produzir um material de alta pureza e com características estruturais desejáveis para diversas aplicações (PADOVINI, 2014).

Em um processo hidrotérmico, é importante salientar que a água em altas temperaturas realiza uma função de muita importância na transformação de um material precursor, pois suas propriedades como densidade e viscosidade modificam de forma satisfatória. A água funciona acelerando o processo cinético das reações de hidrólise, pois com o aumento da temperatura e confinamento proporcionam um sistema ainda aquoso mesmo em temperaturas acima do ponto de fusão da água, conseqüentemente, tem-se baixa viscosidade e as espécies iônicas passam a ter mais mobilidade, proporcionando uma rápida formação de núcleos com alta uniformidade (CALLISTER, 2007).

Então, com o uso desse método é possível o isolamento da etapa da nucleação e cristalização, favorecendo o crescimento dos cristais de forma mais homogênea e menos aglomerada devido à baixa temperatura de síntese. Quando começa o processo de nucleação do sistema há uma diminuição da concentração de partículas na solução, essa redução cai até patamares abaixo de uma concentração específica. Após o término da nucleação, começa a fase de crescimento até alcançar uma concentração de equilíbrio. Basta que o núcleo seja formado para se iniciar o processo de crescimento instantaneamente, ou seja, partículas maiores crescendo à custa das menores, num processo conhecido como maturação de Ostwald. Existem determinadas concentrações mínimas em que as etapas de nucleação e crescimento ocorrem conjuntamente, mas em diferentes velocidades, como pode ser visto pela Figura 21. No processo após a nucleação, ou seja, na etapa de crescimento das partículas, é relatado em estudos que pode acontecer um fenômeno conhecido com coalescência orientada, pois está ocorrendo o choque entre as partículas (MOURÃO, 2012; TRIVINHO-STRIXINO, 2015).

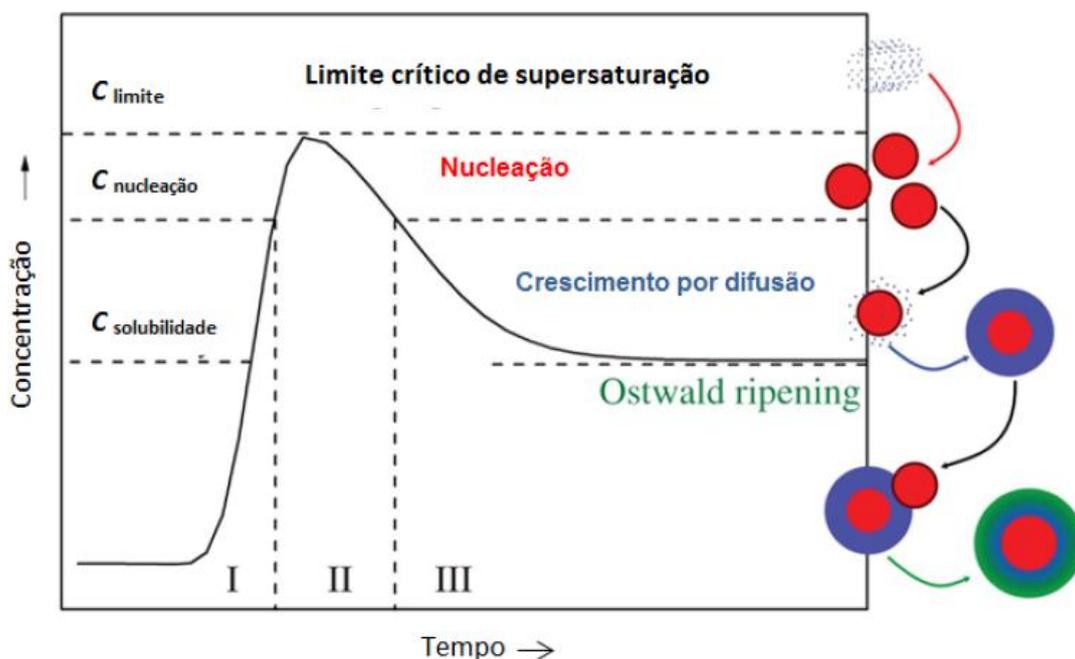


Figura 21: Esquematização do processo de nucleação e crescimento das nanopartículas (TRIVINHO-STRIXINO, 2015).

Os equipamentos que normalmente são usados em sínteses hidrotérmicas são basicamente um reator de aço inox com uma capsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), que tem como função proteger contra os ataques químicos por parte da solução, e estará em altas temperaturas através de uma resistência elétrica diretamente ligada a um controlador de potência, que funciona acoplado a uma sonda interna de temperatura. Sendo esta sonda interna de temperatura conjunta a uma sonda de pressão que serão responsáveis para manter o controle do sistema, podendo operar com temperatura e pressão constantes por longos períodos de tempo. O esquema representativo desse equipamento pode ser visto na Figura 22 (MOURÃO, 2012).

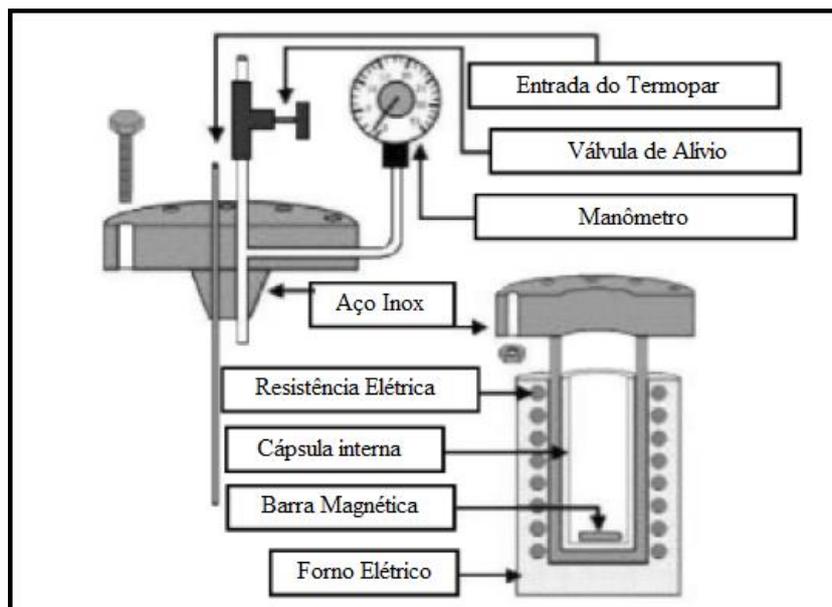


Figura 22: Esquema do aparato experimental para reações hidrotermais (NOVA, 2016).

### 2.9.3 Influência dos parâmetros no processo hidrotermal

Esse método é bastante empregado em produção de nano materiais, e estudos revelam que mínimas alterações nos principais parâmetros de síntese, como temperatura, tempo de tratamento, pH, concentração dos precursores e outros causam mudanças significativas na morfologia, tamanho, constituição química e outras propriedades estruturais (YANQING, 2001).

Em destaque para a importância da concentração do precursor no reator, pois esse parâmetro tem influência direta na cinética da reação, na mobilidade da partículas suspensas e na proporção de choque efetivos. Então, através de diversos estudos é comprovado a relação estreita entre o tamanho do cristalito e a concentração dos precursores em solução (YANQING, 2001).

### 2.9.4 Aplicação

Como exemplo de produção da ferrita de cobalto utilizando esse método tem-se um procedimento em que foi empregado como precursores o nitrato de ferro (III) nanohidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Como regulador de pH usou-se os reagentes hidróxido de sódio e trietilamina. E por último tem a água deionizada que funcionou como meio de reação. Com esses materiais seguiu-se a rota de procedimentos típicos de um método hidrotérmico, como mostrado no esquema da Figura 23 (MORIYAMA, 2014).

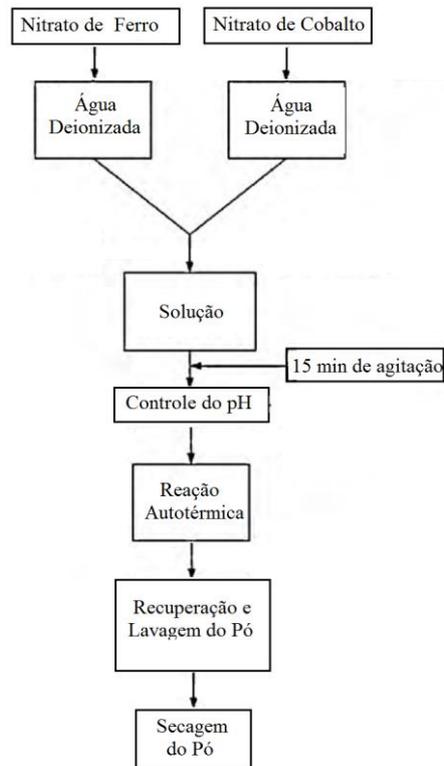


Figura 23: Esquema da síntese pelo método hidrotermal (MORIYAMA, 2014).

As soluções são misturas com agitação em temperatura ambiente por um período de 15 minutos e através de gotejamento de uma solução de NaOH foi controlado o pH da solução para que esteja numa faixa entre 10 a 12, evitando ser menor que 10, onde tem a formação de outras fases que não sejam o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Após atingir o pH desejado fez-se a agitação da solução durante 30 minutos, levada para o reator de teflon, inserido na autoclave e por último colocado no interior de um forno para tratamento térmico na temperatura da reação.

Com a finalização do tratamento térmico, o reator é resfriado no próprio forno até a temperatura ambiente, com isso tem-se um pó que é separado por centrifugação, lavado diversas vezes com água deionizada e por fim, seco durante 10 horas na temperatura de 70 °C. Resultando na fase da ferrita de cobalto em nanopartículas (MORIYAMA, 2014).

### 2.9.5 Vantagens de desvantagens

Com a utilização desse método em diversos estudos é possível observar vantagens do método hidrotérmico em relação a outros métodos de síntese, como por exemplo a enorme capacidade de administração da nucleação, crescimento e envelhecimento, conseqüentemente assegura o controle do tamanho, morfologia e agregação das partículas, devido a capacidade de precipitação do pó diretamente das soluções aquosas. Outra vantagem seria o uso de reações em temperaturas

relativamente baixas, sendo possível o controle da estequiometria, evitando também as transformações de fase e economia de energia (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012).

Outro ponto positivo é que não há poluição, em consequência das reações ocorrerem em sistema fechado. Também, não é empregado materiais de processo perigoso, em vez disso, é utilizado materiais seletivos que tornam esse método um caminho mais sustentável (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2012).

Como desvantagens tem-se que necessita obrigatoriamente do uso de uma autoclave, o que acaba sendo um equipamento laboratorial de custo elevado. E por ser um equipamento fechado e de material inox acaba apresentando o problema da inviabilidade de observação do desenvolvimento dos cristais. Por último, tem-se que o método necessita de um longo tempo de duração para finalizar a síntese (PANTA, 2013).

## **2.10 MICROEMULSÃO**

### **2.10.1 Introdução**

Microemulsões foi introduzida em 1943 pelos pesquisadores Hoar e Schulman. Uma emulsão é a mistura de pelo menos três componentes, uma fase oleosa, uma fase aquosa e por último e não menos importante um estabilizador conhecido como surfactante e/ou co-surfactante. Primeiramente deve-se ter o entendimento do que diferencia uma microemulsão de uma emulsão padrão, pois tratam-se de soluções bem distintas, mas que frequentemente na literatura usam-se os dois termos aleatoriamente. Nas microemulsões a tensão interfacial é muito pequena em relação a tensão interfacial de uma emulsão, como consequência de tensões pequenas há a desenvolvimento espontâneo das microemulsões de tamanhos extremamente pequenos, em nano-escala. No caso das emulsões com elevadas tensões superficiais, elas só são formadas sob agitação mecânica, pois são termodinamicamente instáveis, formando dispersões visivelmente turvas e leitosas da ordem de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Além das microemulsões serem termodinamicamente estáveis, são gotículas translúcidas e límpidas, fazendo com que o sistema seja transparente (DAMASCENO, 2011; NAJJAR, 212).

A estruturação da microemulsão é feita pela mistura de dois líquidos imiscíveis, como água e óleo. Primeiramente, ocorre a dispersão de um deles no interior do outro pelo processo de mistura mecânica, então, pela adição do surfactante o sistema tende a se estabilizar, surgindo um conjunto homogêneo composto por uma fase interna, dispersa. O surfactante é um composto importante para o sistema, pois sem ele as fases se separariam, fazendo com que fosse possível observar os dois líquidos separados (DAMASCENO, 2011).

## 2.10.2 Processo de Microemulsão

As microemulsões podem ser divididas em dois grupos, com base na utilização da fase oleosa e aquosa. No caso da fase contínua orgânica, as moléculas solúveis em água estão presentes dentro de gotículas esféricas de água, sendo essas esferas de água envolvidas pelo surfactante num meio contínuo de óleo, ou seja, a fase aquosa está interna, dispersa e descontínua, enquanto que a fase oleosa é a parte externa que engloba a fase aquosa, ou seja, em fase contínua. Nesse caso, o sistema é chamado de microemulsões do tipo A/O, microemulsões de água em óleo. Sendo esse, um dos primeiros a ser usado na produção de nanopartículas. O outro tipo de microemulsão é o conhecido como microemulsão de óleo em água, ou O/A, nesse caso as moléculas solúveis em óleo estão presentes no interior de pequenas bolhas esféricas de óleo que por sua vez estão envolvidas pelo surfactante em um ambiente contínuo de água. Na Figura 24 estão representados os dois tipos de microemulsões (DAMASCENO, 2011).

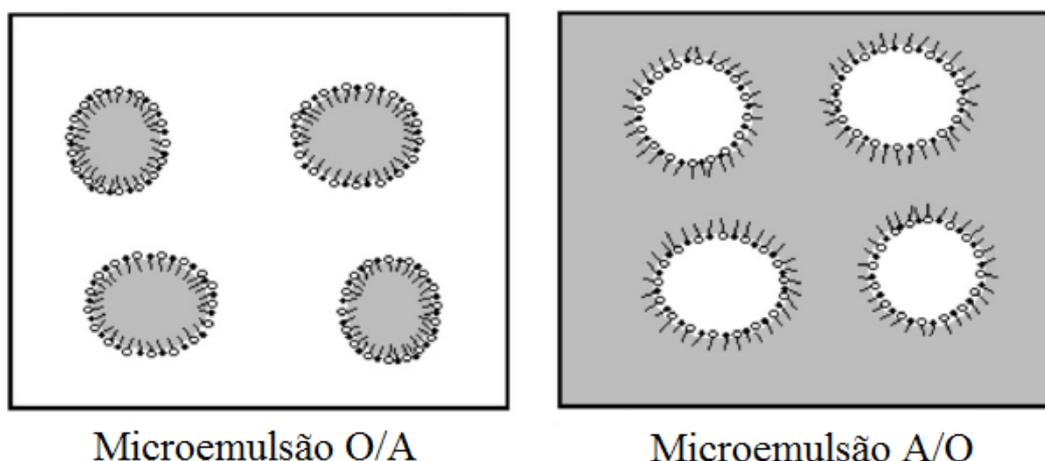


Figura 24: Tipos de microemulsões (DAMASCENO, 2011).

Então, em resumo, as microemulsões do tipo A/O, ou seja, água em óleo, são sistemas isotrópicos, transparentes e termodinamicamente estáveis. Nesse tipo de sistema, a fase aquosa está contida em forma de microgotículas de 1 a 50 nm no interior da fase de hidrocarbonetos e protegido por surfactantes, como já foi mencionado. No momento em que um sal de metal hidrossolúvel é adicionado a essas microgotículas ele fica preso nesse meio estável. E quando se tem sais metálicos, A e B, dissolvidos em microgotículas, com energia suficiente, elas vão colidir continuamente até que se forme uma mistura AB, e mais tarde pode ser separado dos surfactantes. Esse é o processo de formação de nanopartículas de forma geral, confirmando ser um procedimento simples e eficaz. Nanopartículas já foram sintetizadas através deste método, resultando em partículas com tamanho inferior a 15 nm e com propriedades físico-química uniformes. Como ilustração, tem-se representado

na Figura 25 a formação de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (TARTAJ, 2003; GUPTA, 2005; LAWRENCE, 2000).

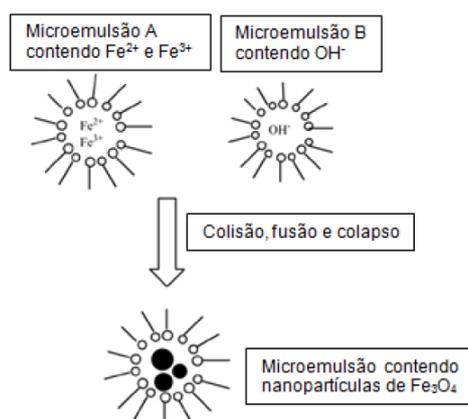


Figura 25: Esquema da formação de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  via microemulsão (Adaptado de LIN, 2008).

Em relação ao surfactante, trata-se de um componente importante ao sistema de microemulsões, funcionam permitindo o confinamento das partículas, e acaba limitando sua nucleação, crescimento e aglomeração. O surfactante mais utilizado na síntese de nanopartículas magnéticas é o aerossol dioctilsulfocinato de sódio, também chamado de AOT, mas também são utilizados os brometos de cetiltrimetilamonio (CTAB), o dodecilsulfato de sódio (SDS) e os polietoxilatos. Todos esses sendo usados na tentativa de melhorar ainda mais os parâmetros morfológicos e químicos. Com isso, é visto na literatura diferentes nanopartículas sintetizadas por microemulsões como metais (Co, Ag), semicondutores (CdS, CdTe), ligas (CoPt, FePt) e óxidos metálicos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) (MATHEW, 2007; NAJJAR, 2012; WILLARD, 2004; CAPEK, 2004).

A síntese de nanopartículas por microemulsões sofreu muitos avanços através dos esforços de pesquisadores como Pileni, Lisiecki e Petit, pois uma gama muito grande de partículas foram produzidas por eles até conseguirem aperfeiçoar a técnica para um nível elevado de controle morfológico e estrutural. Então, em diversos trabalhos a síntese de nanopartículas metálicas é feita pela mistura de duas microemulsões, como já mencionado. Numa solução está o cátion de interesse e a outra o agente redutor, e após a mistura ocorre a colisão entre as gotículas, produzindo a troca entre os reagentes e conduzindo para a formação de nanopartículas. O mais importante é que as microemulsões proporcionam um meio único para realização das reações de precipitação, funcionando não apenas como microreator, mas também como um estabilizador que inibe o crescimento descontrolado das partículas (PILENI, 2003; LISIECKI, 2005, PILENI, 2001).

### 2.10.3 Influência dos parâmetros no processo de microemulsão

As primeiras nanopartículas magnéticas criadas pela microemulsão foram formadas pela oxidação de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  para obter  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com pequenas variações de dimensão. Mínimas alterações no processo de precipitação de metais e de óxidos metálicos podem conduzir a mudanças no tamanho e na forma das partículas. Então, alguns fatores como variação na concentração do agente redutor, agente precursor, adição de surfactante, razão água/surfactante, temperatura e tipo de solvente são importantes alvos de estudo (WILLARD, 2004).

Estudos comprovam que as dimensões das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são influenciadas pela mudança da temperatura. Existe um estudo que investigou a influência da temperatura nas nanopartículas e foi mostrado que a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  as partículas se mostravam bem dispersas e com tamanho homogêneo, já a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  as partículas produzidas apresentavam algum nível de aglomeração, já a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  existia um alto grau de aglomeração, ou seja, essa aglomeração foi causada pela elevação da temperatura, conduzindo as partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a aumentar de tamanho e conseqüentemente a uma maior aglomeração (LEE, 2005; LIANG, 2010).

Alguns estudos também relacionam o tamanho das partículas com o tipo de solvente utilizado. Segundo esses estudos a mudança no desenvolvimento das partículas depende do comprimento da cadeia das moléculas do solvente, ou seja, quanto maior o tamanho das cadeias as moléculas ficam cada vez mais enroladas, fazendo com que sua penetração na camada de surfactante seja dificultada, com isso diminui a relação entre o solvente e o surfactante, tornando as partículas menos desenvolvidas (MORI, 2001).

As concentrações também tem importância significativa na estrutura do material sintetizado. Foi observado que na formação de do  $\text{AgCl}$  obteve-se partículas menores a partir do aumento na concentração do agente precursor, que nesse caso foi o  $\text{AgNO}_3$ . Também no caso da formação do  $\text{Ni}$ , foi evidenciado que o tamanho das partículas fica menor quando há uma maior concentração do agente redutor e precursor. A concentração do co-surfactante da mesma forma causa variação no resultado, como no estudo da formação de  $\text{Ag}$  em que com o aumento da concentração do co-surfactante usado houve uma redução no tamanho, o mesmo ocorreu com a formação de partículas de  $\text{Au}$ , ou seja, com aumento da concentração resultou em menores diâmetros (HUSEIN; RODIL; VERA, 2003; CHEN; WU, 2000; BAGWE; KHILAR, 1997).

Por último tem-se a influência da quantidade de água usada na microemulsão, pois quanto maior essa quantidade maior será a dimensão das partículas. Isso é resultado da função moldadora da microemulsão, pois a água serve como recipiente para o material formado, então, quanto maior esse molde maior será o produto (FLOR; DAVOLOS; JAFELICCI JÚNIOR, 2002).

## 2.10.4 Aplicação

Como exemplo prático da utilização desse método, tem-se a produção de nanopartículas de ferrita de cobalto em um sistema do tipo água em óleo (A/O), utilizando como surfactante o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o n-butanol como co-surfactante, o óleo utilizado foi o n-octano e os precursores foram o nitrato de ferro e nitrato de cobalto. Através da difração de raios x comprovou-se a formação de ferrita de cobalto em fase pura com partículas inferiores a 50 nm de tamanho, com coercividade intrínseca de 1440 Oe e magnetização de saturação de 65 emu/g (PILLAI; SHAH, 1996).

Nesse trabalho, Pillai preparou duas microemulsões (I e II) com composições mostradas na Tabela 1. A microemulsão I apresentava 0,01 M de nitrato de cobalto e 0,02 M de nitrato férrico na fase aquosa. Já a microemulsão II apresentava uma solução de hidróxido de amônio (PILLAI; SHAH, 1996).

Tabela 1: Composição das Microemulsões I e II (PILLAI; SHAH, 1996).

	Microemulsão I	Microemulsão II
Fase Aquosa	0,01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ + 0,02 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$(\text{NH}_4)\text{OH}$
Surfactante	CTAB	CTAB
Co-surfactante	n-butanol	n-butanol
Fase Oleosa	n-octano	n-octano

Com isso, as duas microemulsões foram misturadas com constante agitação, e como consequência das colisões consecutivas das gotículas de água em óleo os reagentes de ambas as microemulsões entraram em colisão, ocorrendo a precipitação de hidróxido de cobalto-ferro, como pode ser visto na Figura 26. Posteriormente foi feita a lavagem para remoção de qualquer óleo e surfactante das partículas, depois o precipitado foi seco e sinterizado para finalmente ocorrer a conversão completa do hidróxido em ferrita de cobalto (PILLAI; SHAH, 1996).

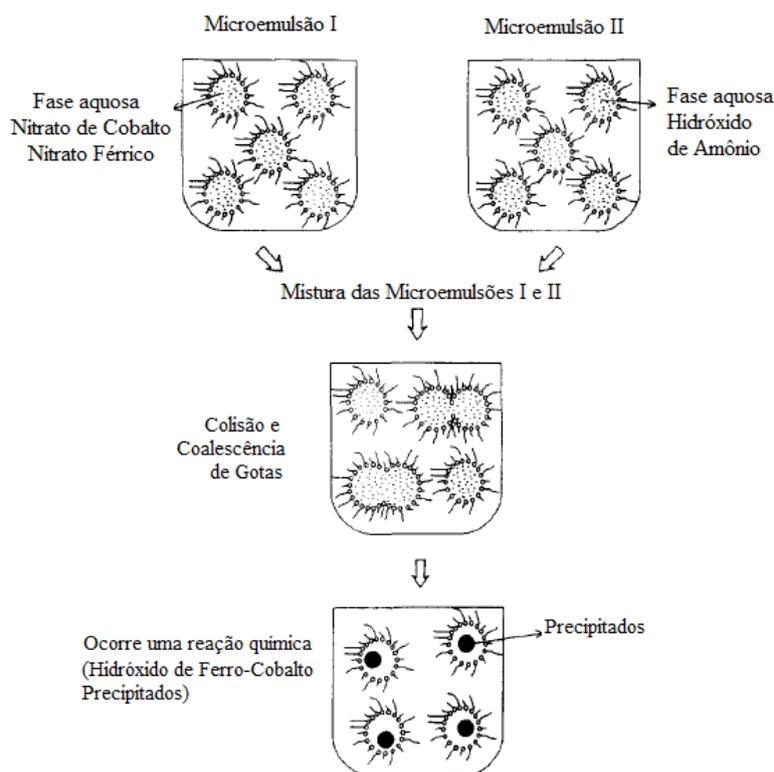


Figura 26: Representação da síntese da ferrita de cobalto em microemulsão água em óleo (Adaptado PILLAI; SHAH, 1996).

### 2.10.5 Vantagens e Desvantagens

A partir das diversas aplicações práticas desse método durante anos é possível encontrar vantagens e desvantagem no emprego de microemulsões na síntese de nanopartículas magnéticas. Esse método tem como vantagens a utilização de equipamentos laboratoriais simples, a oportunidade de realizar as reações em temperatura ambiente, bom controle da forma e uma estreita faixa de variação de tamanho. Como desvantagens tem-se a alta complexidade que envolve os solventes orgânicos, a separação e purificação das amostras resultantes são complicadas, exigindo cuidado e conhecimento, formação de produtos com baixa cristalinidade, havendo a necessidade de procedimentos posteriores para atingir a fase cristalina e magnética, como o recozimento a altas temperaturas (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007).

## 2.11 SONOQUÍMICO

### 2.11.1 Introdução

O método de sonoquímico funciona basicamente com a aplicação de energia acústica ultrassônica para ativar reações em sistemas químicos em um meio aquoso, utilizando apenas frequências sonoras ultrassônicas. O ultrassom foi idealizado em 1880 por Curie, mas apenas em 1977 foi constatado os efeitos da propagação de ondas ultrassônicas intensas em um líquido. Atualmente, o método sonoquímico vem sendo aplicado com êxito para síntese de nanopartículas, pois trata-se de um procedimento, fácil, verde, não perigoso, taxas de reação em altas velocidades, controle das condições de reações e apresenta capacidade de preparar nanopartículas uniformes e com uma pequena faixa de distribuição de tamanho (FLINT, 1991; BRAGA; FERNANDO GLENADEL, 1997; GALVÃO, 2016).

Existe um abundante desenvolvimento de métodos que utilizam ondas ultrassônicas para diferentes tipos de aplicações, como na aceleração dos tempos de reação, tratamento de poluentes orgânicos, polimerização por emulsão e limpeza de materiais. Mas apenas nos últimos anos que essa técnica está sendo explorada para formação direta de materiais cerâmicos funcionalizados. Como exemplo tem-se a preparação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por Basavegowda e colaboradores em uma metodologia rápida e simples usando como base a técnica ultrassônica (TEO, 2011; HAN; BOUDJOUK, 1983; OKITSU, 2005; HASSANJANI-ROSHAN, 2011; ASHIRI, 2015; BASAVEGOWDA, 2014; MOREL, 2008).

### 2.11.2 Processo de sonoquímico

A síntese de nanopartículas necessita de uma faixa de frequência de ultrassom entre 20 a 100 kHz, sendo essa faixa a mais utilizada, pois nessa faixa é possível a ocorrência do principal fenômeno desse método, a cavitação de bolhas. Essas bolhas funcionam como micro reatores que após seu colapso violento acabam liberando grande quantidade de energia, que será usada para alimentar as reações de formação das nanopartículas. Já é conhecido no meio científico que esse colapso fornece uma temperatura de 5000 K e 2000 atm de pressão, mais que suficiente para síntese de nanopartículas (SODIPO; AZIZ, 2014).

A cavitação ocorre em razão do ciclo das fases de compressão e expansão (rarefação) da onda ultrassônica. O som propaga-se através do meio criando uma série de regiões compressivas e expansivas. Na etapa de compressão ocorre a aproximação das moléculas, e durante a expansão o afastamento das moléculas. Então, a cavitação só irá acontecer se a pressão que produz a expansão for maior que a pressão da compressão, pois com isso irá surgir as bolhas de cavitação e conseqüentemente o colapso da bolha. Logo, será durante os ciclos de compressão e expansão que irá

ocorrer o colapso. E justamente esse colapso que fornecerá a energia que aumenta a temperatura local instantaneamente, além de formar uma onda de choque na interface entre a bolha e o líquido. O fenômeno de cavitação está esquematicamente representado na Figura 27 (MASON; LORIMER, 1981).



Figura 27: Esquemática do fenômeno de cavitação (RAMALHO, 2019).

Existem dois tipos distintos de cavitação, transiente e estável. A cavitação estável é caracterizada pela intensidade das ondas ultrassônicas serem inferiores a  $10 \text{ W/cm}^2$ , isso faz com que as bolhas não colapsem no ciclo expansivo, como foi mencionado, mas sim na superfície onde emergem. Esse tipo de cavitação é o princípio básico para a degaseificação de líquidos por ultrassom. O segundo tipo de cavitação é o que interessa a esse trabalho, a cavitação transiente, esse tipo ocorre quando as ondas ultrassônicas são maiores que  $10 \text{ W/cm}^2$ , e como já foi explicado, esse é o caso das bolhas crescerem no ciclo de compressão e expansão e colapsarem na expansão, gerando pressões e temperaturas da ordem de  $10^3$ . Com isso, ainda é possível calcular as temperaturas e pressões máximas através das Equações 2.27 e 2.28 (MASON; LORIMER, 1981).

$$P_{max} = P \left[ P_m \frac{(\gamma-1)}{P} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2.27)$$

$$T_{max} = T \left[ P_m \frac{(\gamma-1)}{P} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2.28)$$

Onde  $P_m$  é a pressão no momento do colapso,  $P$  é a pressão na bolha quando esta possui tamanho máximo e normalmente é igual a pressão de vapor do líquido.  $\gamma$  é a razão entre as capacidades caloríficas ( $C_p/C_v$ ) e  $T$  representa a temperatura ambiente (MASON; LORIMER, 1981).

### 2.11.3 Influência dos parâmetros no processo de sonoquímico

O fenômeno de cavitação é o processo mais importante na síntese de nanopartículas pelo método de sonoquímico, logo, ela tem que ser o mais eficiente possível para ter êxito na síntese, nesse sentido, existem alguns parâmetros que tem influência nesse fenômeno e quando aplicados corretamente fornecem resultados excelentes. Como a frequência da onda, solvente utilizado, temperatura, pressão externa e a presença de gases dissolvidos no líquido (MASON; LORIMER, 1981).

Com relação ao aumento da temperatura no sistema, conseqüentemente irá permitir um aumento na pressão de vapor e uma menor quantidade de energia que proporciona a cavitação, isso resultará em pressão e temperaturas máximas menores, bem como a eficiência da cavitação. Pelas Equações 2.27 e 2.28 tem-se que maiores temperaturas e pressões máximas são possíveis em sistemas que possuem gases dissolvidos com elevados valores de  $\gamma$ , ou seja, monoatômicos.

No caso da pressão externa, tem-se que quanto maior a pressão hidrostática externa, mais vai necessitar uma maior potência e intensidade para induzir a cavitação, refletindo maiores temperaturas, pressões máximas e alteração nos ciclos de compressão e expansão. Isso ocorre devido a mudança na frequência da onda ultrassônica que proporciona a modificação do sistema, pois com o aumento da frequência, o tempo dos ciclos diminuem e dificultam os ciclos da cavitação, levando a perda de eficiência.

Para que a cavitação ocorra é preciso vencer a tensão superficial do líquido, então, quanto mais viscoso o líquido, maior sua tensão superficial e maior terá que ser a intensidade das ondas ultrassônicas aplicadas, logo, produzirá maiores temperaturas e pressões máximas. Mas, se manter a intensidade constante, quanto menor a tensão superficial maior será a eficiência de cavitação. O mesmo se aplica para a pressão de vapor do solvente, quanto maior, menor será a eficiência da cavitação (MASON; LORIMER, 1981).

### 2.11.4 Aplicação

Como exemplo de aplicação, tem-se a produção de ferrita de cobalto com sucesso por Kurikka, resultando em nanopartículas com pequenos diâmetros e baixa magnetização de saturação (SHAFI, 1998).

Nesse processo foi utilizado, sem purificação, Pentacarbonil de ferro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) e cobalto tricarbonil nitrosil ( $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ ). Os reagentes foram misturados e colocados sob uma sonda ultrassônica em temperatura de 273 K e pressão entre 100 a 150 KPa (1 a 1,5 atm). A solução foi irradiada durante 3 horas gerando um pó preto que foi centrifugado e lavado com pentano seco por diversas vezes até finalmente obter um produto seco e puro. Essa rota química está esquematizada na Figura 28 (SHAFI, 1998).

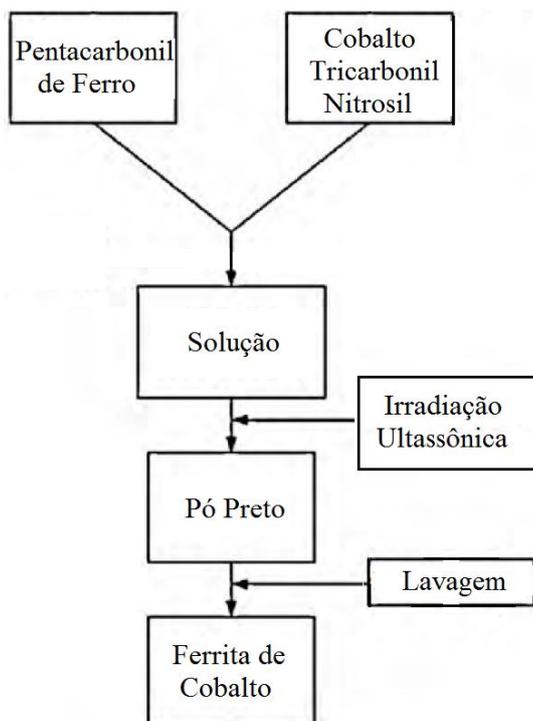


Figura 28: Esquema da rota utilizada na síntese de ferrita de cobalto por Sonoquímico (Autor, 2020).

### 2.11.5 Vantagens e desvantagens

Esse método é amplamente utilizado na produção de materiais amorfos, na inserção de nanomateriais porosos, na decomposição de nanopartículas, em química de polímeros e em processos oxidativos avançados. No caso dos pós produzidos, eles apresentam características de partículas finas e homogêneas, permitindo também a síntese de pós de elevada pureza, e mesmo sendo um método relativamente simples evita a utilização de precursores gasosos ou tóxicos. Por fim, permite o controle preciso da microestrutura do produto final devido a alguns efeitos, durante a cristalização das nanopartículas, serem responsáveis para isso, como o efeito das ondas de choque durante o colapso das bolhas dificultarem a formação de aglomerados e a excelente capacidade de mistura pelo processo de cavitação. Tudo isso contribui para redução do tamanho das partículas e uma pequena variação no diâmetro (ZIEMBOWICZ, 2018; CHATEL, 2019; IBRAHIM; MEKPRASART; PECHARAPA, 2017; CAMILO, 2006).

As principais desvantagens desse método consistem no uso de equipamentos específicos para realizar os procedimentos corretamente. No meio laboratorial existem quatro tipos básicos de equipamentos usados para produzir a cavitação, como o reator de assobio, reator copo-chifre, sonda ultrassônica e banho ultrassônico. Sendo que cada um desses equipamentos apresenta desvantagens no uso desse método. No caso do reator de assobio, é um equipamento apenas utilizado para reações em larga escala. Já o reator copo-chifre, tem seu uso restringido em pequenas escalas, pois, o recipiente que ocorre as reações químicas não pode ser maior que 5 cm de diâmetro. A sonda ultrassônica tem como desvantagem a frequência fixa, dificultando o controle da temperatura, gerando dificuldade em sistemas sem refrigeração. E por último tem a desvantagem do uso do banho ultrassônico, que apesar de ser o modelo mais encontrado em laboratórios, por ser o mais barato, tem como pontos negativos a dificuldade no controle da temperatura e o controle na quantidade de energia fornecida para o meio reacional (SERPONE N; COLARUSSO, 1994; LUZ, 1998).

## 2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.8.1 Difração de raios X (DRX)

Diante das várias técnicas existentes para a caracterização estrutural de materiais, há um destaque para a Difractometria de raios X por ser uma técnica não destrutiva e bastante versátil, pois permite a análise de qualquer amostra em pó e cristalina, tornando essa técnica a mais amplamente utilizada em laboratórios de pesquisa. O DRX torna possível estudar as características microestruturais tais como, tamanho médio dos cristalitos, obter estudos sobre o ordenamento atômico dos materiais e sua composição química (CALLISTER, 2007).

Isso é possível devido à emissão de um feixe de raios X, que estão numa faixa entre 0,01 nm até 10 nm de amplitude, sendo essa faixa relacionada a aproximadamente às distâncias interatômicas do material analisado. A difração de raios X é definida então pelo espalhamento desses raios ao atingir o material, causado pelos átomos da rede, e pela interferência entre as ondas espalhadas. A partir dessa interação entre diversos feixes espalhados após atingirem o material será obtido o mapeamento da estrutura cristalina do mesmo (CULLITY, 1978).

Através de estudos na propagação da luz em cristais foi descoberto a difração de raios X pelo físico Paul Peter Ewald em 1912, mas apenas em 1913 foi esclarecido o espalhamento dos raios pelas camadas eletrônicas e a interferência construtiva das ondas difratadas causadas por estruturas ordenadas, havendo condição para que ocorram picos na radiação espalhada. Essa condição é satisfeita pela Equação 2.27, desenvolvida por Bragg e pode ser representada pela Figura 30 (CULLITY, 1978).

$$\lambda n = 2d \sin(\theta). \quad (2.27)$$

Em que  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda dos raios X,  $n$  é o parâmetro de ordem de reflexão (1,2,3.....),  $d$  trata-se da distância entre os planos cristalográficos e  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe de raios X.

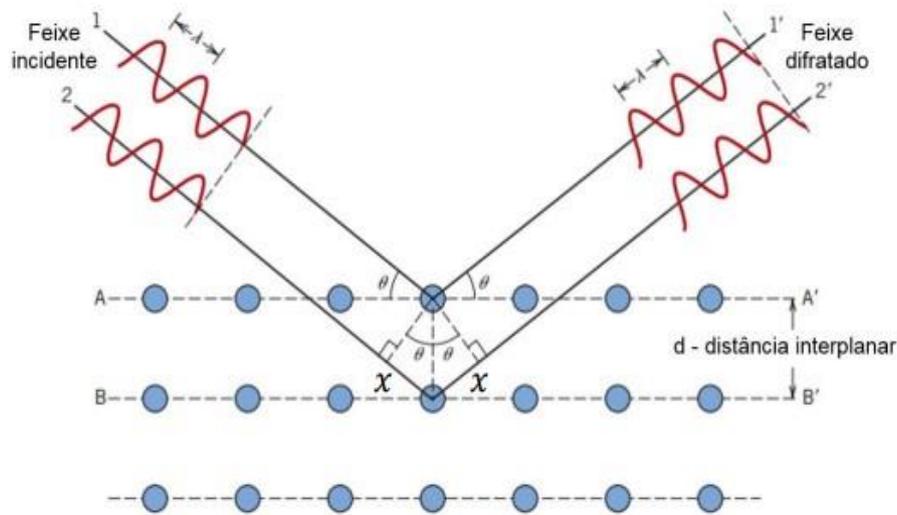


Figura 29. Representação esquemática da lei de Bragg (CALLISTER, 2007).

Através da lei de Bragg e pela análise dos picos registrados no gráfico dado pelo ângulo  $2\theta$  versus intensidade, conhecido como difratograma, torna-se possível compreender a estrutura cristalina de um material, pois as diferentes estruturas apresentam ângulos de difração distintos, possibilitando sua identificação. (DE OLIVEIRA, 2012; SMART, 2016).

Para determinar o diâmetro médio das nanopartículas do material analisado é usada a relação de Scherrer, descrita pela Equação 2.28 (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.28)$$

Onde  $D$  trata-se do diâmetro das nanopartículas,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $\theta$  o ângulo referente ao pico mais intenso e  $\beta$  é a largura do pico a meia altura.

Vale ressaltar que a partir dessa equação obtém-se apenas a estimativa da média do tamanho dos cristalitos e leva em conta apenas os picos de máxima intensidade. Para comparar os resultados encontrados experimentalmente com os dados teóricos é conveniente obter o parâmetro de rede ( $a$ ), que pode ser calculado pela Equação 2.29 (CULLITY, 1978).

$$a^2 = (h^2 + k^2 + l^2)d^2 \quad (2.29)$$

Em que  $a$  é um dos parâmetros de rede,  $h, k$  e  $l$  são os índices de Miller do pico mais intenso e  $d$  é a distância entre os planos cristalográficos.

### **2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) tem como fundamento a incidência de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que varre toda a superfície da amostra, gerando um sinal de imagem através da interação desse feixe incidente com a superfície da amostra, essa interação produz elétrons e fótons que são coletados por detectores e convertidos em sinais adequados para caracterização da amostra. Quando o feixe atinge a amostra forma-se um volume de interação com profundidade que pode variar de alguns microns, dependendo da natureza da amostra, e a partir do retorno à superfície dos raios eletromagnéticos resultantes da interação vai ocorrer o acionamento do detector e conseqüentemente a formação da imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Em aparelhos modernos é possível obter aumentos de 300.000 vezes, superando facilmente os microscópicos óticos comuns que chegam a 2.000 vezes. Como resultado, o MEV obtém rapidamente informações sobre a morfologia os elementos químicos presentes em uma amostra sólida, portanto, é amplamente utilizado em diversos departamentos de pesquisa como biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

### **2.8.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica muito usada para caracterização de materiais, por ser uma das mais eficientes e flexíveis dentre as disponíveis. Essa qualidade é devido a capacidade de não somente visualizar a morfologia como também é possível identificar a estrutura cristalina, relação de orientação entre faces e visualização de defeitos. E essa técnica pode ainda ser um instrumento eficiente para análise química, qualitativa e semiquantitativa, com alta resolução espacial quando relacionado a técnicas de espectroscópicas de dispersão de energia características de raios x (EDS) (MANNHEIMER, 2002; ALVES, 2007).

Em um sistema de microscópio de transmissão é composto de cinco a seis lentes magnéticas, diversas bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Sendo a lente objetiva, a abertura objetiva e a abertura seletiva de difração os componentes essenciais para o equipamento, pois estão diretamente relacionados aos fenômenos de difração eletrônica. E a função de produzir um feixe paralelo e de suficiente intensidade que incide a superfície da amostra e feita pelas lentes projetor (MANNHEIMER, 2002).

O microscópio eletrônico de varredura fundamenta-se na geração de um feixe de elétrons, guiado por um conjunto de lentes magnéticas, que então é transmitido através de uma amostra adequadamente

fina, que seja transparente ao feixe. Esse feixe sofre diversos tipos de espalhamentos que dependem das características do material, dessa forma, os feixes transmitidos e difratados são recombinaados na construção da imagem que será projetada na tela do microscópio e capturada por uma câmera digital, possuindo projeções bidimensionais. A interação dos elétrons do feixe com a amostra produz vários fenômenos que dentre eles está a emissão de raios x, que é característico de cada amostra e pode se utilizado para proporcionar uma análise química da amostra e formar uma imagem composicional. Então, os métodos de dispersão e energia integrado ao microscópio eletrônico permite associar a micro análise por raios x a observação com alta resolução de amostras de morfologia complexa, o que proporciona a determinação da composição e proporção dos elementos de uma amostra (MANNHEIMER, 2002; ALVES, 2007).

#### **2.8.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)**

O MAV foi desenvolvido em 1955 por Foner e representa uma técnica de caracterização magnética de funcionamento simples e fácil com excelente desempenho e precisão de medidas, portanto é largamente utilizado em laboratórios ao redor do mundo. Com base na Lei de indução de Faraday, onde a variação de um campo magnético provoca um campo elétrico e com a medição do campo elétrico gerado é possível obter informações sobre o campo magnético que gerou na amostra. A técnica para obtenção de medidas é simplesmente inserir a amostra em uma haste que vibra em um campo magnético conhecido, sendo através do movimento de oscilação da amostra que há a variação do campo magnético aplicado na amostra.

Com a variação do fluxo magnético há a indução de um campo elétrico que será detectado por bobinas por meio de tensão e corrente elétrica, sendo diretamente proporcional a magnetização da amostra. O sinal magnético registrado é unicamente resultante do material analisado, isso é garantido pelo rápido movimento oscilatório da amostra, portanto, se um material não magnético for analisado o resultado será nulo (FONER, 1959).

# 3 MÉTODOS E ANÁLISE DE RESULTADOS

## 3.1 COMBUSTÃO

### 3.1.1 Procedimento experimental

Para a síntese da ferrita de cobalto utilizando o método de combustão foi analisado um estudo publicado por Prabhakaran em 2016, onde foi feita a caracterização da ferrita de cobalto sintetizada pelo método de combustão. Nesse estudo foram utilizados produtos químicos sem nenhuma purificação adicional, os materiais usados como reagentes foram, nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), os solventes foram a água deionizada e ácido nítrico, e como combustível foi usado um composto conhecido como alanine ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ ). Esses materiais foram utilizados seguindo a rota de procedimentos experimentais representada na Figura 30 (PRABHAKARAN, 2016).

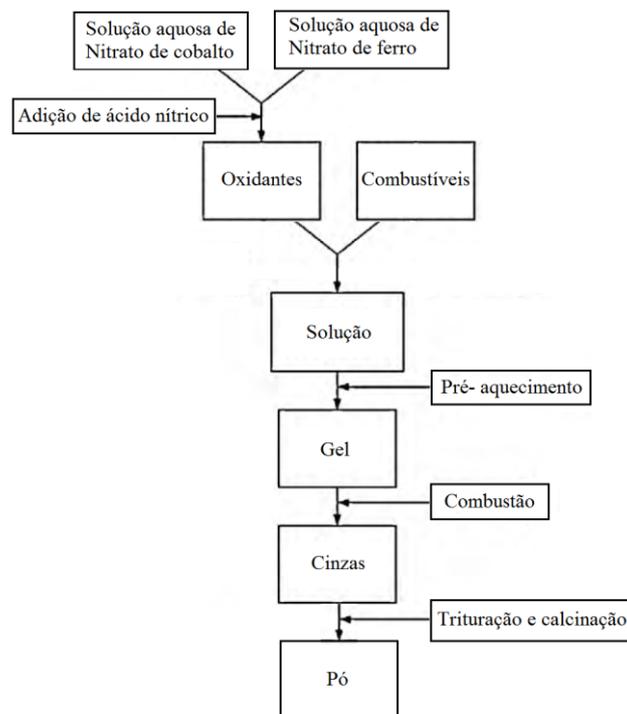


Figura 30: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método de combustão (Autor, 2020).

Pela Figura 30, pode-se perceber que a síntese por combustão consistiu na preparação de duas soluções aquosas de nitratos, uma solução de nitrato de ferro e outra com nitrato de cobalto. Sendo essas soluções com proporção 2:1 de ferro para cobalto. Posteriormente as duas soluções foram misturadas e adicionados 5 mol/L de ácido nítrico com agitação durante meia hora. Passado o período de agitação, foi adicionado 2 M de alanine lentamente gota a gota para posteriormente essa solução ser

novamente agitada por um período de duas horas com aquecimento de 80 °C numa placa quente, para que a reação exotérmica possa ser iniciada (PRABHAKARAN, 2016).

Com isso, a solução deu início a um processo de evaporação gerando a fase gel. O gel formado foi logo inflamado, proporcionando a liberação de uma grande quantidade de gases, resultando em um produto fofo e volumoso de cor preta que foi moído até ficar totalmente com a textura de um pó fino. Feito isso, o processo de combustão foi concluído, logo, o próximo passo foi a calcinação desse pó produzido. O produto foi calcinado a 500 °C e a 800 °C por duas horas, para efeito de comparação entre esses dois tratamentos térmicos através das técnicas de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e a Magnetometria de amostra vibrante (PRABHAKARAN, 2016).

### 3.1.2 Análise de difração de raios X (DRX)

Com a amostra produzida tem-se que analisar sua pureza de fase, estrutura cristalina e o tamanho dos cristalitos, isso foi feito através da difração de raios X, utilizando um equipamento de marca e modelo Rigaku Ultima III, usando uma radiação Cu-K $\alpha$   $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  para valores de  $2\theta$  variando de 10° a 80°. Os padrões da difração de raios X para as amostras calcinadas em 500 °C e 800 °C estão disponíveis na Figura 31 (PRABHAKARAN, 2016).

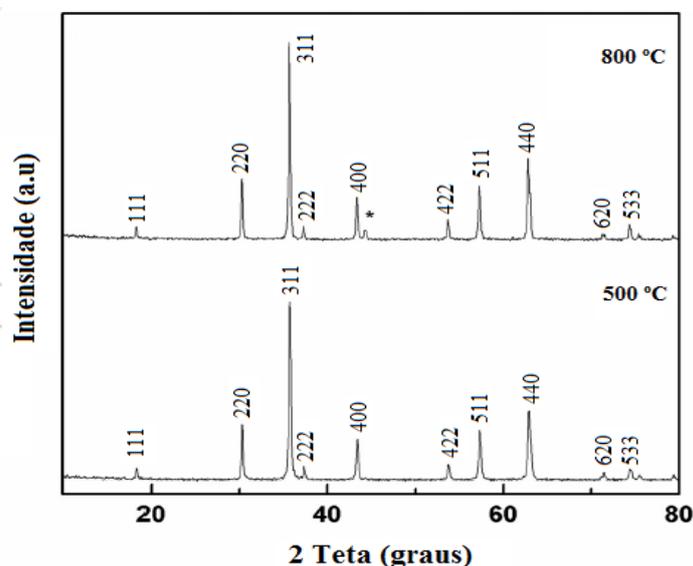


Figura 31: Difratogramas das ferritas de cobalto produzidas por combustão e calcinadas a 500 °C e 800 °C (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016).

A partir dos difratogramas é possível notar o reflexo forte e estreito dos picos, mostrando que existe um alto grau de cristalinidade das amostras. Também confirma que se trata de uma estrutura em espinélio cúbico, pois os picos indicam os planos cristalográficos 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511, 440, 620 e 533, condizendo com o padrão da carta cristalográfica JCPDS padrão: 22-1086. Como pode

ser visto, os picos se tornam mais aparentes quando aumenta a temperatura de calcinação, isso ocorre devido ao aumento da cristalinidade, como resultado do aumento do tamanho do cristalito. Mas o efeito da calcinação em temperaturas maiores apresentou a formação de impurezas, sendo representada em destaque com asterisco pelo pico encontrado em  $44,28^\circ$ , que representa a formação da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (PRABHAKARAN, 2016).

Utilizando a equação de Scherrer, Equação 2.28, foi averiguado o tamanho dos cristalitos para cada caso. Então, foi encontrado que para a amostra calcinada a  $500^\circ\text{C}$  as partículas apresentaram tamanho da ordem de  $38,8\text{ nm}$ , já as partículas calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  possuíam tamanho de  $43,7\text{ nm}$ . Logo, ocorreu um aumento devido a temperatura do tratamento térmico, pois favoreceu a difusão iônica e o aumento das partículas maiores à custa do desaparecimento das menores, fenômeno conhecido como maturação de Ostwald (PRABHAKARAN, 2016).

### 3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura para ter o entendimento de suas morfologias. Então, foi utilizado micrografias geradas pelo microscópio eletrônico da marca e modelo JEOL JSM 6390. Tais micrografias das ferritas de cobalto produzidas e calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  estão presentes na Figura 32 (PRABHAKARAN, 2016).

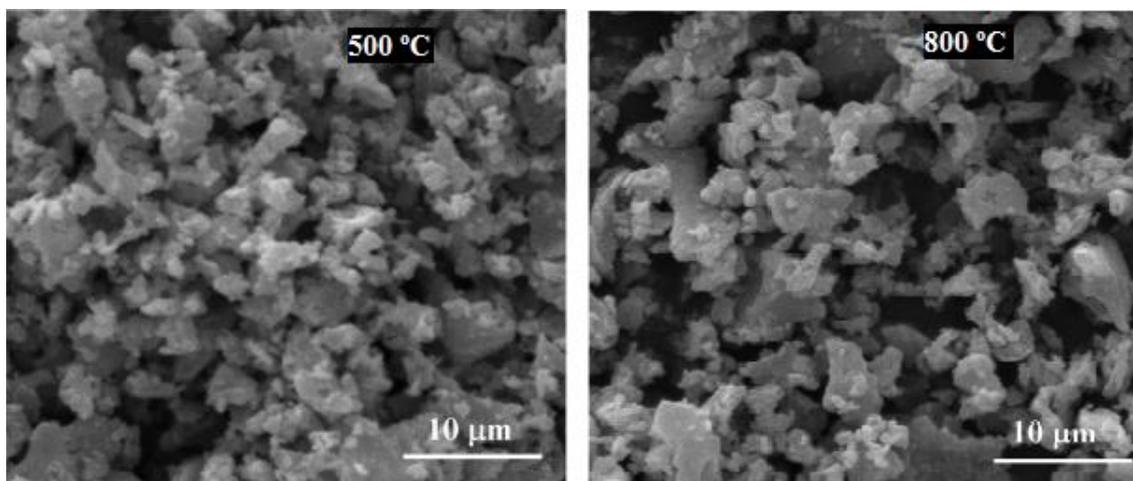


Figura 32: Micrografias das ferritas de cobalto produzidas por combustão e calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016).

As micrografias MEV mostram que ambos os materiais apresentam estrutura morfológica semelhante, possuem estrutura com nanopartículas heterogêneas, com forma geométrica variada, sem a formação de partículas esféricas e muita aglomeração, revelando forte atração entre eles, devido ao efeito de maturação de Ostwald. Essa aglomeração acontece devido ao tratamento térmico posterior ao

método de combustão, pois com as altas temperaturas tem-se um aumento da difusão iônica das partículas, fazendo com que grãos maiores absorvam grãos menores, aumentando ainda mais seu tamanho e aumentando o nível de aglomeração (PRABHAKARAN, 2016).

### 3.1.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

As propriedades magnéticas, bem como o loop de histerese para as amostras produzidas foram geradas a partir de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) da marca e modelo Lakeshore 7404, a partir da aplicação de um campo magnético, em temperatura ambiente, que varia de -12 kOe até 12 kOe (PRABHAKARAN, 2016).

Como já é conhecido, a magnetização das ferritas com estrutura de espinélio é proporcionada pela diferença nos momentos magnéticos dos íons presentes nos sítios octaédricos e dos íons presentes nos sítios tetraédricos. Essa condição é alterada pela distribuição de cátions em cada sítio, o que acaba sendo dependente do método de produção. As propriedades magnéticas referentes as ferritas de cobalto produzidas em cada tratamento térmico são baseadas nos dados obtidos e nos ciclos de magnetização que estão presentes na Figura 33 (PRABHAKARAN, 2016).

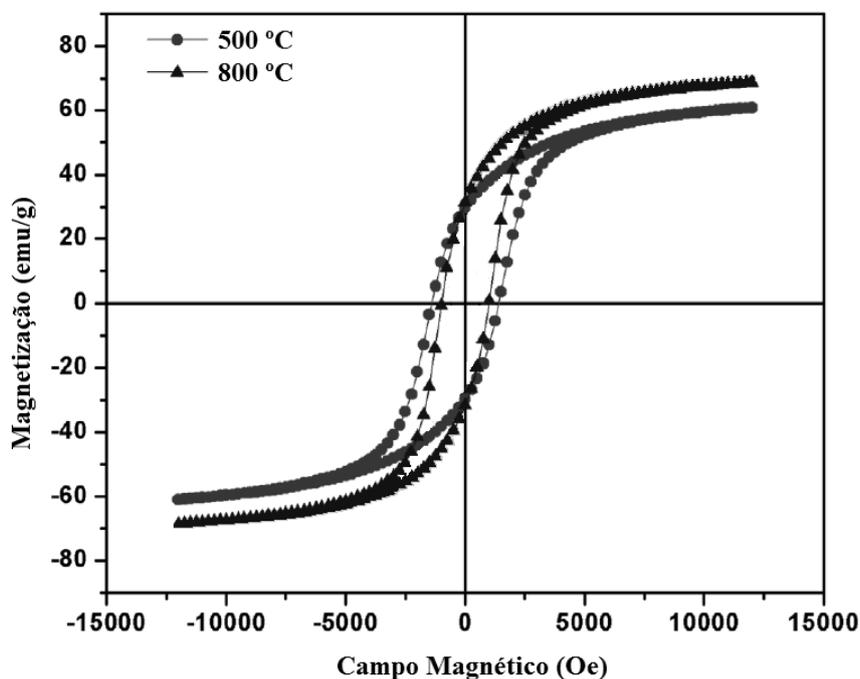


Figura 33: Curva do ciclo de magnetização para as ferritas de cobalto produzidas por combustão e calcinadas a 500°C e 800°C (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016).

Para a ferrita produzida e tratada termicamente a 500 °C foi encontrado uma magnetização de saturação ( $B_S$ ) igual a 61 emu/g, a magnetização remanente ( $B_r$ ) igual a 29,75 emu/g e uma coercividade ( $H_C$ ) de 1401,1 Oe. No caso da ferrita calcinada a 800 °C tem-se uma magnetização de

saturação da ordem de 69 emu/g, magnetização remanente de 29,75 e coercividade com valor de 984,2 Oe. A partir dos dados encontrados é fácil notar que a magnetização de saturação é proporcional ao tamanho da partícula, ou seja, aumenta com o aumento dos grãos. A coercividade também apresenta esse padrão, mas até determinado tamanho de partícula, ou seja, a partir de certa dimensão crítica a coercividade tende a diminuir, formando uma parábola em um gráfico de coercividade por tamanho de partícula (PRABHAKARAN, 2016).

A diminuição da coercividade observada na amostra com tratamento de 800 °C em relação a amostra com calcinação a 500 °C pode ser originada devido aos defeitos na definição de magnetização das partículas, pois, pode ocorrer incompatibilidade de rede entre os nanocristais em crescimento no processo de tratamento térmico. Sabe-se que a coercividade é originada dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios B, logo, a coercividade da amostra calcinada a 500 °C apresenta maior coercividade por possuir maior concentração de íons de  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios B (PRABHAKARAN, 2016).

## **3.2 COPRECIPITAÇÃO**

### **3.2.1 Procedimento experimental**

Para a síntese da ferrita de cobalto utilizando o método de coprecipitação foi analisado um estudo publicado por MAAZ no ano de 2007, onde foi estudado as propriedades magnéticas da ferrita de cobalto obtida pelo método de coprecipitação. Nesse estudo foi utilizado como materiais o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) com 98% de pureza e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Também foi utilizado ácido oleico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ), como surfactante, e água destilada, como solvente. Todos os reagentes foram usados sem nenhuma purificação adicional e seguindo o procedimento experimental esquematicamente representado na Figura 34 (MAAZ, 2007).

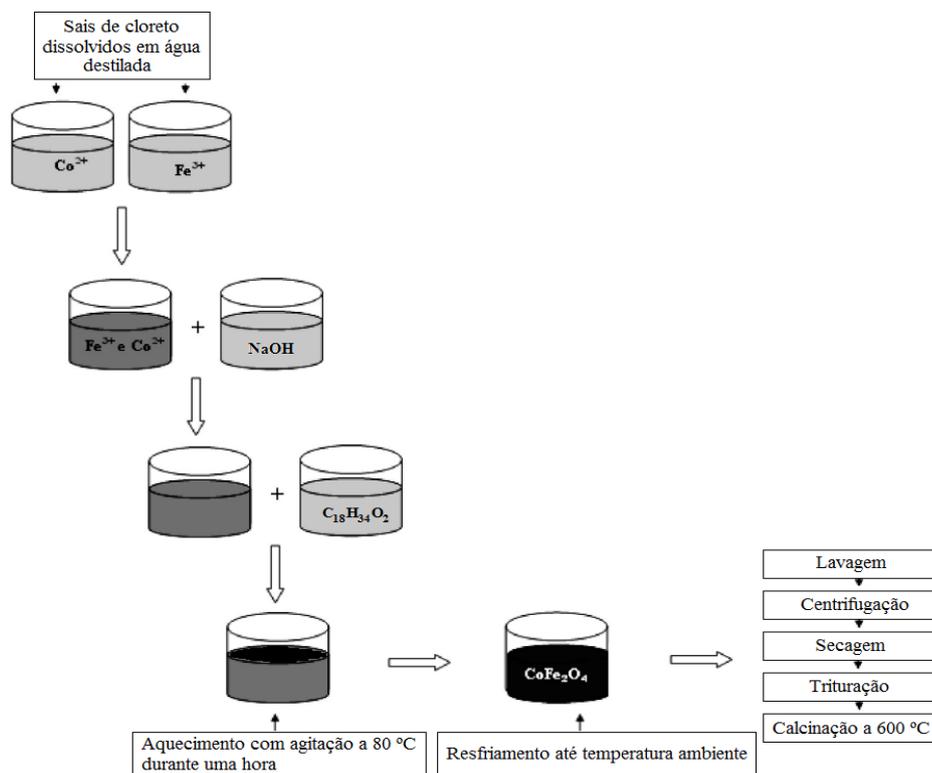


Figura 34: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método de coprecipitação (Autor, 2020).

Então, pela Figura 34 inicialmente foi misturado uma solução de 0,4 M (25ml) de cloreto de ferro e uma solução de 0,2 M (25ml) de cloreto de cobalto em água destilada. 3M (25ml) de hidróxido de sódio foi preparado e lentamente acrescentado na solução dos precursores. O pH da solução foi a todo momento monitorado durante a adição da solução de NaOH para permanecer em um nível adequado. Esse processo foi feito com agitação constante a partir de um agitador magnético até que o pH atingisse um valor entre 11 e 12. Posteriormente foi acrescentado o ácido oleico, precipitando um material e levado para aquecimento em uma temperatura de 80 °C com agitação por uma hora. O produto desses procedimentos foi resfriado até a temperatura ambiente e lavado duas vezes com água destilada e etanol para remover o excesso de surfactante. Com isso restou um líquido sobrenadante que precisava ser removido, então, foi feita a centrifugação por quinze minutos a 3000 rpm e uma decantação desse líquido, com isso, foi obtido um precipitado preto espesso que então foi seco durante uma noite a temperatura de 100 °C. O material adquirido foi triturado até alcançar uma textura de pó fino. Finalmente, o pó produzido foi aquecido a 600 °C por dez horas (MAAZ, 2007).

### 3.2.2 Análise de difração de raios X (DRX)

A partir da técnica de difração de raios X, utilizando radiação Cu-K $\alpha$   $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  no pó calcinado e sintetizado pela rota de coprecipitação, detalhada anteriormente, é observado que a ferrita de cobalto apresenta claramente a presença de uma fase espinélio sem a presença de qualquer fase residual. Pois o

difratograma da Figura 35 possui picos em 110, 220, 311, 222, 400, 333, 440, representando de fato a fase espinélio cúbica da ferrita de cobalto, sem a ocorrência de formação de outras fases (impurezas) (MAAZ, 2007).

O tamanho das partículas foi determinada por Scherrer, Equação 2.28, utilizando os dois primeiros picos mais fortes do difratograma, isso resultou em um tamanho médio das partículas entre 15 nm, 17,5 nm e 21 nm. Essa variação de tamanho foi induzida pelo controle na velocidade de mistura do NaOH na solução dos precursores, pois misturas lentas resulta em partículas de tamanhos maiores, devido a taxa de crescimento ser maior que a taxa de nucleação (MAAZ, 2007).

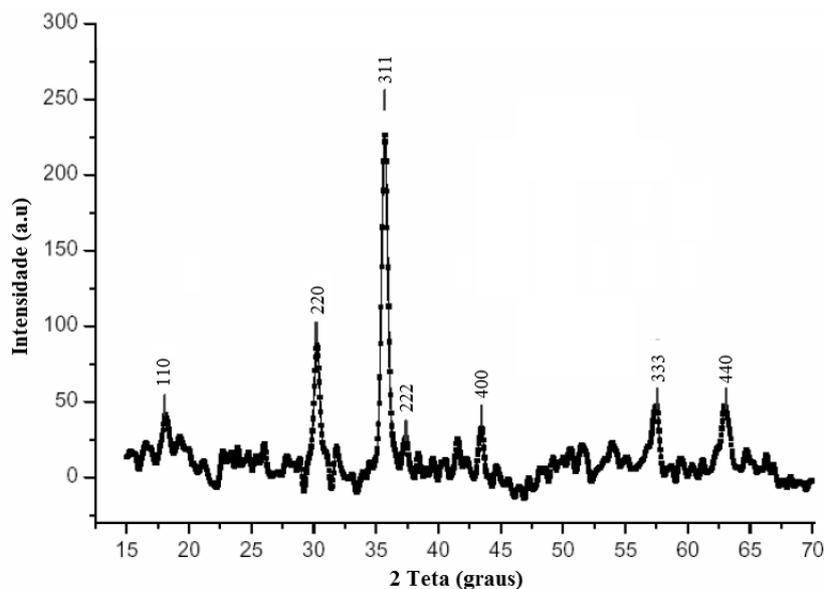


Figura 35: Difratograma da ferrita de cobalto produzida por coprecipitação (Adaptado de MAAZ, 2007).

### 3.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A partir da técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi feita a análise das características morfológicas do pó obtido. Pela Figura 36, é possível ter a compreensão da morfologia das nanopartículas de ferrita de cobalto calcinadas a 600 °C por dez horas. Como pode ser visto, a maioria das partículas apresentam forma geometricamente esférica, apesar de algumas possuírem corpo mais alongado. Outra característica visível é a aglomeração das partículas na maior parte do material. Essa aglomeração é explicada pelas altas temperaturas de calcinação que acabam favorecendo a difusão iônica, sendo inevitável quando se tem uma calcinação a 600 °C (MAAZ, 2007).

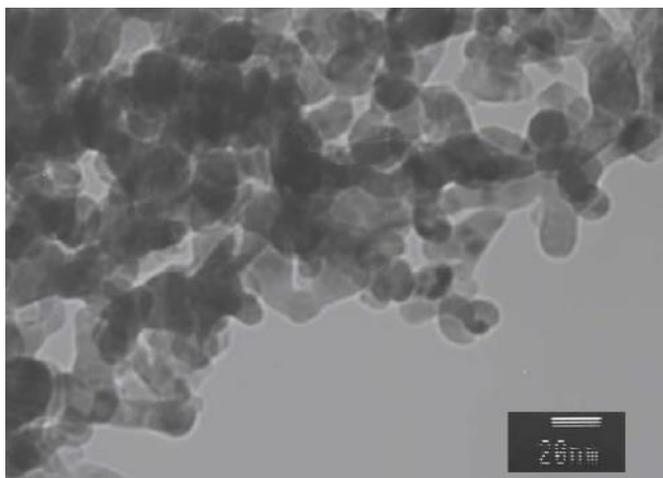


Figura 36: Micrografia da ferrita de cobalto produzida por coprecipitação (Adaptado de MAAZ, 2007).

### 3.2.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

O estudo das propriedades magnéticas da ferrita de cobalto sintetizada foi feito através da caracterização magnética usando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) em temperatura ambiente, com aplicação de um campo que varia de -15 kOe até 15 kOe. O ciclo de magnetização encontra-se na Figura 37 (MAAZ, 2007).

Então, para as partículas com tamanho de 21 nm, a coercividade ( $H_c$ ) foi de 1070 Oe, a magnetização de saturação ( $B_s$ ) foi de 65 emu/g, e por último tem-se a magnetização remanente ( $B_r$ ) de 31,7 emu/g (MAAZ, 2007).

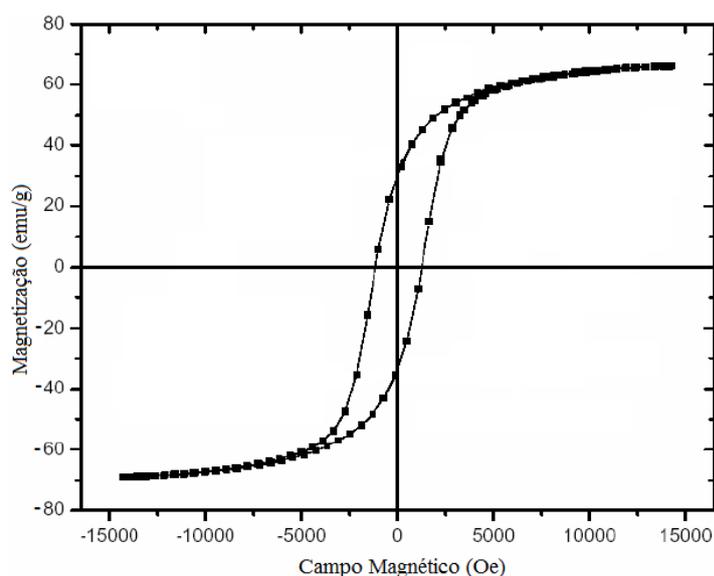


Figura 37: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida por coprecipitação (Adaptado de MAAZ, 2007).

Nesse estudo foi analisado a relação entre o tamanho das nanopartículas e o valor da coercividade, com isso, percebeu-se que a coercividade aumenta com o tamanho das partículas, atingindo um coercividade máxima de 1250 Oe, para uma partícula de 28 nm, e diminui com o aumento das partículas, formando uma parábola com concavidade voltada para baixo em um gráfico de coercividade por tamanho de partículas, como mostrado na Figura 38a. Existindo também uma dependência da magnetização de saturação com o tamanho das nanopartículas, pois, os valores de  $B_s$  aumenta consistentemente com o aumento do tamanho das partículas, como pode ser visto na Figura 38b, diferentemente da coercividade que apresenta coercividade máxima para um tamanho crítico de 28 nm (MAAZ, 2007).

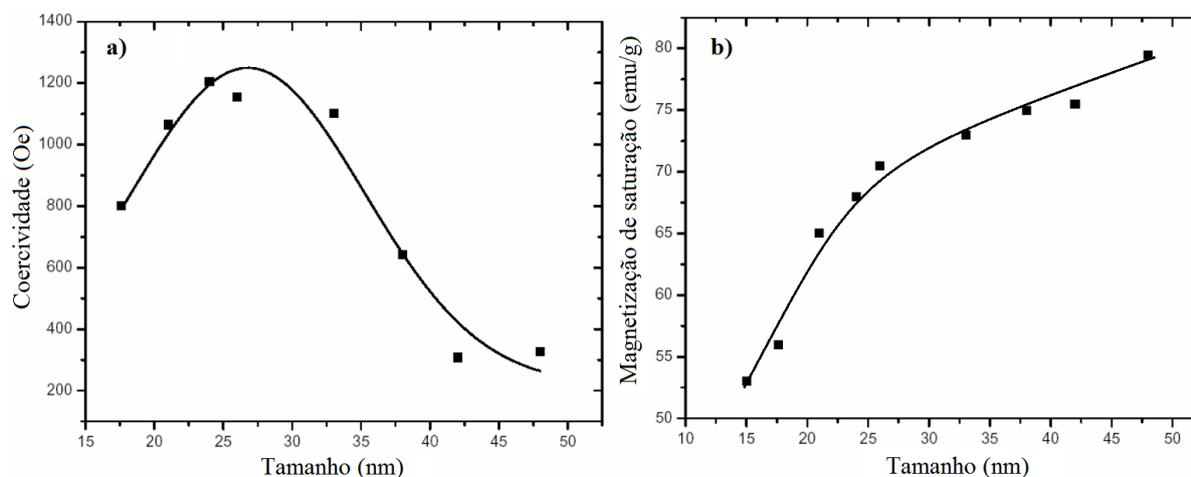


Figura 38: (a) Relação entre a coercividade e o tamanho das partículas. (b) Relação entre a magnetização de saturação e o tamanho das partículas (Adaptado de MAAZ, 2007).

### 3.3 MÉTODO HIDROTÉRMICO

#### 3.3.1 Procedimento experimental

Para a síntese da ferrita de cobalto pelo método hidrotérmico foi analisado um estudo publicado por Allaedini no ano de 2015, onde foi estudado as propriedades magnéticas da ferrita de cobalto obtida pelo método hidrotérmico. Nesse estudo foi utilizado como materiais o nitrato de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato de ferro (III) nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) como agentes precursores, hidróxido de sódio (NaOH) como agente de precipitação e água deionizada. Com esses materiais foi seguido o procedimento experimental esquematicamente representado na Figura 39 (ALLAEDINI, 2015).

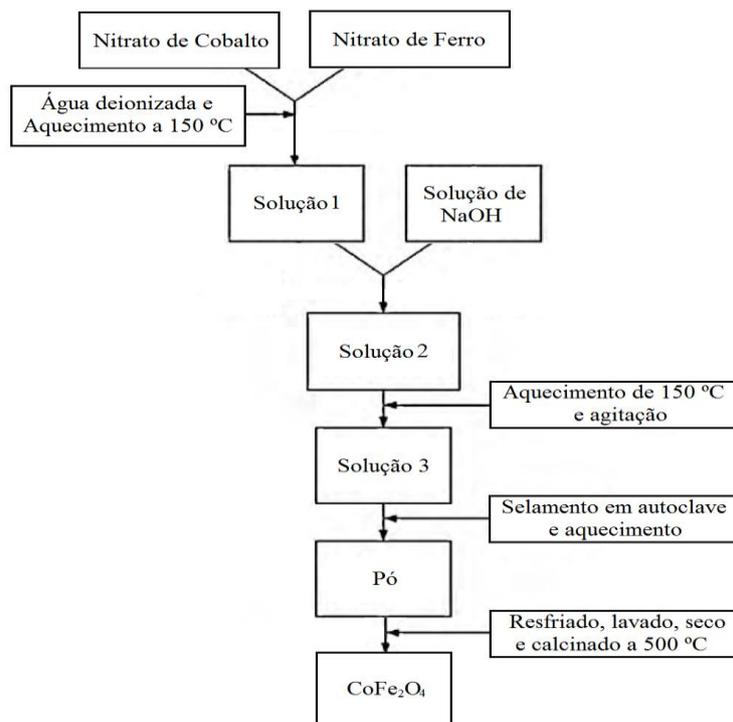


Figura 39: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método hidrotérmico (Autor, 2020).

Pela Figura 39, os precursores foram dissolvidos em água deionizada com uma proporção molar de  $\text{Fe/Co} = 2$ , formando uma solução de 50 ml e aquecida até 150 °C. A essa solução dos precursores foi adicionada uma solução aquosa de NaOH e agitada durante 6 horas em temperatura de 150 °C. Posteriormente o pH da solução foi ajustado para aproximadamente 9, para ter controle da fase de nucleação do sistema. Assim, o sistema foi mantido sob agitação por mais 3 horas (ALLAEDINI, 2015).

A solução obtida após esses procedimentos foi transferida para uma autoclave de aço inox com volume de 100 ml forrada com teflon. A autoclave foi selada e aquecida por dez horas. Posteriormente, a autoclave foi desligada e deixada em repouso até que a temperatura caísse para a temperatura ambiente. Com isso, foi obtido um pó escuro que foi lavado com água e etanol por três vezes e seco por cinco horas a uma temperatura de 100 °C. O pó resultante foi coletado e calcinado a 500 °C durante quatro horas (ALLAEDINI, 2015).

### 3.3.2 Análise de difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X da amostra produzida foi realizada através de um difratômetro de pó Bruker D8 Focus com radiação de  $\text{Cu-K}\alpha\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ , proporcionando o difratograma presente na Figura 40 (ALLAEDINI, 2015).

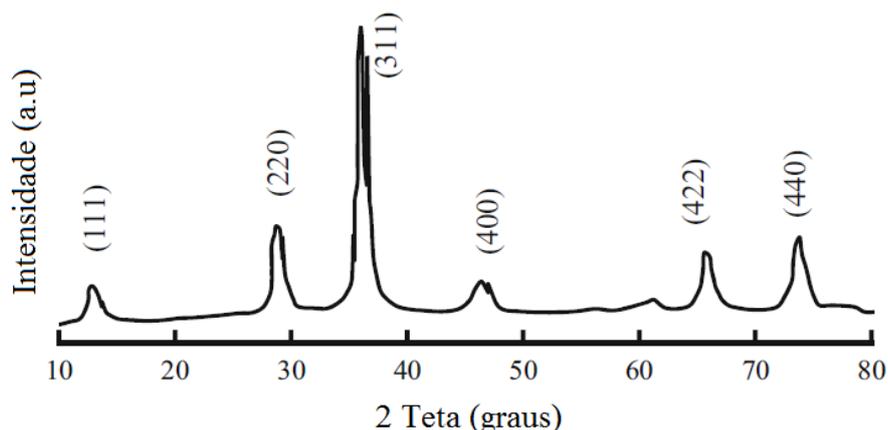


Figura 40: Difratograma da ferrita de cobalto produzida pelo método hidrotérmico (Adaptado de ALLAEDINI, 2015).

Com o auxílio do difratograma da amostra de ferrita de cobalto produzida, presente na Figura 40, foi feito o cálculo do tamanho médio do cristalito utilizando Scherrer, Equação 2.28. Além disso, pelo difratograma verifica-se que ocorreu a formação de uma única fase, sem a formação de impurezas, pois os picos que indicam os planos cristalográficos 111, 220, 311, 222, 400, 422, 333 e 440 para  $2\theta = 18, 31, 36, 43, 63$  e  $76$  respectivamente, representam apenas à fase espinélio cúbica da ferrita de cobalto, como indicado no cartão JCPDS N°. 22-1086, (ALLAEDINI, 2015).

Pela observação dos picos, é possível notar que diferentemente de outros métodos analisados, neste trabalho os picos não apresentaram formato estreito, indicando que a homogeneidade e cristalinidade não estão excelentes. Com base no pico mais intenso, localizado no plano cristalográfico 311, foi possível calcular os parâmetros estruturais da amostra. O parâmetro de rede ( $a$ ) foi encontrado utilizando as Equações 2.27 e 2.29, resultando em  $8,3911 \text{ \AA}$ . E a partir da largura a meia altura do pico mais intenso aplicou a equação 2.28, obtendo um tamanho médio de  $34 \text{ nm}$  para os cristalitos. Na Tabela 2 encontram-se os valores desses parâmetros estruturais calculados (ALLAEDINI, 2015).

Tabela 2. Parâmetros estruturais calculados (Autor, 2020)

Estrutura	Tamanho do Cristalito (nm)	$\theta$ (graus)	Parâmetro de Rede ( $a$ ) ( $\text{\AA}$ )
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	34	18	8,3911

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com auxílio da microscopia eletrônica foi possível determinar e extrair a morfologia da superfície do pó obtido pelo método hidrotermal. O equipamento utilizado foi um Zeiss SUPRA55 SEM, com análises feitas em aumentos de  $1000\times$  e  $10000\times$ . As imagens da micrografia encontram-se na Figura 41 (ALLAEDINI, 2015).

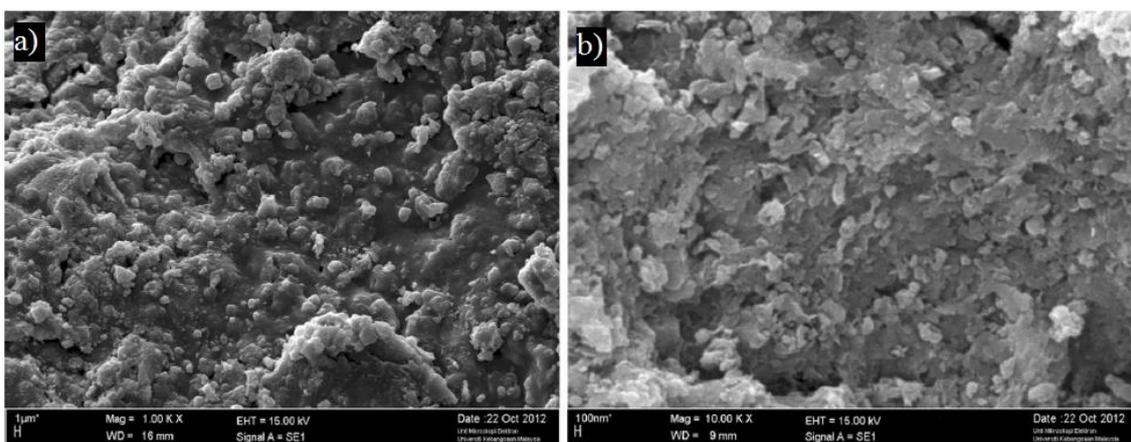


Figura 41: Micrografias da ferrita de cobalto produzida pelo método hidrotermal com aproximações de: a) 1000x, b) 10000x (Adaptado de ALLAEDINI, 2015).

A partir de uma análise das imagens com diferentes aproximações tem-se o entendimento da morfologia do pó produzido, logo, pode-se notar que o pó possui grãos que em sua grande maioria são geometricamente esféricos, com uma pequena distribuição de tamanhos e possuem uma grande extensão com aglomeração de partículas, em reflexo ao tratamento térmico posterior a síntese que acabou favorecendo a difusão iônica. Pelo MEV também foi possível estimar que o tamanho médio das nanopartículas tem cerca de 34 nm, confirmando a confiabilidade da equação de Scherrer (ALLAEDINI, 2015).

### 3.3.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

As propriedades magnéticas da ferrita de cobalto preparada foram examinadas usando um magnetômetro de amostra vibrante de modelo 7407 Lakeshore, a partir da aplicação de um campo magnético variando de -10 kOe até 10 kOe, obtendo a curva de magnetização da Figura 42 (ALLAEDINI, 2015).

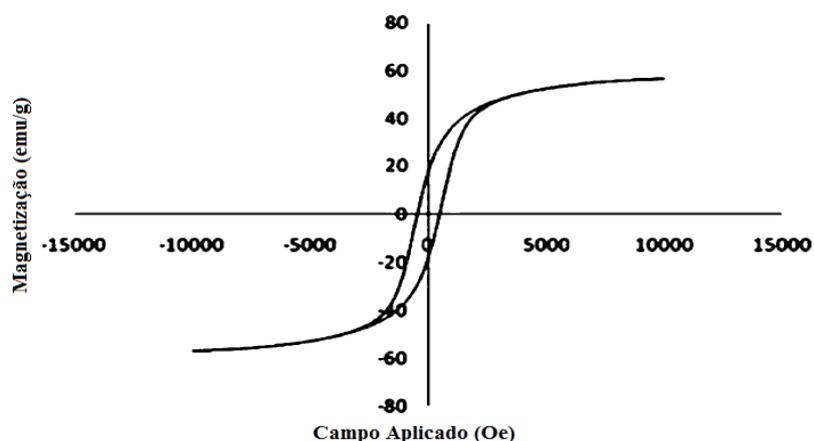


Figura 42: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida pelo método hidrotérmico (Adaptado de ALLAEDINI, 2015).

Pela curva mostrada na Figura 42, é notório que a amostra possui comportamento do ciclo de histerese, confirmando seu comportamento magnético. Então, a partir da análise gráfica dessa curva obteve-se os parâmetros magnéticos, como a magnetização de saturação, magnetização remanescente e o campo coercitivo do material (ALLAEDINI, 2015).

Com os dados gerados pelo equipamento de MAV encontrou-se uma magnetização de saturação ( $B_s$ ) de 56,88 emu/g, um valor baixo quando comparado com valores encontrados por materiais de mesma composição, mas produzidos por processos diferentes. Os valores obtidos para a coercividade ( $H_c$ ) e magnetização remanescente ( $B_r$ ) foi de 507,8 Oe e 21,44 emu/g, respectivamente. Com os dados obtidos e apresentados na Tabela 3 confirmam que existe uma relação direta entre a coercividade e o tamanho da partícula, pois a coercividade atinge um pico de coercividade em determinado tamanho crítico e qualquer variação nesse valor, seja para mais ou para menos irá resultar na diminuição da coercividade. Nesse caso, o tamanho da partícula está abaixo do tamanho crítico teórico, de aproximadamente 40 nm para uma coercividade máxima, logo, apresenta uma coercividade inferior. O tamanho da partícula também explica a baixa magnetização de saturação, pois, essa propriedade aumenta indefinidamente com o tamanho das partículas (ALLAEDINI, 2015).

Tabela 3: Valores obtidos da curva de magnetização da ferrita de cobalto (Autor, 2020).

Amostra	Tamanho (nm)	$B_s$ (emu/g)	$B_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	34	56,88	21,44	507,8

Através da curva de histerese e dos dados calculados pode-se confirmar que a amostra é um material magnético, com comportamento ferrimagnético com baixo valor de magnetização de saturação. Apesar disso, mostrou ter uma magnetização remanescente de 21,44 emu/g que está dentro dos padrões encontrados para esse material e um valor para a coercividade, de 507,8 Oe, que também está abaixo, de acordo com valores encontrados para partículas com tamanho semelhante (ALLAEDINI, 2015).

### 3.4 MICROEMULSÃO

#### 3.4.1 Procedimento experimental

Para a produção de nanopartículas de ferrita de cobalto pelo método de microemulsão foi analisado um estudo publicado por Pillai no ano de 1996, onde foi estudado a alta coercividade da ferrita de cobalto obtida pelo método de microemulsão de água em óleo. Nesse estudo, as nanopartículas foram sintetizadas através de um sistema do tipo água em óleo (A/O), utilizando

como surfactante o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ( $C_{19}H_{42}BrN$ ) e o n-butanol ( $C_4H_{10}O$ ) como co-surfactante, como óleo utilizou-se o n-octano ( $C_8H_{18}$ ), os precursores foram nitrato de ferro e nitrato de cobalto. Esses materiais foram utilizados seguindo o procedimento experimental representado pela Figura 43 (PILLAI; SHAH, 1996).

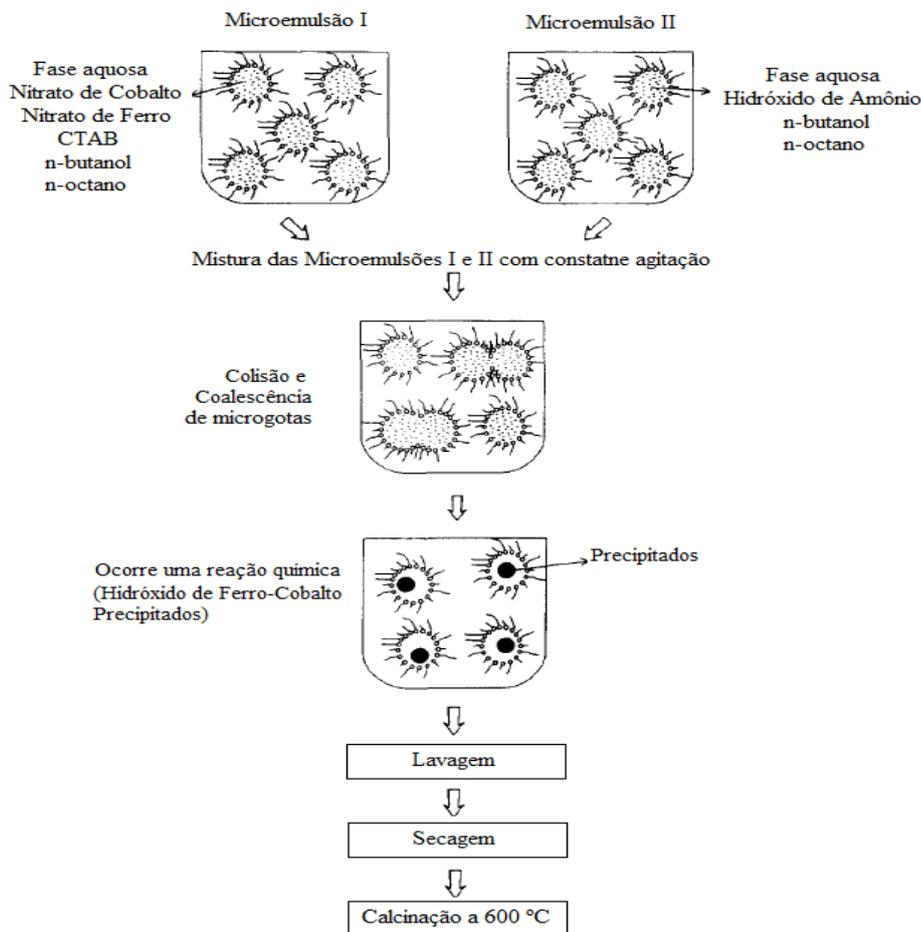


Figura 43: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método de microemulsão (Autor, 2020).

Então, pela Figura 43 tem-se o entendimento que foram feitas duas microemulsões (I e II) com as composições detalhadas na Tabela 4. A microemulsão I apresentava 0,01 M de nitrato de cobalto e 0,02 M de nitrato férrico na fase aquosa. Já a microemulsão II apresentava uma solução de hidróxido de amônio ( $(NH_4)OH$ ) (PILLAI; SHAH, 1996).

Tabela 4: Composição das Microemulsões I e II (PILLAI; SHAH, 1996).

	Microemulsão I	Microemulsão II
Fase Aquosa	0,01 M $Co(NO_3)_2$ + 0,02 M $Fe(NO_3)_3$	$(NH_4)OH$
Surfactante	CTAB	CTAB
Co-surfactante	n-butanol	n-butanol
Fase Oleosa	n-octano	n-octano

Com isso, as duas microemulsões foram misturadas com constante agitação, e como consequência das consecutivas colisões das gotículas de água em óleo, os reagentes de ambas as microemulsões entraram em contato, ocorrendo a precipitação de hidróxido de cobalto-ferro. Posteriormente foi feita a lavagem para remoção de qualquer óleo e surfactante das partículas, depois o precipitado foi seco e calcinado a 600 °C por um período de cinco horas para finalmente ocorrer a conversão completa do hidróxido em ferrita magnética (PILLAI; SHAH, 1996).

### 3.4.2 Análise de difração de raios X (DRX)

Foi feita a análise de difração de raios X no pó calcinado da ferrita de cobalto em um difratômetro de pó da marca e modelo Philips PW1700, em temperatura ambiente e usando radiação de Cu-K $\alpha$  a 40 kV e 20 mA (PILLAI; SHAH, 1996).

O difratograma da amostra está presente na Figura 44, e através dela pode-se notar os picos marcados por seus respectivos índices, mostrando que realmente ocorreu a formação da fase espinélio, pois os picos indicam os planos cristalográficos de 110, 220, 311, 222, 400, 422, 333 e 440, confirmando o espinélio cúbico – n°. 1535820, disponível no Crystallography Open Database (COD). Também é observado que não houve a formação de nenhuma impureza que proporcionaria picos além dos já existentes. Portanto, a análise DRX confirma a formação pura da ferrita de cobalto (PILLAI; SHAH, 1996).

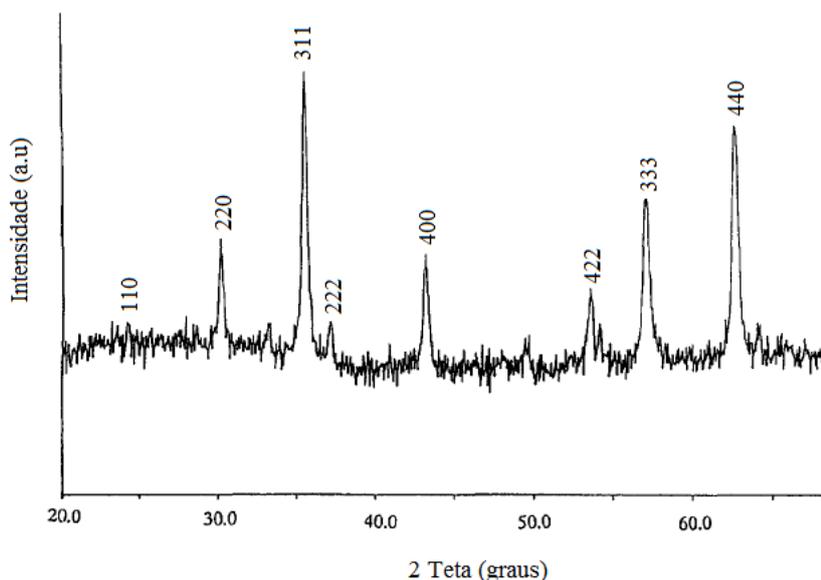


Figura 44: Difratograma da ferrita de cobalto produzida por microemulsão (Adaptado de PILLAI; SHAH, 1996).

### 3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A amostra produzida foi levada para microscopia eletrônica de transmissão a fim de estudar o tamanho e a forma do material produzido por microemulsão. O pó foi ultrassonicamente disperso em metanol antes de depositá-lo em um microscópio eletrônico de varredura. Nessa técnica foi utilizado um microscópio de pressão de marca e modelo JEOL 200CX (PILLAI; SHAH, 1996).

A micrografia mostrada na Figura 45, referente a ferrita de cobalto sintetizada, mostrou que as partículas estão aglomeradas com tamanho inferior, mas próximo de 50 nm. As partículas vistas pelo microscópio apresentam formato esférico, pois as gotículas das microemulsões tem formato esférico e essa forma geométrica acaba refletindo na forma final das partículas, além de refletir no tamanho dos grãos, que ficou em torno de 5 a 20 nm. Mas como realizou a calcinação após o processo de microemulsão, acabou aumentando o tamanho das partículas para aproximadamente 50 nm, sem alteração de sua forma geométrica esférica. Além de também contribuir com o aumento da aglomeração dos grãos. Isso mostra que a calcinação após a síntese é um processo muito importante no crescimento das partículas quando se tem controle do tempo e temperatura (PILLAI; SHAH, 1996).

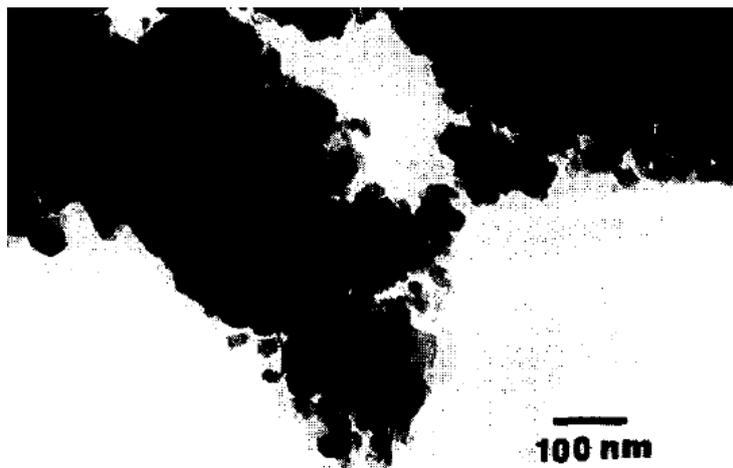


Figura 45: micrografia da ferrita de cobalto produzida por microemulsões (Adaptado de PILLAI, 1996).

### 3.4.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

As medições de magnetização foram feitas em uma montagem aleatória e não orientada de partículas em temperatura ambiente. Para isso foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante da marca e modelo TDJ 9600, aplicando um campo magnético que varia de -5 kOe até 5 kOe. Mas antes de utilizar o equipamento, a amostra foi prensada manualmente para não ocorrer erros e ruídos nas medições realizadas (PILLAI; SHAH, 1996).

As medições magnéticas proporcionaram a curva de magnetização mostrada na Figura 46. Após análise e cálculos realizados com os dados obtidos, foi observado que a ferrita sintetizada apresentou uma magnetização de saturação ( $B_s$ ) com valor de 65 emu/g, magnetização remanente ( $B_r$ ) de 29 emu/g e uma alta coercividade ( $H_c$ ) de 1440 Oe (PILLAI; SHAH, 1996).

O alto valor da coercividade indica que as partículas são, de fato, de um único domínio sem impurezas magnéticas. Já é conhecido que essa alta coercividade é devido a presença do cobalto, pois proporciona o aumento da anisotropia magnetocristalina, quando comparado com um óxido de ferro puro. Isso foi comprovado em estudos que buscavam melhorar a relação da coercividade com a temperatura, então, para evitar essa deficiência em óxidos de ferro puros, foi usado o cobalto para aumentar a coercividade, e além disso, essa combinação também proporcionou uma maior estabilidade com relação a temperatura (PILLAI; SHAH, 1996).

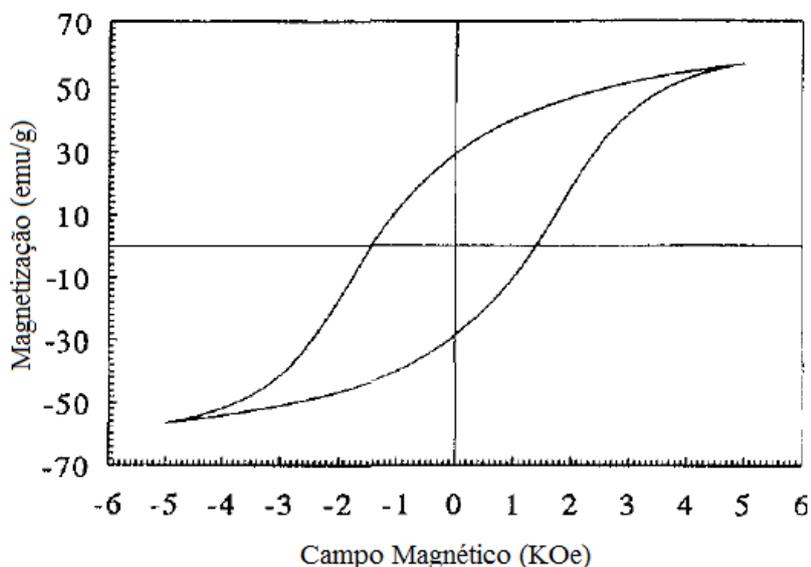


Figura 46: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida por microemulsão (Adaptado de PILLAI; SHAH 1996).

### 3.5 SOL-GEL

#### 3.5.1 Procedimento experimental

Para a produção da ferrita de cobalto através do método sol-gel foi analisado um estudo publicado por Venturine Junior no ano de 2015, onde foi feita a caracterização da ferrita de cobalto obtida pelo método sol-gel. Nesse estudo, como materiais foi utilizado o nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 98% de pureza), nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98% de pureza), ácido cítrico anidro ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 99,5% de pureza) e água deionizada como solvente. Esses materiais foram utilizados seguindo o procedimento experimental esquematicamente representado pela Figura 47 (VENTURINI JUNIOR, 2015).

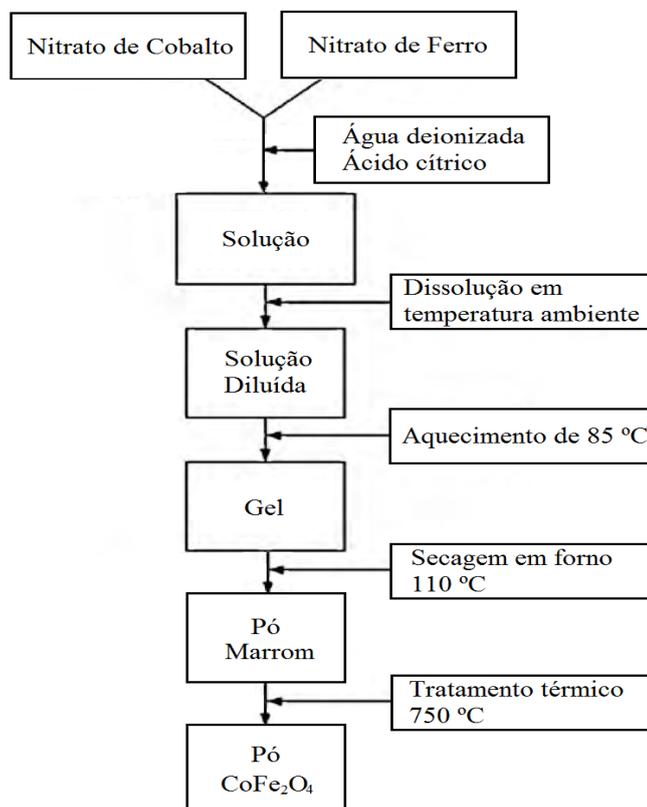


Figura 47: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método de microemulsão (Autor, 2020).

Pela Figura 47, tem-se que os nitratos foram usados como fornecedor de cátions na quantidade de 0,8733 g (3 mmol) de nitrato de cobalto hexahidratado e 2,4240 g (6 mmol) de nitrato de ferro nonahidratado, ou seja, uma proporção de 2:1 de Fe para Co. Também foi usado 1,7217 g (9 mmol) de ácido cítrico anidro, razão de 3:1 de ácido para cobalto. Essas quantidades foram diluídas em 20 ml de água deionizada em um béquer de 100 ml para os compostos serem misturados em agitação magnética a uma temperatura ambiente até que ocorra a diluição completa. Depois de dissolvidos completamente, a solução ainda em agitação, foi aquecida em um procedimento conhecido como banho maria em uma temperatura de 85 °C por um período que durou uma hora e meia, com isso, foi formado a fase gel do processo (VENTURINI JUNIOR, 2015).

Com o gel formado, foi realizado o processo de secagem em um forno mufla a 110 °C por doze horas, gerando a liberação de gases e obtendo um pó marrom escuro que foi separado e levado a um forno de tratamento térmico para ser realizado a calcinação desse pó. A calcinação ocorreu com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir a temperatura de 750 °C, e mantida por quatro horas. Posteriormente ocorreu o resfriamento lento em condições ambientes, resultando em um sólido preto que foi moído até formar a textura de pó. Por fim, o produto obtido foi submetido às técnicas de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e Magnetometria de amostra vibrante (VENTURINI JUNIOR, 2015).

### 3.5.2 Análise de difração de raios X (DRX)

Para ser possível observar a cristalinidade do material produzido foi necessário o uso da técnica de difração de raios X (DRX), logo, foi utilizado um equipamento da marca e modelo PHILIPS X'Pert MPD, operando a 40 mA. As medições foram realizadas em uma faixa  $2\theta$  de  $5^\circ$  até  $80^\circ$  com passo de  $0,05^\circ$  por segundo e aplicando uma radiação de Cu-K $\alpha$ . Com o difratograma obtido, foi feita uma comparação com o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). A partir dos dados colhidos foi possível calcular o tamanho médio das partículas através da equação de Scherrer, Equação 2.28, utilizando o pico mais intenso do difratograma, que seria o pico referente ao plano cristalográfico 311 (VENTURINI JUNIOR, 2015).

O difratograma da ferrita sintetizada é mostrado na Figura 48, indicando a presença da fase espinélio cúbico, pois possui picos que indicam planos os cristalográficos 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511 e 440, como descrito na ficha JCPDS n° 791744 (VENTURINI JUNIOR, 2015).

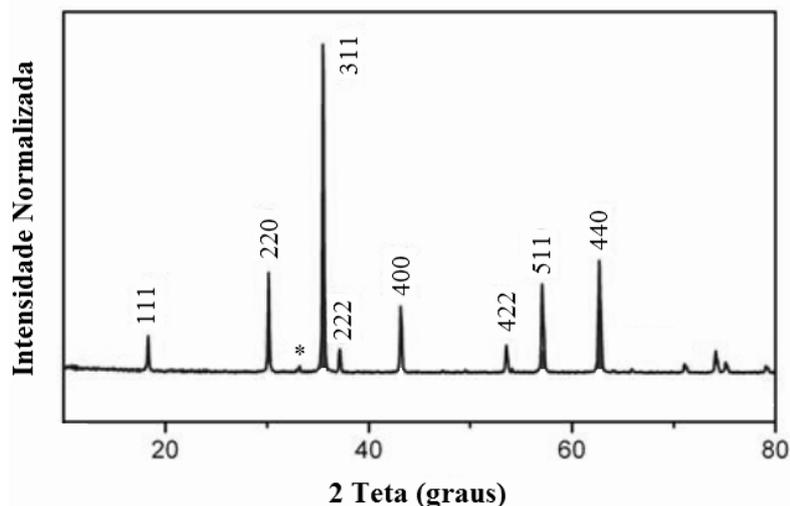


Figura 48: Difratograma da ferrita de cobalto produzida por sol-gel (Adaptado de VENTURINI JUNIOR, 2015).

Com os dados obtidos e fazendo uso das equações adequadas foi encontrado para a amostra o parâmetro de rede ( $a$ ) igual a  $8,3765 \text{ \AA}$  e o tamanho médio das partículas de  $42,1 \text{ nm}$ . Além disso, pelo difratograma é possível observar que foi formado mais uma fase, ou seja, houve a formação de impureza, mesmo em quantidade mínima, de um composto conhecido como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O pico da hematita no difratograma está destacado com o asterisco, e seu aparecimento é relatado em diversos estudos em diferentes métodos de síntese, mas sua baixa intensidade faz com que sua presença seja desprezada em estudos onde há maior atenção para o comportamento magnético da ferrita de cobalto (VENTURINI JUNIOR, 2015).

### 3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para ter o entendimento da morfologia da amostra produzida, para isso, usou-se um equipamento de marca e modelo JEOL JSM-6060, operando a 15kV. A amostra teve que passar por um processo de preparação, que consistiu em colocar o pó sobre uma fita de carbono amorfo e sobre ela foi depositado um filme fino de ouro, isso proporciona mais condutividade ao material (VENTURINI JUNIOR, 2015). As micrografias em diferentes aproximações, resultantes dessa técnica, estão representadas na Figura 49.

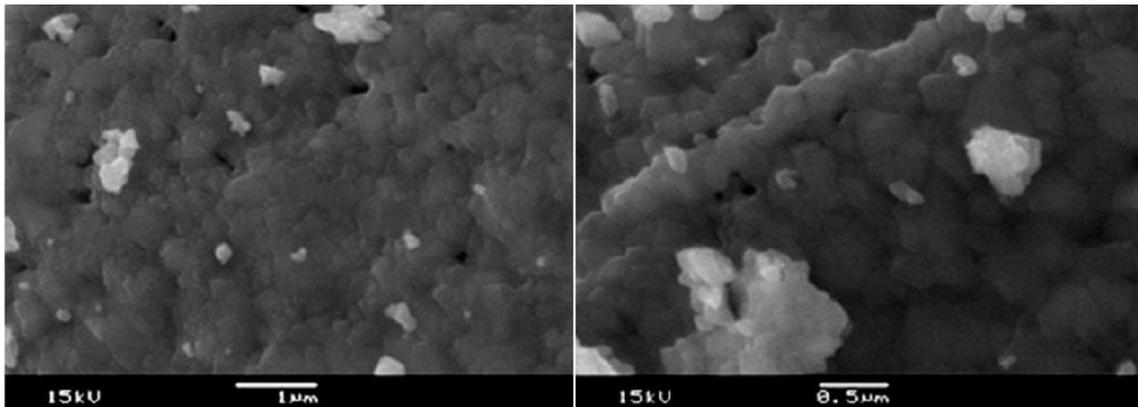


Figura 49: Micrografias da ferrita de cobalto produzida por sol-gel em diferentes aproximações (Adaptado de VENTURINI JUNIOR, 2015).

Pela Figura 49, pode-se notar uma estrutura composta de grãos heterogêneos e bastante aglomerados. Essa aglomeração observada é explicada pelo efeito de maturação de Ostwald. Esse efeito é caracterizado pelo processo em que partículas maiores absorvem as partículas menores, com isso, diminui a área específica do material como um todo e sua energia superficial. Então, maiores temperaturas de calcinação conduzem para um maior coeficiente de difusão dos átomos no material, ocorrendo o crescimento das partículas maiores à custa das menores (VENTURINI JUNIOR, 2015).

### 3.5.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

A análise das propriedades magnéticas da amostra sintetizada foi realizada no Laboratório de Magnetismo – LAM, do instituto de Física da UFRGS. Foi usado um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) da marca MicroSense, aplicando um campo magnético que variou em um intervalo de -21 kOe a 21 kOe. Com isso, foi gerado as curvas de histerese magnética da amostra, representada pela Figura 50 (VENTURINI JUNIOR, 2015).

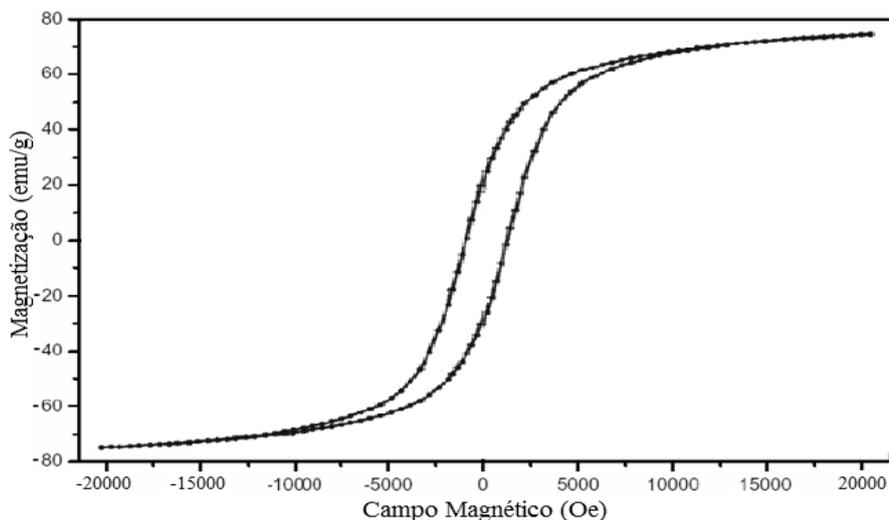


Figura 50: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida por sol-gel (Adaptado de VENTURINI JUNIOR, 2015).

Após análise gráfica e dos dados coletados para ferrita de cobalto sintetizada foi analisado que a magnetização de saturação ( $B_s$ ) tem o valor de 70,9 emu/g, a magnetização remanente ( $B_r$ ) foi de 24,7 emu/g e para a coercividade ( $H_c$ ) foi encontrado o valor de 1056 Oe (VENTURINI JUNIOR, 2015).

Um tamanho menor do cristalito, indicado por Scherrer, pode levar a um aumento da coercividade, na literatura encontra-se os maiores valores de coercividade para partículas que sejam do tamanho aproximado de 40 nm, partículas que variam acima ou abaixo desse valor significa grandes perdas da coercividade. Nesse caso, a amostra produziu partículas com tamanho de 42 nm, devido ao tratamento térmico posterior ao método sol-gel, com isso, ocorreu uma perda considerável no valor da coercividade. Quando comparado com partículas formadas pelo mesmo procedimento experimental, mas variando apenas o tratamento térmico para 800 °C, produz partículas com tamanho de 39 nm, e fornece uma coercividade de 1405,2 Oe. Então, uma variação de 50 °C no tratamento térmico resultou numa diferença no tamanho de 0,3 nm, proporcionando uma diferença na coercividade de 349,2 Oe (VENTURINI JUNIOR, 2015).

Já para a magnetização de saturação e remanente foi observado o oposto do que aconteceu para a coercividade. A amostra produzida com tratamento térmico de 750 °C durante 4 horas apresentou um alto valor para a magnetização de saturação e remanente, igual a 70,9 emu/g e 24,07 emu/g respectivamente. Quando essa amostra é comparada a um mesmo composto, produzido com o mesmo procedimento experimental, mas que recebeu tratamento térmico de 800 °C e gerou um material com diâmetro de 39 nm, como mencionado anteriormente, proporcionando uma magnetização de saturação e remanente de 45 emu/g e 16,36 emu/g, ou seja, ocorreu uma queda acentuada nessas propriedades. Isso é explicado pela relação direta entre o tamanho das partículas e essas propriedades, pois elas aumentam com o aumento do tamanho, então, partículas maiores, apresentam magnetização de saturação e remanente maiores (VENTURINI JUNIOR, 2015).

## 3.6 SONOQUÍMICO

### 3.6.1 Procedimento experimental

Para a síntese da ferrita de cobalto pelo método de sonoquímico foi analisado um estudo publicado por Goswani no ano de 2013, onde foi estudado a produção de nanopartículas de ferrita de cobalto obtida pelo método de sonoquímico (GOSWANI, 2013). Nesse estudo foi utilizado como materiais o tetra-hidrato de acetato de cobalto (II) ( $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ), acetato de ferro (III) ( $\text{FeOH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Sendo todos esses produtos usados sem nenhum tipo de purificação adicional e as misturas para as reações químicas foram feitas utilizando como solvente a água deionizada. Na Figura 51 é apresentada a esquematização dos equipamentos utilizados para a síntese e na Figura 52 tem-se a representação esquemática do procedimento experimental utilizado nesse estudo para produção dessas nanopartículas.

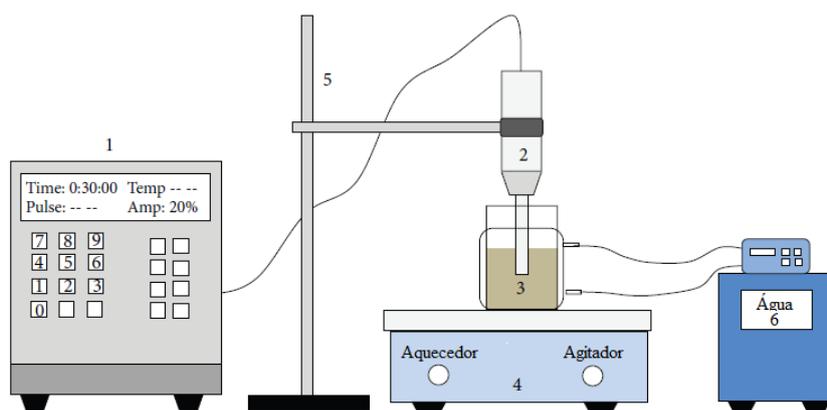


Figura 51: Representação esquemática do aparato experimental para síntese da ferrita de cobalto. (1) Processador sônico, (2) transdutor, (3) mistura de reagentes, (4) agitador magnético com aquecedor, (5) suporte e (6) refrigerador de água (Adaptado de GOSWANI, 2013).

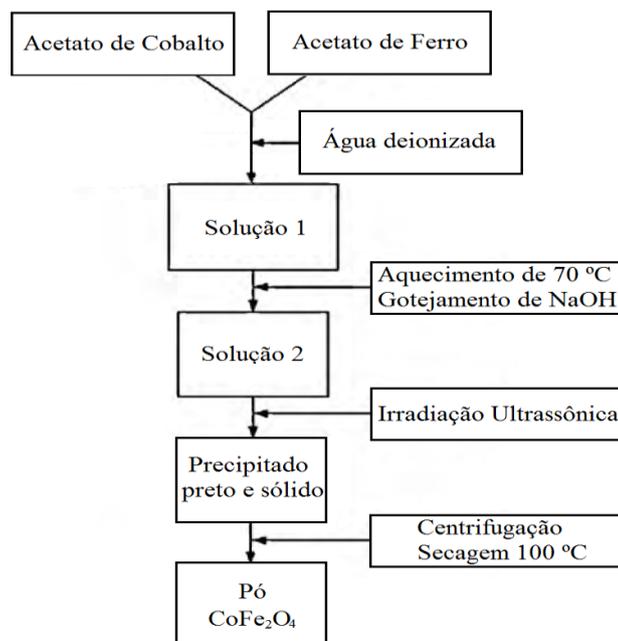
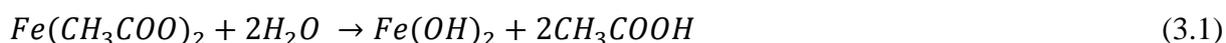


Figura 52: Representação esquemática da síntese da ferrita de cobalto pelo método sonoquímico (Autor, 2020).

Pela Figura 52, tem-se que o procedimento experimental tem início com a mistura de uma quantidade de 0,708 g de acetato de cobalto (0,2M) em 20 ml de água e 1,39 g de acetato de ferro (II) (0,4 M), formando uma proporção de molar de acetato de cobalto em acetato de ferro (II) de 1:2. A solução foi mantida a uma temperatura de 70 °C durante todo o experimento e o pH sendo controlado pela adição, gota a gota, de NaOH até atingir o valor de 4,5 (GOSWANI, 2013).

Com isso, a solução foi colocada para sonicação durante um período de 30 minutos em modo de pulso, ou seja, 20 segundos ligado e 5 segundos desligado, totalizando um período de 24 minutos de real sonicação. As reações químicas exatas para formação da ferrita de cobalto são fornecidas pelas Equações 3.1; 3.2; 3.3 e 3.4 (GOSWANI, 2013).



Decorridos os 30 minutos descritos anteriormente, foi obtido um precipitado sólido e preto. Posteriormente, o precipitado foi separado por centrifugação a 6000 rpm, e por último foi seco no ar quente de um forno mufla a uma temperatura de 100 °C, obtendo o pó da ferrita de cobalto sem procedimento de calcinação. O produto sintetizado foi caracterizado utilizando as técnicas de difração

de raios X, microscopia eletrônica de varredura e Magnetometria de amostra vibrante (GOSWANI, 2013).

### 3.6.2 Análise de difração de raios X (DRX)

A caracterização do pó pela difração de raios X foi feita utilizando um equipamento da marca e modelo Bunker Avançado D8, com radiação de  $\text{Cu-K}\alpha\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ , operada a 40 kV e 40 mA com variação de ângulo de  $20^\circ$  a  $70^\circ$ . O tamanho médio das partículas do cristalito foi mensurado a partir a equação de Scherrer, Equação 2.28, utilizando o pico mais intenso, 311, como pode ser visto pelo difratograma da ferrita de cobalto produzida por sonoquímico da Figura 53 (GOSWANI, 2013).

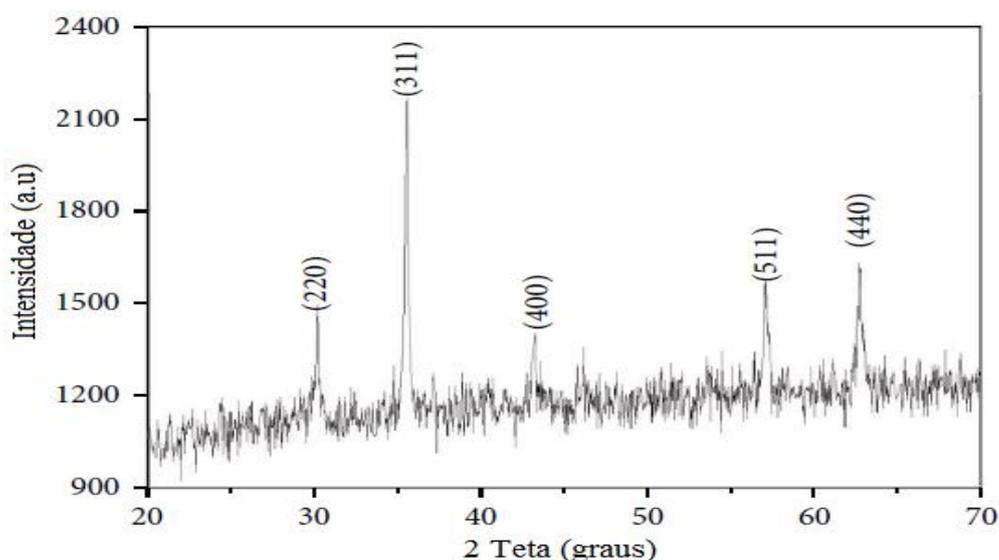


Figura 53: Difratograma da ferrita de cobalto produzida por sonoquímico (Adaptado de GOSWANI, 2013).

O difratograma da Figura 53 mostra que os picos existentes (220, 311, 400, 511 e 440) correspondem a planos cristalográficos característicos da estrutura de espinélio cúbico, ou seja, a estrutura da ferrita. Também é possível perceber que a fase da ferrita é pura, pois, não há a presença de outra fase que represente algum tipo de impureza, como a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que frequentemente aparece entre os picos 220 e 311 ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em 333. O cálculo resultante da equação de Scherrer forneceu um tamanho médio das partículas de 24 nm. Como mencionado, a ferrita de cobalto produzida não foi calcinada após a sonicação, ou seja, a fase foi formada durante a própria sonicação, confirmando a teoria de micro calcinações in-situ dos precursores devido as colisões energéticas entre as partículas originadas das ondas de choque geradas pelas bolhas de cavitação (GOSWANI, 2013).

### 3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das nanopartículas de ferrita de cobalto foram definidas usando a microscopia eletrônica de varredura em um equipamento da marca e modelo Carl Zeiss Microscopy SIGMA VP. As micrografias são mostradas na Figura 54, e com elas é possível observar aglomerados formados por partículas com geometria esférica em sua grande maioria. Essa aglomeração é vista na maioria dos casos em materiais calcinados após o processo de síntese, mas nesse caso, não teve calcinação e mesmo assim houve aglomeração das partículas, confirmando mais uma vez a eficiência das micro calcinações oriundas do fenômeno de cavitação (GOSWANI, 2013).

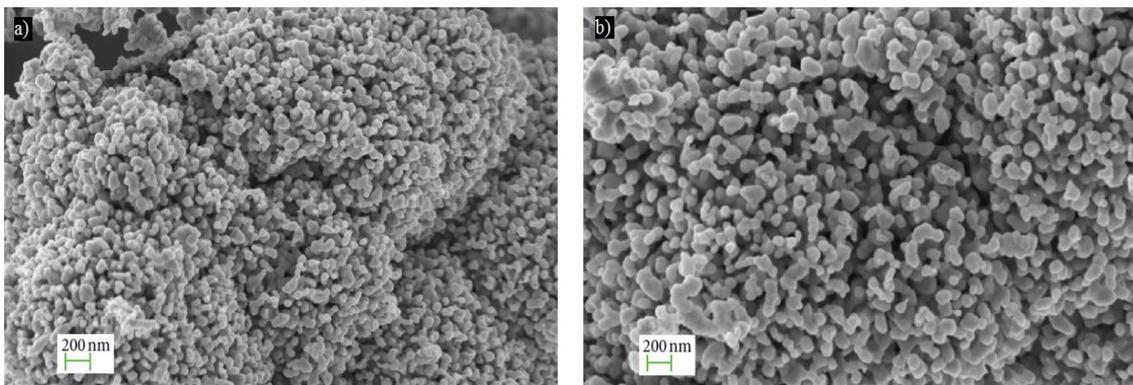


Figura 54: Micrografias da ferrita de cobalto produzida por sonoquímico com aproximações de: a) 64000x e b) 100000x (Adaptado de GOSWANI, 2013).

### 3.6.4 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

A caracterização magnética das partículas foi feita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante da marca e modelo Lakeshore 7410. A curva de magnetização foi obtida em temperatura ambiente e está presente na Figura 55. A partir dos dados coletados por amostra vibrante e após o tratamento desses dados foi encontrado para a ferrita sintetizada por sonoquímico uma magnetização de saturação ( $B_s$ ) de 25,7 emu/g, magnetização remanente de ( $B_r$ ) de 8,78 emu/g e uma coercividade ( $H_c$ ) de 1049 Oe. Observando o valor da magnetização de saturação nota-se que está bem abaixo dos encontrados na literatura para esse material, que é da ordem de 72 emu/g (GOSWANI, 2013).

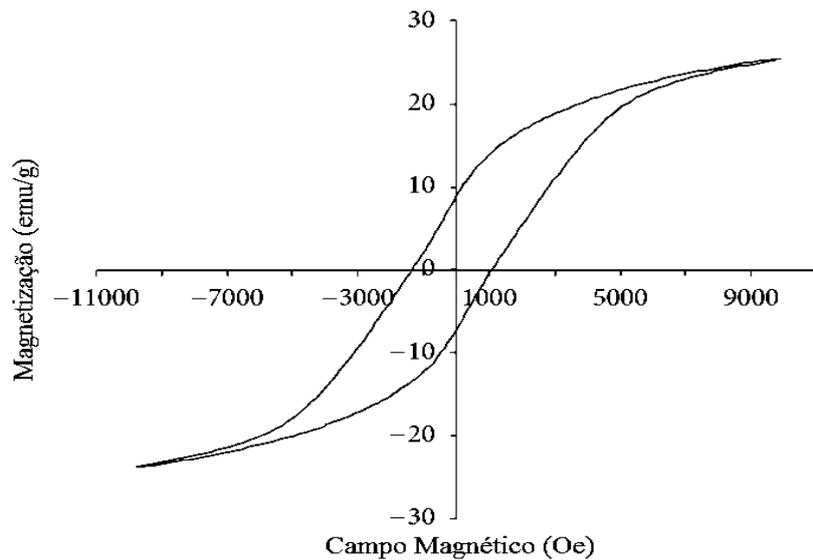


Figura 55: Curva do ciclo de magnetização da ferrita de cobalto produzida por sonoquímica (Adaptado de GOSWANI, 2013).

Discursões sobre o motivo que conduz o material sintetizado a apresentar baixa magnetização de saturação mostra que o tamanho da partícula magnética determina sua energia em um campo externo, devido ao número de moléculas magnéticas em um domínio magnético individual, logo, para uma molécula pequena a energia será menor. Essa menor magnetização de saturação também pode ser explicada pelo arranjo de spin não colinear. Pois a ferrita de cobalto por ser um material de espinélio inverso e ferrimagnético é fundamentalmente uma estrutura colinear de spins, mas quando se tem um tamanho de partícula menor pode haver arranjo de spin não colinear, causando redução da magnetização de saturação (GOSWANI, 2013).

## 4 COMPARATIVO ENTRE OS MATERIAIS SINTETIZADOS

Nesta seção é realizado um comparativo entre as ferritas de cobalto produzidas por Prabhakaran (PRABHAKARAN, 2016), Maaz (MAAZ, 2007), Allaedini (ALLAEDINI, 2015), Pillai (PILLAI; SHAH, 1996), Venturine Junior (VENTURINI JUNIOR, 2015) e Goswani (GOSWANI, 2013) pelos métodos de combustão, coprecipitação, hidrotérmico, microemulsão, sol-gel e sonoquímico, respectivamente. Essa comparação será feita com relação as propriedades magnéticas e estruturais observadas a partir das técnicas de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão e a Magnetometria de amostra vibrante.

### 4.1 PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os padrões de DRX da Figura 56 mostram que para todos os métodos utilizados há a confirmação da estrutura em espinélio cúbico da ferrita de cobalto. A confirmação vem do fato dos difratogramas possuírem picos referentes aos planos cristalográficos que indica a formação da estrutura de espinélio, são os planos com os índices 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511 e 440, obedecendo o padrão da carta cristalográfica JCPDS padrão: 22-1086.

Além disso, para cada difratograma referente a cada método de síntese, foi calculado o diâmetro médio das partículas usando a equação de Scherrer a partir da largura a meia altura do pico mais intenso. O resultado desses cálculos, já apresentados nas seções anteriores, estão resumidamente dispostos na Tabela 5, de modo a facilitar a comparação entre os tamanhos encontrados das nanopartículas sintetizadas.

Tabela 5: Diâmetro médio das nanopartículas produzidas por cada método (Autor, 2020).

Método	Combustão	Coprecipitação	Hidrotérmico	Microemulsão	Sol-gel	sonoquímico
Calcinação (°C)	500/800	600	500	600	750	-
Diâmetro (nm)	38,8/43,7	21	34	50	42,1	24

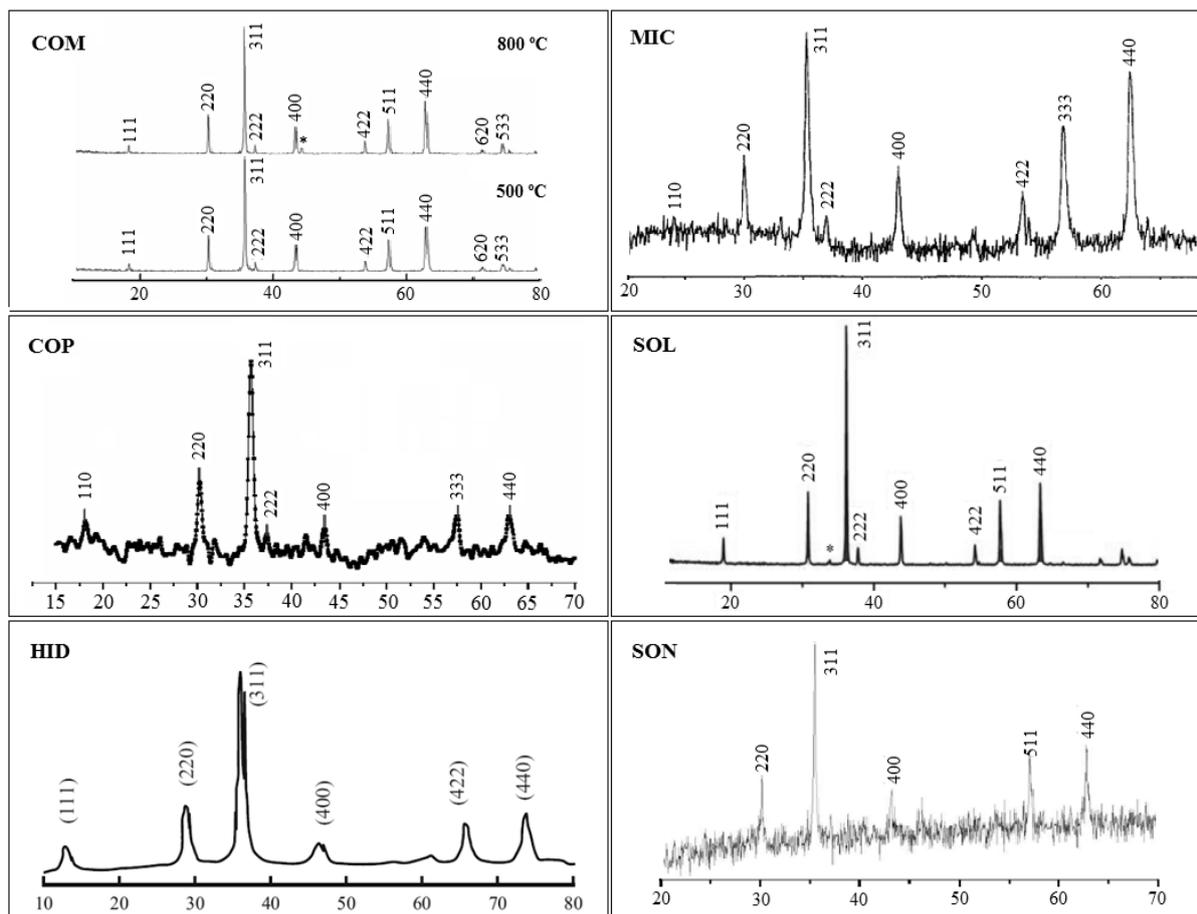


Figura 56: Comparativo entre os difratogramas das ferritas de cobalto produzidas por cada método (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007; ALLAEDINI, 2015; PILLAI; SHAH, 1996; VENTURINI JUNIOR, 2015; GOSWANI, 2013).

A partir dos difratogramas na Figura 56 e os dados da Tabela 5 pode-se observar que apesar de todos os métodos proporcionarem a formação da ferrita de cobalto com êxito, ainda existe diferenças estruturais desses materiais que acabam sendo refletidas nas características dos difratogramas obtidos.

Primeiramente, o que se nota é a formação de impureza na utilização dos métodos de combustão e sol-gel, mas isso somente ocorreu quando foi aplicado a calcinação de 800 °C e 750 °C, respectivamente, pois essa elevada temperatura favoreceu a difusão iônica de tal forma que houve a formação de mais uma fase, conhecida como hematita. Já para os outros métodos, não foi observado o desenvolvimento de impureza.

A elevada temperatura de calcinação não forneceu apenas desvantagens, pois pode-se notar que com o aumento dessa temperatura foi obtido difratogramas com picos mais acentuados, o que indica a formação de partículas maiores e com melhor cristalinidade. Uma melhor cristalinidade é observada quando se compara o formato dos picos de cada plano cristalográfico, ou seja, quanto mais estreito e com bases mais finas forem os picos, mais demonstra que as nanopartículas são cristalinas e maiores. Isso pode ser observado na amostra produzida por combustão e calcinada a 800°C, em como seus

picos são maiores e mais finos em comparação a amostra produzida pelo mesmo método, mas calcinada a 500°C, confirmando o aumento no tamanho das partículas, observado na Tabela 5.

Essa comparação da forma dos picos presentes nos difratogramas também é feita para os outros métodos, com isso, é observado que as amostras produzidas pelos métodos de coprecipitação, hidrotermal, microemulsão e sonoquímico possuem picos com corpo mais largo, demonstrando a baixa cristalinidade dos grãos. Além disso, os difratogramas dos métodos de coprecipitação, hidrotérmico e sonoquímico possuem picos menores quando comparados com os picos do método de microemulsão, como resultado de partículas maiores para a microemulsão. Então, a microemulsão produziu partículas maiores que os métodos de coprecipitação, hidrotérmico e sonoquímico, mas com nível de cristalinidade semelhante.

Quando se observa o difratograma do método sol-gel é constatado que seus picos apresentam características de forma diferente da maioria dos outros métodos, se assemelhando apenas aos picos do método de combustão, ou seja, possui picos altos, estreitos e com base fina, indicando que são partículas grandes e com elevada cristalinidade. Isso pode ser resultado da elevada temperatura de calcinação, pois foi calcinado a 750 °C, acima da temperatura aplicada aos outros métodos que apresentaram característica oposta, o que pode ter proporcionado o aumento dos grãos e a cristalinidade a um nível maior do que seria caso tivesse uma calcinação entre 500 e 600 °C. Mas, como o método da combustão, calcinado a 500 °C, temperatura bem menor, produziu partículas com tamanho próximo ao do método sol-gel e difratogramas semelhantes, pode-se ter o entendimento de que a obtenção de um material com nanopartículas maiores e cristalinos seja uma característica particular desses dois métodos. Como também pode ser uma particularidade do método de microemulsão produzir as maiores partículas e com baixa cristalinidade, e a coprecipitação produzir as menores partículas e também com baixa cristalinidade, já que foi utilizado tratamentos térmicos com temperaturas semelhantes (PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007; ALLAEDINI, 2015; PILLAI; SHAH, 1996; VENTURINI JUNIOR, 2015; GOSWANI, 2013).

## **4.2 PADRÕES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E TRANSMISSÃO (MEV e MET)**

Na Figura 57, são apresentadas as micrografias obtidas da microscopia eletrônica de varredura e de transmissão para as nanopartículas de ferrita de cobalto obtida por combustão (PRABHAKARAN, 2016), coprecipitação (MAAZ, 2007), método hidrotérmico (ALLAEDINI, 2015), microemulsão (PILLAI; SHAH, 1996), sol-gel (VENTURINI JUNIOR, 2015) e sonoquímico (GOSWANI, 2013).

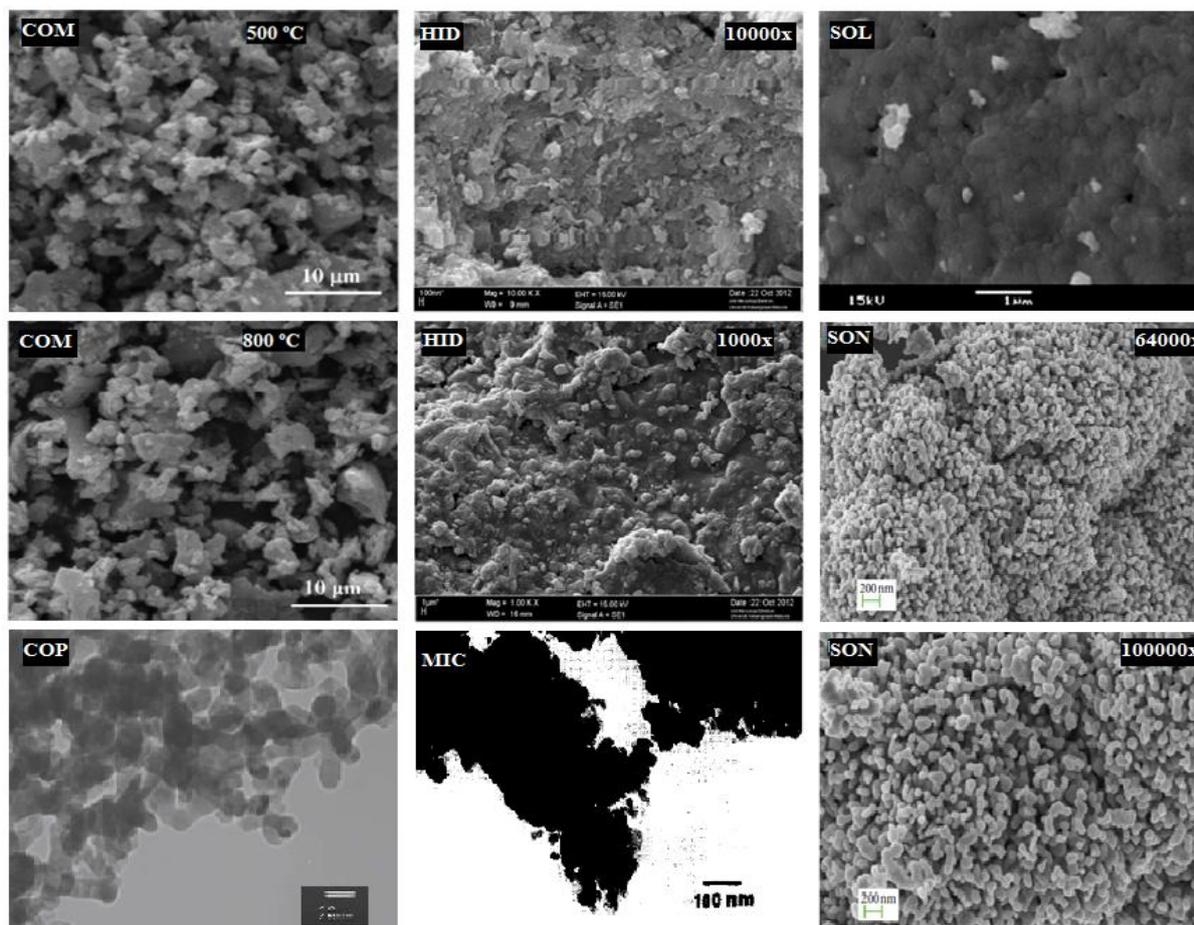


Figura 57: Comparativo entre as micrografias das ferritas de cobalto produzidas (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007; ALLAEDINI, 2015; PILLAI; SHAH, 1996; VENTURINI JUNIOR, 2015; GOSWANI, 2013).

Pela Figura 57, pode ser visto a superfície dessas nanopartículas e observar que todas se apresentam com algum nível de aglomeração, como resultado da difusão iônica oriunda das altas temperaturas dos processos de tratamento térmico aplicados após o término de cada método. Esse aumento da difusão é explicado pelo fenômeno de maturação de Ostwald. Onde partículas maiores absorvem as partículas menores, diminuindo a área específica do material como um todo. Então, maiores temperaturas de calcinação conduzem para um maior coeficiente de difusão dos átomos no material, ocorrendo o crescimento de partículas maiores à custa das menores fazendo com que grãos maiores absorvam grãos menores, aumentando ainda mais seu tamanho e a aglomeração (PRABHAKARAN, 2016; VENTURINI JUNIOR, 2015).

Em destaque para o método de sonoquímico, no qual, apesar de não ser feito o tratamento térmico ainda assim apresentou aglomeração de partículas. Pois ligado ao próprio método existe o fenômeno de micro calcinações, como já foi explicado, é causado pelo fenômeno de cavitação. Então, apesar de não ser feita uma calcinação adequada, ainda é observado o fenômeno de maturação de Ostwald, mostrando que as micro calcinações é um substituto adequado para a calcinação padrão, pois, proporciona resultados semelhantes aos outros métodos (GOSWANI, 2013).

Além dessas observações, com auxílio da Figura 57, é possível comparar a morfologia entre as nanopartículas, sendo assim, é facilmente observado que há muita semelhança entre as amostras, devido ao formato geométrico ser predominantemente esférico para a maioria das micrografias, apesar da existência de partículas com algumas imperfeições e variações de forma e uma estreita faixa de variação de tamanhos. Como no caso das nanopartículas produzidas por coprecipitação, em que, possui forma esférica, mas com corpo mais alongado. E nas micrografias do método de combustão e sol-gel, onde é notável a diferença diante das outras, pois, seus grãos não são esféricos, apresentando forma geométrica variada (MAAZ, 2007; PRABHAKARAN, 2016; VENTURINI JUNIOR, 2015).

### 4.3 PADRÕES DA MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV)

Os padrões das curvas adquiridas das medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, disponíveis na Figura 58, foram todas obtidas em temperatura ambiente para que se tenha um comparativo da forma mais adequada possível a partir de dados semelhantes e limitados a estudos relacionados disponíveis na literatura. Com essas curvas será possível observar a existência de relação entre as propriedades magnéticas, desenvolvidas pelas nanopartículas, com seus tamanhos e o método empregado.

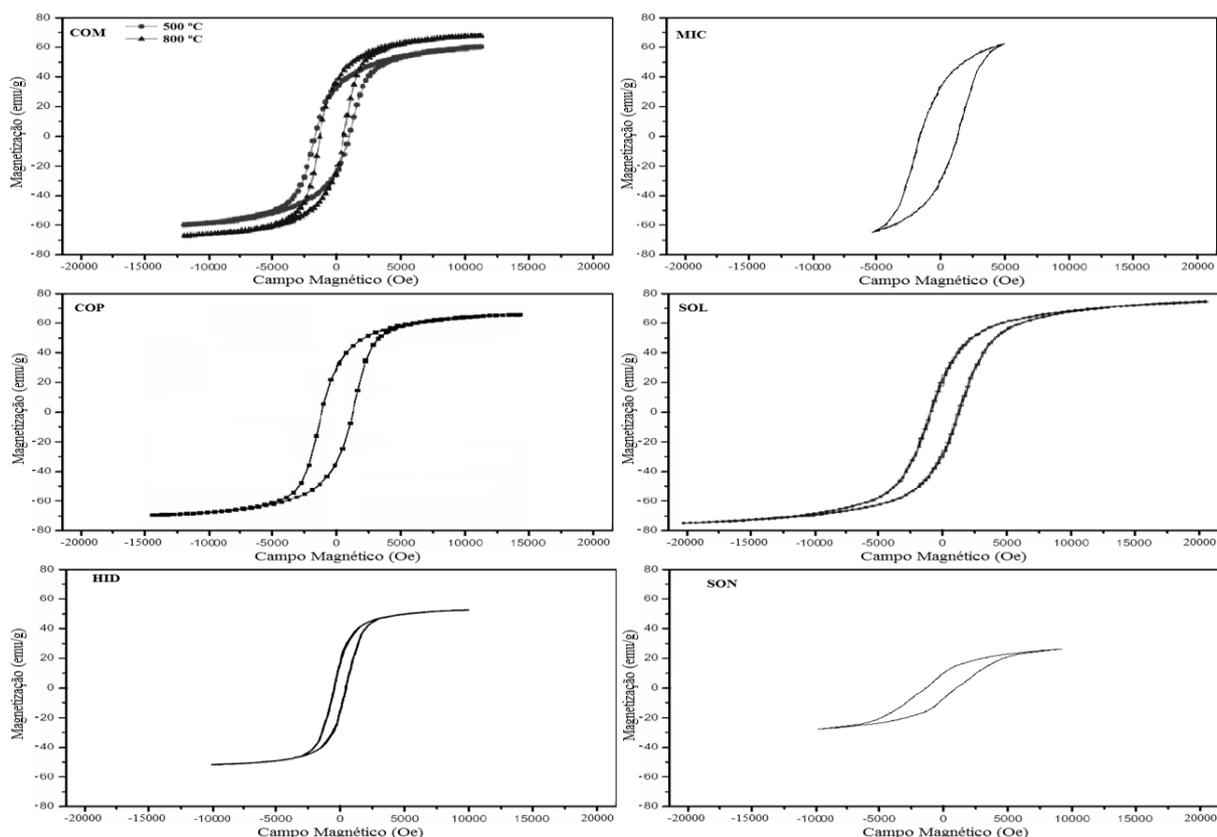


Figura 58: Comparativo entre as curvas do ciclo de magnetização das ferritas de cobalto (Adaptado de PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007; ALLAEDINI, 2015; PILLAI; SHAH, 1996; VENTURINI JUNIOR, 2015; GOSWANI, 2013).

A partir dos dados coletados foram coletados os valores da magnetização de saturação ( $B_s$ ), magnetização remanente ( $B_r$ ) e o campo coercitivo ( $H_c$ ) para as ferritas de cobalto produzidas por combustão, coprecipitação, método hidrotérmico, microemulsões, sol-gel e sonoquímico. Então, com os valores encontrados juntamente com os respectivos diâmetros foi construído a Tabela 6.

Tabela 6: Diâmetros e parâmetros magnéticos das ferritas de cobalto produzidas (Autor, 2020).

Método	Diâmetro(nm)	$B_s$ (emu/g)	$B_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
Combustão	38,8 / 43,7	61 / 69	29,75 / 29,75	1401,01 / 984,2
Coprecipitação	21	65	31,7	1070
Hidrotérmico	34	56,88	21,44	507,8
Microemulsão	50	65	29	1440
Sol-gel	42,1	70,9	24,7	1056
Sonoquímico	24	25,7	8,78	1049

A partir das curvas de magnetização da Figura 58 e da Tabela 6 pode ser verificado que todas apresentaram ciclo de histerese, confirmando o comportamento ferrimagnético para todas as amostras, como já era esperado. Além disso, é visto que existe algumas diferenças no formato dessas curvas, indicando que quanto menor o valor da coercividade mais estreita é a curva do ciclo de histerese. Então, quanto menor o tamanho dos grãos, menor será sua coercividade e conseqüentemente acaba refletindo no estreitamento do ciclo de histerese. Isso pode ser visto no caso da partícula produzida pelo método hidrotérmico, pois apresenta o menor valor de coercividade, logo sua curva é a mais estreita dentre todas. Assim como também pode ser observado no caso da ferrita produzida por microemulsão, onde apresentou maior coercividade, proporcionando a curva de histerese mais larga da Figura 52 (PUSPITASARI; BUDI, 2020).

Com a análise dos dados da Tabela 6 foi gerado a curva da magnetização de saturação versus diâmetro das partículas e a curva da coercividade versus diâmetro das partículas, proporcionando um resultado diferente da expectativa, pois era esperado a existência de uma relação diferente para ambas as curvas obtidas. No caso da curva da coercividade versus diâmetro, esperava-se obter uma curva parabólica, ou seja, a existência de uma relação entre esses dois parâmetros em que o aumento do tamanho das partículas provocasse um aumento na coercividade até um certo valor máximo, correspondente a um diâmetro crítico, e seguindo com o aumento do diâmetro além desse valor crítico a coercividade diminuiria novamente, formando uma parábola com concavidade voltada para baixo, como foi visto na Figura 38a. Mas como pode ser visto através da comparação entre a curva obtida com a curva teórica, Figura 59a e 59b, respectivamente, essa relação não existe quando a análise é feita entre os diferentes tipos de métodos. Sendo restrita apenas a variação de diâmetro em um mesmo

método de síntese. Com isso, existe a possibilidade de cada método proporcionar diâmetros críticos diferentes, mas isso não pode ser afirmado, pois, não existem estudos que tratam desse tema (ALLAEDINI, 2015; PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007).

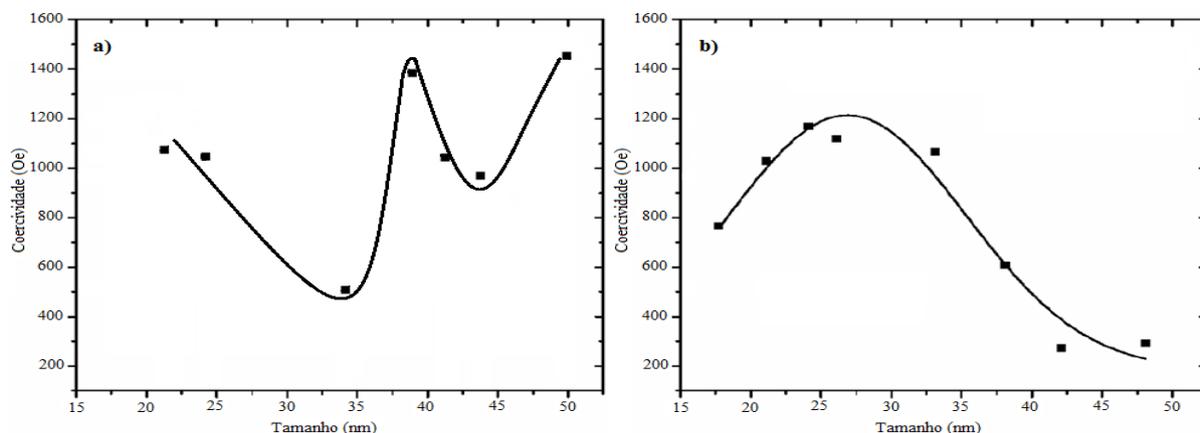


Figura 59: Comparativo entre a curva obtida (a) e a curva teórica (b) da coercividade versus diâmetro das nanopartículas (MAAZ, 2007; Autor, 2020).

O mesmo problema é observado para a curva de magnetização de saturação versus diâmetro da partícula, onde se esperava que o valor dessa magnetização aumentasse indefinidamente com o aumento do diâmetro, mas isso não foi verificado, como pode ser visto comparando a curva obtida com a curva teórica, Figuras 60a e 60b, respectivamente. Então, pode-se dizer que a relação direta entre o aumento da magnetização de saturação com o aumento do diâmetro para diferentes métodos não existe, sendo restrita apenas a variações de diâmetro aplicados para um mesmo método de síntese, como ocorreu para a coercividade (ALLAEDINI, 2015; PRABHAKARAN, 2016; MAAZ, 2007).

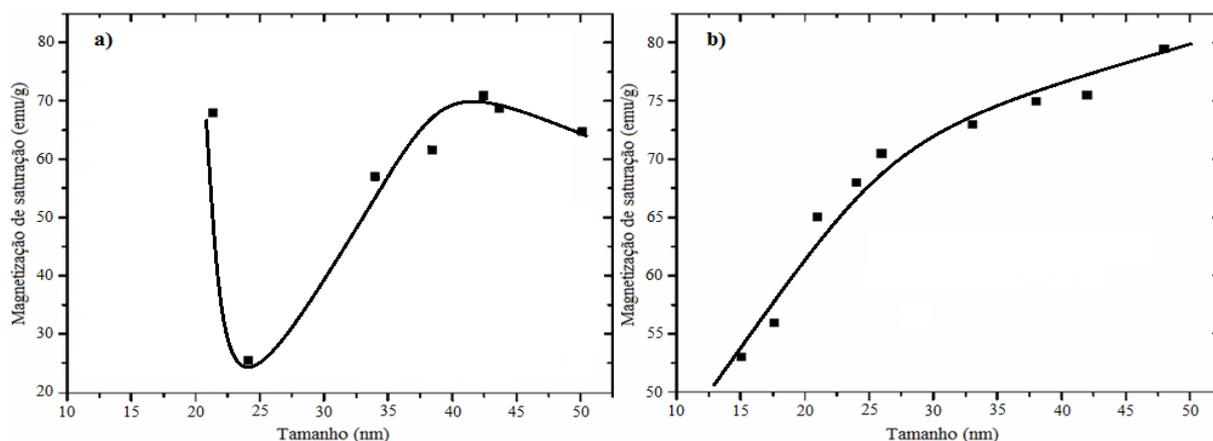


Figura 60: Comparativo entre a curva obtida (a) e a curva teórica (b) da magnetização de saturação versus diâmetro das nanopartículas (MAAZ, 2007; Autor, 2020).

Essas diferenças causadas pela utilização de diversos métodos, proporcionando resultados que não conferem com a literatura pode ser atribuído as particularidades que cada método proporciona ao

produto final, como no caso do sonoquímico em que se obtém partículas com diâmetros proporcionais aos outros métodos mas apresenta baixos valores para a magnetização de saturação, ou no caso do método hidrotérmico que forma partículas com diâmetro abaixo do restante das outras partículas mas desenvolve um elevado valor para a magnetização de saturação. Então, cada método vai proporcionar nanopartículas que apesar de possuírem todas as propriedades necessárias de uma ferrita de cobalto vai apresentar características diferentes de uma para a outra. Sendo necessário analisar com cautela qual método vai proporcionar melhor aquela característica que seria necessária para uma determinada aplicação (BRICENO, 2013; PUSPITASARI; BUDI, 2020).

Então, a partir dessas comparações feitas utilizando os resultados obtidos das técnicas de caracterização, tem-se condições suficientes para analisar qual método seria o mais adequado para o caso de produzir uma ferrita de cobalto que terá como propósito fazer parte da composição de um material multiferróico, contribuindo com a parte ferrimagnética desse composto. Logo, tem a necessidade de possuir nanopartículas com características eficientes, como alta coercividade, moderada magnetização de saturação, elevada cristalinidade, estabilidade química, dureza mecânica e resistência ao desgaste.

Nesse sentido, pode-se notar que os métodos de combustão e sol-gel apresentaram os melhores padrões para a difração de raios X, pois, diferentemente dos demais, eles apresentaram picos estreitos, altos e com base fina, indicando elevada cristalinidade. Já pela comparação entre a micrografias, foi visto que as partículas sintetizadas por combustão e sol-gel apresentaram partículas aglomeradas com forma geométrica variada, o ideal seria partículas majoritariamente esféricas, apesar disso, as partículas apresentaram uma estreita faixa de variação de tamanho. Por último, tem-se a comparação entre as propriedades magnéticas desses materiais, onde, foi verificado pelos ciclos de histerese que as ferritas com maiores valores para a coercividade são as produzidas por combustão e microemulsão. Mas, como a microemulsão não produziu partículas com alta cristalinidade, seu alto valor de coercividade acaba não sendo atrativo, pois a combinação de alta cristalinidade e coercividade é necessário. Então, o conjunto de alta cristalinidade com elevada coercividade é observada apenas para os métodos de combustão e sol-gel, além de possuírem moderada magnetização de saturação.

Portanto, no caso de buscar um método que produza ferrita de cobalto com elevada cristalinidade, alta coercividade e moderada magnetização de saturação, para ser utilizada na composição de um multiferróico, deve-se atentar que os métodos de combustão e sol-gel apresenta maiores vantagens em relação aos demais, por produzir ferrita de cobalto com essas características indicadas.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado uma revisão bibliográfica sobre nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas por combustão, coprecipitação, hidrotérmico, microemulsão, sol-gel e sonoquímico. Além disso, foi feito uma comparação dessas ferritas a partir dos resultados coletados pela difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e magnetometria de amostra vibrante. Com isso, é possível pontuar algumas conclusões.

Primeiramente, pode-se concluir que todos os métodos obtiveram êxito na produção das nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, pois as análises de DRX mostraram que os planos cristalográficos referentes ao espinélio cúbico foram respeitados. Já pela análise das imagens MEV e MET observou-se que cada método apresentou partículas com variação de forma, apesar da maioria ser geometricamente esférica, com pequena variação de tamanho e com algum nível de aglomeração. Por fim, foi evidenciado pelo MAV que todas nanopartículas apresentaram o comportamento ferrimagnético esperado, como foi visto nas curvas de magnetização.

Também foi observado durante o estudo que variações de temperatura nos tratamentos térmicos afeta de forma marcante as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas dos materiais analisados, devido ao aumento da difusão iônica, provocada pelas altas temperaturas, proporcionando o fenômeno de maturação de Ostwald. Com exceção do sonoquímico, que aproveitou as eficientes micro-calcinações para substituir o tratamento térmico convencional.

Quando se compara os valores obtidos para a magnetização de saturação e coercividade em relação aos tamanhos de partículas proporcionado por cada método foi observado que não houve a formação de uma curva em parábola para o gráfico de coercividade por diâmetro e uma curva ascendente para o gráfico de magnetização de saturação por diâmetro, como era esperado. Ou seja, são curvas observadas apenas quando é analisado a variação de diâmetro para cada método individualmente.

Então, é fato que cada método utilizado vai produzir nanopartículas com êxito, mas com propriedades estruturais e magnéticas distintas, logo, a escolha correta de um determinado meio de síntese e tratamento térmico é importante para obter um material capaz de atender a uma determinada aplicação. Além disso, deve-se atentar para que o método escolhido seja viável, observando quais os materiais, equipamentos, tempo de aplicação e os custos associados.

No caso de produzir uma ferrita de cobalto com o propósito de compor um multiferróico, deve-se utilizar um método que proporcione nanopartículas ferrimagnéticas que expresse todas suas excelentes propriedades. Nesse sentido, e a partir das comparações feitas, fica claro que as partículas obtidas por combustão e sol-gel apresentaram os melhores resultados, devido a elevada cristalinidade, alta coercividade, e moderada magnetização de saturação, portanto, são métodos com maior eficácia em relação aos demais.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGYEMANG-YEBOAH, Francis; OPPONG, Sylvester Yaw. Caffeine: The wonder compound, chemistry and properties. *Topical Series in Health Science*, v. 661, n. 2, p. 27-37, 2013.
- ALFAYA, Antonio AS, and Lauro T. Kubota. "A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores." *Química Nova* (2002).
- ALLAEDINI, Ghazaleh; TASIRIN, Siti Masrinda; AMINAYI, Payam. Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal method. *International Nano Letters*, v. 5, n. 4, p. 183-186, 2015.
- ALVES, Tatiana Midori Martins Telles. *Síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos de ferro para aplicações biomédicas*. 2007.
- ANDERSEN, Henrik L.; CHRISTENSEN, Mogens. In situ powder X-ray diffraction study of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocrystallite synthesis. *Nanoscale*, v. 7, n. 8, p. 3481-3490, 2015
- ANDRADE, Helen Rose de Castro Silva. *Estudo de filmes finos nanocompósitos de titanato de bário/ferrita de cobalto produzidos pelo processo sol-gel*. 2012.
- ARUNA, Singanahally T.; MUKASYAN, Alexander S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Current opinion in solid state and materials science*, v. 12, n. 3-4, p. 44-50, 2008.
- ASHIRI, Rouholah; AJAMI, Reza; MOGHTADA, Abdolmajid. Sonochemical synthesis of  $\text{SrTiO}_3$  nanocrystals at low temperature. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 12, p. E202-E206, 2015.
- BAGWE, Rahul P.; KHILAR, Kartic C. Effects of the intermicellar exchange rate and cations on the size of silver chloride nanoparticles formed in reverse micelles of AOT. *Langmuir*, v. 13, n. 24, p. 6432-6438, 1997.
- BALDI, Giovanni et al. Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 311, n. 1, p. 10-16, 2007.
- BASAVEGOWDA, Nagaraj; MISHRA, Kanchan; LEE, Yong Rok. Sonochemically synthesized ferromagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as a recyclable catalyst for the preparation of pyrrolo [3, 4-c] quinoline-1, 3-dione derivatives. *RSC Advances*, v. 4, n. 106, p. 61660-61666, 2014.
- BLASKOV, V. Magnetic properties of nanophase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 162, n. 2-3, p. 331-337, 1996.
- BÖTTCHER, Carl Johan Friedrich. *Theory of electric polarization*. Elsevier Science Ltd, 1978.
- BRAGA, FERNANDO GLENADEL. A sonoquímica. *Química*, v. 65, p. 42-47, 1997.
- BRICENO, S. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Acta Microscopica*, v. 22, n. 1, p. 62-68, 2013.
- BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. Sol  $\rightarrow$  gel  $\rightarrow$  glass: I. Gelation and gel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 70, n. 3, p. 301-322, 1985.

- BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, 2013.
- CALLISTER, William D. Materials science and engineering: an introduction. New York: John Wiley & sons, 2007.
- CAMILO, Ruth Luqueze. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrióxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in colloid and interface science*, v. 110, n. 1-2, p. 49-74, 2004.
- CHATEL, Gregory. Sonochemistry in nanocatalysis: the use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 15, p. 1-6, 2019.
- CHEN, Dong-Hwang; WU, Szu-Han. Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 5, p. 1354-1360, 2000.
- CHEONG, Sang-Wook; MOSTOVOY, Maxim. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature materials*, v. 6, n. 1, p. 13, 2007.
- CLARKE, John; BRAGINSKI, Alex I. The SQUID handbook. Vol. 2. Applications of SQUIDs and SQUID systems. 2006.
- COEY, John MD. Magnetism and magnetic materials. Cambridge university press, 2010.
- COLDEBELLA, Eduardo Henrique. Estudo estrutural e magnético do nanocompósito CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 2019.
- COSSA, A. Sull'Amalgama dell'Alluminio (On the Amalgam of Aluminum). *Il Nuovo Cimento*, v. 3, p. 228, 1870. Cuiabá, 2013.
- COSTA, Ana Cristina FM; MORELLI, Marcio R.; KIMINAMI, Ruth HGA. Combustion synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 9, n. 6, p. 347-352, 2001.
- COTE, Linda J. Continuous hydrothermal synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Fluid Phase Equilibria*, v. 210, n. 2, p. 307-317, 2003.
- CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction second edition. by Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts, p. 99-106, 1978.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials, A John Wiley & Sons. Inc., NJ, 2009.
- CURIE, Jacques; CURIE, Pierre. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Bulletin de minéralogie*, v. 3, n. 4, p. 90-93, 1880.
- DA CUNHA, Fernando Antonio Portela. Ferritas de níquel como catalisadores para reação de combustão do metano na modelagem para aplicação em combustores de gás natural. João Pessoa: Departamento de Química: Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdiPUCRS, 2007.

- DEGANELLO, F. Nanomaterials for environmental and energy applications prepared by solution combustion based-methodologies: Role of the fuel. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 4, p. 5507-5516. 2017.
- DAMASCENO, B. P. G. L. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, p. 9-18, 2011
- DE OLIVEIRA, Leandro Carvalho; RODRIGUES, José Augusto Jorge. Síntese e caracterização de aluminas e aluminas modificadas para uso como suporte de catalisadores na propulsão de satélites e no controle ambiental. Relatório final de iniciação científica, 2012.
- DE OLIVEIRA, Euzenil Almeida. Estudo das transições de fase nos ferroelásticos Pb8O5 (XO4) 2 com X= V e As. 2007. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará.
- DISLICH, Helmut. Glassy and crystalline systems from gels: chemical basis and technical application. *Journal of non-crystalline solids*, v. 57, n. 3, p. 371-388, 1983.
- DISLICH, Helmut. New routes to multicomponent oxide glasses. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 10, n. 6, p. 363-370, 1971.
- DISLICH, Helmut; HINZ, Paul. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 48, n. 1, p. 11-16, 1982.
- DURÁN, Nelson; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; MORAIS, Paulo César. *Nanotecnologia*. São Paulo, Art Liber, p. 201, 2006.
- EBELMEN M., *Ann. Chim. Phys*, 16 (1846) 129
- EERENSTEIN, Wilma; MATHUR, N. D.; SCOTT, James F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *nature*, v. 442, n. 7104, p. 759, 2006.
- FAGALY, R. L. Superconducting quantum interference device instruments and applications. *Review of scientific instruments*, v. 77, n. 10, p. 101101, 2006.
- FANG, Jiye. Nanoneedles of maghemite iron oxide prepared from a wet chemical route. *Materials research bulletin*, v. 38, n. 3, p. 461-467, 2003.
- FARIA, Rubens N.; LIMA, Luis FCP. *Introdução ao magnetismo dos materiais*. Editora Livraria da Física, 2005.
- FIEBIG, Manfred. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of physics D: applied physics*, v. 38, n. 8, p. R123, 2005.
- FLINT, Edward B.; SUSLICK, Kenneth S. The temperature of cavitation. *Science*, v. 253, n. 5026, p. 1397-1399, 1991.
- FLOR, Juliana; DAVOLOS, Marian Rosaly; JAFELICCI JÚNIOR, Miguel. Estudo de alguns efeitos na precipitação de partículas esféricas de sílica via microemulsão inversa. *Eclética Química*, v. 27, n. SPE, p. 329-351, 2002.
- FONER, Simon. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, v. 30, n. 7, p. 548-557, 1959.
- FONSECA, Saulo Gregory Carneiro. Propriedades estruturais e magnéticas de ferritas de cobalto e cobre dopadas com gadolínio (gd<sup>3+</sup>) sintetizadas pelo método de combustão. 2018.

- FUMO, Daniel Afonso. Cimentos em betões refractários LCC e ULCC: Síntese, mecanismo de hidratação e interação com os microenchedores. 1997.
- GALVÃO, Wesley S. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: a review of synthesis and biomedical applications. In: solid state phenomena. Trans Tech Publications Ltd, 2016. p. 139-176.
- GAMA, L. Correlação entre dados estruturais e bandas de vibração no infravermelho para a fase espinélio  $Zn_{1-x}Ni_xSb_2O_{12}$ . Cerâmica, p. 220-224, 2000.
- GNANAPRAKASH, G. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. Materials chemistry and Physics, v. 103, n. 1, p. 168-175, 2007.
- GOMES FILHO, Alberto Correia. Estudo da estrutura e propriedades magnéticas de ferritas de  $Ni^{2+}/Zn^{2+}$  dopadas com  $Nd^{3+}$ . 2014.
- GONZÁLEZ-CORTÉS, Sergio L.; IMBERT, Freddy E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). Applied Catalysis A: General, v. 452, p. 117-131, 2013.
- GOSWAMI, Partha P. Sonochemical synthesis of cobalt ferrite nanoparticles. International Journal of Chemical Engineering, v. 2013, 2013.
- GUARANY, Cristiano Alves. Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. 2004.
- GUPTA, Ajay Kumar; GUPTA, Mona. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. biomaterials, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005.
- GÜTLICH, Philipp; BILL, Eckhard; TRAUTWEIN, Alfred X. Basic Physical Concepts. In: Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- HADKE, Shreyash. Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline nickel oxide powders. Ceramics International, v. 41, n. 10, p. 14949-14957, 2015.
- HAN, Byung Hee; BOUDJOUK, Philip. Organic sonochemistry. Ultrasonic acceleration of the hydrosilation reaction. Organometallics, v. 2, n. 6, p. 769-771, 1983.
- HASSANJANI-ROSHAN, Amir. Effect of sonication power on the sonochemical synthesis of titania nanoparticles. Journal of Ceramic Processing Research, v. 12, n. 3, p. 299-303, 2011.
- HELFER, Gilson Augusto. Aplicação de métodos de análise multivariada no controle qualitativo de essências alimentícias empregando espectroscopia no infravermelho médio. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 26, n. 4, p. 779-786, 2006.
- HIEMENZ, P. C. Principles of Colloid and Surface Chemistry, 516 pages. 1977.
- HIRATSUKA, Renato Satoshi; SANTILLI, Celso Valentim; PULCINELLI, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. Química nova, p. 171-180, 1995.
- HONG, C. S. Synthesis and sintering of mullite powders by the decomposition/combustion of aluminium nitrate-amorphous fumed silica-urea mixtures. Journal of materials science letters, v. 13, n. 14, p. 1072-1075, 1994.

- HUSEIN, Maen; RODIL, Eva; VERA, Juan. Formation of silver chloride nanoparticles in microemulsions by direct precipitation with the surfactant counterion. *Langmuir*, v. 19, n. 20, p. 8467-8474, 2003.
- IBRAHIM, Ammar; MEKPRASART, Wanichaya; PECHARAPA, Wisanu. Anatase/Rutile TiO<sub>2</sub> composite prepared via sonochemical process and their photocatalytic activity. *Materials Today: Proceedings*, v. 4, n. 5, p. 6159-6165, 2017.
- KATAOKA, Francini Pizzinato. Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método hidrotérmico. 2011.
- KHALAFALLA, S.; REIMERS, G. Magnetofluids and their manufacture. U.S. Patent n. 3,764,540, 9 out. 1973.
- KENJI, Uchino. Ferroelectric devices. International Center for Actuators and Transducers (ICAT), the Pennsylvania University, University Park, Pennsylvania, 2000.
- KIMURA, T. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, v. 67, n. 18, p. 180401, 2003.
- KINGERY, William David. Introduction to Ceramics 2nd ed. John Wiley & Sons, p. 449-468, 1976.
- KISTLER, Samuel Stephens. Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature*, v. 127, n. 3211, p. 741, 1931.
- KITTEL, Charles. Introdução à Física do Estado Sólido, 5ª Edição. Editora Guanabara Dois, 1978.
- KITTEL, CHARLES. Introdução à Física do Estado Sólido. Oitava Edição. 2006.
- KREISEL, Jens; KENZELMANN, Michel. Multiferroics-the challenge of coupling magnetism and ferroelectricity. *Europhysics News*, v. 40, n. 5, p. 17-20, 2009.
- JAFFE JR, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. Book Review: Piezoelectric ceramics, London and New York: Academic Press, 317 pp. *J. Sound Vibr.*, v. 20, p. 562-563, 1971.
- JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, VR Pai. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- JANASI, S. R. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 238, n. 2-3, p. 168-172, 2002.
- JOLIVET, J. P. InterEditions/CNRS Editions «. De la solution à l'oxyde, 1994.
- LAMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.
- LAWRENCE, H. V. V. Princípios de Ciência dos Materiais. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, v. 427, 1990.
- LAWRENCE, M. Jayne; REES, Gareth D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced drug delivery reviews*, v. 45, n. 1, p. 89-121, 2000.
- LAZAROVA, Tsvetomila. Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 700, p. 272-283, 2017.

- LEE, Youjin. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Advanced functional materials*, v. 15, n. 3, p. 503-509, 2005.
- LEITE, E. R. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. *Ceramics International*, v. 21, n. 3, p. 143-152, 1995.
- LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymerization precursors. *Ceramic Bulletin*, p. 785, 1989.
- LIANG, Xiaojuan. Microemulsion synthesis and characterization of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline. *Journal of dispersion science and technology*, v. 31, n. 8, p. 1043-1049, 2010.
- LIMA, Ulisandra Ribeiro de. Otimização da síntese de nanoferritas de nizm dopada com cobre e cobalto. 2011.
- LIMAYE, Mukta V. High coercivity of oleic acid capped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles at room temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 27, p. 9070-9076, 2009.
- LIN, Meng Meng. Development of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONS) for translation to clinical applications. *IEEE transactions on Nanobioscience*, v. 7, n. 4, p. 298-305, 2008.
- LINES, Malcolm E.; GLASS, Alastair M. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford university press, 2001.
- LISIECKI, Isabelle. Size, shape, and structural control of metallic nanocrystals. 2005.
- LIVAGE, J.; LEMERLE, J. Transition metal oxide gels and colloids. *Annual Review of Materials Science*, v. 12, n. 1, p. 103-122, 1982.
- LU, An-Hui; SALABAS, E. emsp14L; SCHÜTH, Ferdi. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
- LUZ, Luiza Placidina da. Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos. 1998.
- MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 308, n. 2, p. 289-295, 2007.
- MACIEL, Sara Alves. Preparação e cracterização de compósitos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>. 2016.
- MANNHEIMER, Walter A. Microscopia dos materiais: uma introdução. Editora E-papers, 2002.
- MASON, T. J.; LORIMER, J. P. Ultrasound: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry. 1981.
- MASSART, Rene. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE transactions on magnetics*, v. 17, n. 2, p. 1247-1248, 1981.

- MATHEW, Daliya S.; JUANG, Ruey-Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical engineering journal*, v. 129, n. 1-3, p. 51-65, 2007.
- MATIJEVIC E., "Monodisperse colloids (Preparation, Properties and Applications), and interactions in mixed colloidal systems (heterocoagulation, adhesion and microflotation)". Conference presented at the Universite de Bordeaux I, France, 9-10 June 1987.
- MCCURRIE, R. A. *Ferromagnetic materials: structure and properties*. Academic Press, 1994.
- MELO, R. S. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 381, p. 109-115, 2015.
- MERON, Tal. Synthesis and assembly of high-quality cobalt ferrite nanocrystals prepared by a modified sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 292, p. 11-16, 2005.
- MOREL, Anne-Laure. Sonochemical approach to the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles with tunable properties. *ACS nano*, v. 2, n. 5, p. 847-856, 2008.
- MORI, Yasushige; OKASTU, Yasuhiro; TSUJIMOTO, Yuki. Titanium dioxide nanoparticles produced in water-in-oil emulsion. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 3, n. 2-3, p. 219-225, 2001.
- MORIYAMA, André Luis Lopes. *Elaboração de pós de ferrita de cobalto, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nanoestruturados e hierarquizados: influência da morfologia sobre a detecção e oxidação catalítica de gases poluentes*. 2014.
- MORR, A. H.; HANEDA, K. Magnetic structure of small NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. *Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 3, p. 2496-2498, 1981.
- MOURÃO, Henrique Aparecido de Jesus Loures. *Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxidos de titânio*. 2012.
- NAJJAR, Reza (Ed.). *Microemulsions: An Introduction to Properties and Applications*. BoD-Books on Demand, 2012.
- NAN, Ce-Wen et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of applied physics*, v. 103, n. 3, p. 1, 2008.
- NÉEL, Louis. Magnetism and local molecular field. *Science*, v. 174, n. 4013, p. 985-992, 1971
- NOVA, Cássia Vanessa. *Síntese, caracterização e avaliação antimicrobiana de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>: Ag por Método Hidrotermal*. 2016.
- OKITSU, Kenji et al. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 12, n. 4, p. 255-262, 2005.
- OLIVEIRA, Marco Aurélio de. *Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO<sub>3</sub> modificadas com Sm<sup>3+</sup>*. 2012.
- OLSSON, Richard T. Controlled synthesis of near-stoichiometric cobalt ferrite nanoparticles. *Chemistry of materials*, v. 17, n. 20, p. 5109-5118, 2005.
- PADOVINI, D. S. S. Facile synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by the AOP/hydrothermal route. *Rsc Advances*, v. 4, n. 73, p. 38484-38490, 2014.

- PANTA, Priscila Chaves. Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético. 2013.
- PATIL, K. C. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications. World Scientific, 2008.
- PICOZZI, Silvia; EDERER, Claude. First principles studies of multiferroic materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 30, p. 303201, 2009.
- PIERRE, Alain C. Introduction to sol-gel processing. Springer Science & Business Media, 2013.
- PILENI, M.-P. Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, v. 11, n. 5, p. 323-336, 2001.
- PILENI, Marie-Paule. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature materials*, v. 2, n. 3, p. 145-150, 2003.
- PILLAI, V.; SHAH, D. O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 163, n. 1-2, p. 243-248, 1996.
- PIRES, MJM. Tópicos de física da matéria condensada I: Espectroscopia Mössbauer. Notas de Aula. 2000.
- PONCE, Amanda dos Santos. Desenvolvimento do Nanocompósito
- PORTELA, Fernando. Influence of the Addition of Cu on the Synthesis and Powders Characteristics of Ni<sub>0,5-x</sub>Cu<sub>x</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrites. 2003.
- PUSPITASARI, P.; BUDI, L. S. Physical and Magnetic Properties Comparison of Cobalt Ferrite Nanopowder Using Sol-gel and Sonochemical Methods. *International Journal of Engineering*, v. 33, n. 5, p. 877-884, 2020.
- PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Combustion synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, v. 42, n. 12, p. 14113-14120, 2016.
- RAMALHO, Onécima Biatriz de Medeiros. Estudo da atividade fotocatalítica e antimicrobiana de TiO<sub>2</sub> dopada com Fe<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup> obtidas via método sonoquímico. 2019. Dissertação de Mestrado. Brasil.
- RODRIGUES, Priscilla Coppola de Souza. Elaboração e caracterização de nanocoloides magnéticos em elevadas frações volumétricas. 2010.
- ROY, R. Gel Rate to Homogeneous Glass Preparation. *J. Amer. Ceram. Soc.*, v. 39, p. 145-146, 1956.
- SAJJIA, M. Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 506, n. 1, p. 400-406, 2010.
- SALAS, Ulises Acevedo; VALENZUELA, Raúl. Materiales multiferróicos: una nueva alternativa para la conversión de energías. En portada..., p. 52, 2015.
- SANTOS, Camila Messias Barbosa. Efeito da variação do processo de síntese nas propriedades estruturais de Nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 2008.
- SATO, Toshihiko. Synthesized ultrafine magnetic minerals and their suppressive effect on the growth of turfgrass mold. *International journal of mineral processing*, v. 62, n. 1-4, p. 95-110, 2001.

- SERPONE, N.; COLARUSSO, P. Sonochemistry I. Effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions—a useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms. *Research on Chemical Intermediates*, v. 20, n. 6, p. 635-679, 1994.
- SHAFI, Kurikka VPM. Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. *Chemistry of Materials*, v. 10, n. 11, p. 3445-3450, 1998.
- SODIPO, Bashiru Kayode; AZIZ, Azlan Abdul. A sonochemical approach to the direct surface functionalization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with (3-aminopropyl) triethoxysilane. *Beilstein journal of nanotechnology*, v. 5, n. 1, p. 1472-1476, 2014.
- SONG, Qing; ZHANG, Z. John. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 19, p. 6164-6168, 2004.
- SOUZA JUNIOR, João Batista. Nanopartículas magnéticas de cobalto metálico e ferrita de cobalto recobertas com ouro como materiais biocompatíveis visando aplicações em biomedicina. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- SCHUBERT, Ulrich S.; HÜSING, Nicola. *Synthesis of inorganic materials*. John Wiley & Sons, 2019.
- SEGAL, D. L. Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 63, n. 1-2, p. 183-191, 1984.
- SEYFERTH D., Wiseman G.H., in "Ultrastructure Processing of ceramics, Glasses and Composites", Edited by Hench L.L. and Ulrich D.R., Wiley, New-York (1984) 265-271.
- SILVA, José Eves Mendes da. Síntese análise das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e características de absorção de radiação. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- SKOOG, DA HOLLER; NIEMAN, F. J. *TA Princípios de análise instrumental*. Porto Alegre, 2002.
- SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A. *Solid state chemistry: an introduction*. CRC press, 2016.
- SONG, Qing; ZHANG, Z. John. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 19, p. 6164-6168, 2004.
- SURESH, K.; KUMAR, N. R. S.; PATIL, K. C. A novel combustion synthesis of spinel ferrites, orthoferrites and garnets. *Advanced Materials*, v. 3, n. 3, p. 148-150, 1991.
- TARTAJ, Pedro. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics*, v. 36, n. 13, p. R182, 2003.
- TEO, Boon M.; ASHOKKUMAR, Muthupandian; GRIESER, Franz. Sonochemical polymerization of miniemulsions in organic liquids/water mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 9, p. 4095-4102, 2011.
- TOURINHO, F. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. In: *Trends in Colloid and Interface Science III*. Steinkopff, 1989. p. 128-134.
- TRIVINHO-STRIXINO, F. *Em Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e aplicações*. 2015
- VALENZUELA, R. *Magnetic Ceramics*. 1. ed.. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 312 p.

- VAYSSIERES, Lionel. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: an example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *Journal of colloid and interface science*, v. 205, n. 2, p. 205-212, 1998.
- VENTURINI JUNIOR, Janio. Síntese por sol-gel de ferrita de cobalto e sua caracterização microestrutural e de propriedades magnéticas. 2015.
- WANG, Duhua; BIERWAGEN, Gordon P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in organic coatings*, v. 64, n. 4, p. 327-338, 2009.
- WANG, K. F.; LIU, J.-M.; REN, Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics*, v. 58, n. 4, p. 321-448, 2009.
- WANG, Rui. Caffeine Improves the Performance and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells. *Joule*, v. 3, n. 6, p. 1464-1477, 2019.
- WILLARD, M. A. Chemically prepared magnetic nanoparticles. *International materials reviews*, v. 49, n. 3-4, p. 125-170, 2004.
- YANQING, Zheng. Influence of solution concentration on the hydrothermal preparation of titania crystallites. *Journal of materials Chemistry*, v. 11, n. 5, p. 1547-1551, 2001.
- YU, T. Cation migration and magnetic ordering in spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powder: micro-Raman scattering study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 37, p. L613, 2002.
- YU, Wen-Guang. Effects of synthetical conditions on octahedral magnetite nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, v. 136, n. 2-3, p. 101-105, 2007.
- YUHUAN, Xu. *Ferroelectric materials and their applications*. 1991.
- ZHANG, Yue. The temperature dependence of magnetic properties for cobalt ferrite nanoparticles by the hydrothermal method. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 8, p. 084312, 2010.
- ZHANG, X. Influence of precipitator agents NaOH and  $\text{NH}_4\text{OH}$  on the preparation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano-particles synthesized by electron beam irradiation. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, v. 270, n. 2, 2006.
- ZHAO, S. Synthesis of Magnetic Nanoparticles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and Their Surface Modification by Surfactant Adsorption. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 27, n. 2, p. 237, 2006.
- ZIEMBOWICZ, Sabina; KIDA, Małgorzata; KOSZELNIK, Piotr. The impact of selected parameters on the formation of hydrogen peroxide by sonochemical process. *Separation and Purification Technology*, v. 204, p. 149-153, 2018.