



**EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA FERRITA DE
COBALTO SINTETIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL**

Mariana Lumi Ichihara Sado

**Trabalho de Conclusão de Curso
Engenharia Mecânica**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA FERRITA DE
COBALTO SINTETIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL**

Mariana Lumi Ichihara Sado

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

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PUBLICAÇÃO: ENM.DM - XXX.XXX

BRASÍLIA/DF: 6 de junho de 2021

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Efeito da temperatura de calcinação na estrutura e propriedades
da ferrita de cobalto sintetizada pelo método sol-gel

Mariana Lumi Ichihara Sado

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO SUBMETIDO AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARCIAIS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHARIA MECÂNICA.

APROVADA POR:

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

Dra. Palloma Vieira Muterlle (ENM/UnB)
(Examinadora Interna)

Dr. Daniel Monteiro Rosa (ENM/ UnB)
(Examinadora Interna)

BRASÍLIA/DF, 6 DE JUNHO DE 2021.

FICHA CATALOGRÁFICA

Sado, Mariana L. I.

Efeito da temperatura de calcinação na estrutura e propriedades da ferrita de cobalto sintetizada pelo método sol-gel

[Distrito Federal] 2020.

xiii, 67 p. (ENM/FT/UnB, , Engenharia Mecânica, 2020.

Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

Palavras-chave:

- | | |
|-----------------------|------------------------------|
| 1. Ferrita de cobalto | 2. Temperatura de calcinação |
| 3. Método sol-gel | 4. Nanomateriais magnéticos |
| I. ENM/FT/UnB | II. Título (série) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Sado, Mariana L. I.(2020). Efeito da temperatura de calcinação na estrutura e propriedades da ferrita de cobalto sintetizada pelo método sol-gel. Trabalho de Conclusão de Curso, Publicação ENM.DM - XXX.XXX, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, Distrito Federal, xiii, 67 p.

NOME DA AUTORA: Mariana Lumi Ichihara Sado.

TÍTULO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO: Efeito da temperatura de calcinação na estrutura e propriedades da ferrita de cobalto sintetizada pelo método sol-gel.

Mariana Lumi Ichihara Sado

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha mãe, Myrian, por ter me ensinado o valor da educação, estudo e, principalmente, da dedicação. Obrigada por me guiar, pelo carinho, atenção, cuidado e por preparar refeições inesquecíveis e saudáveis para me manter forte.

Agradeço ao meu irmão gêmeo, Victor, e minhas irmãs Luiza e Isabel, por serem tão especiais e por si só serem motivos pelos quais eu sempre tento ir além, como eles.

Agradeço ao meu namorado, Jesus, por sempre me incentivar nas minhas escolhas, pela companhia, carinho, cuidado, força e por sempre estar ao meu lado.

Agradeço ao meu orientador, professor Alysson Martins, por ter aberto para mim as portas do mundo da nanociência, providenciado um laboratório equipado, pelos conselhos sinceros e incentivos.

Resumo

O presente projeto visa o estudo das características e propriedades da nanopartícula ferrimagnética ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), suas potenciais aplicações na área da biomedicina e em dispositivos eletrônicos e alguns de seus possíveis elementos dopantes. Tem como principal objetivo sintetizar a CoFe_2O_4 em diferentes temperaturas de calcinação para analisar seu efeito na microestrutura. Este óxido misto foi obtido pelo método sol-gel utilizando nitrato de cobalto (II) hexahidratado e acetilacetonato de ferro (III) como fonte de cátions e o ácido acético como mineralizador. As calcinações foram realizadas em 600, 700, 800 e 900 °C por 2h para completa cristalização do material. As reflexões da DRX evidenciaram a formação de uma estrutura espinélio cúbica, sugerindo um extenso intervalo de temperatura para obtenção da nanoestrutura policristalina. A espectroscopia Raman apresentou os modos de vibração em torno de 680 cm^{-1} e 470 cm^{-1} , correspondentes aos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente. As amostras tratadas a 800 e 900 °C apresentaram uma banda larga em torno de 1320 cm^{-1} atribuída à presença de uma pequena quantidade de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A manifestação da banda em $\sim 621\text{ cm}^{-1}$ indica um tamanho reduzido do cristalito, originando o efeito quântico de tamanho. A análise por FTIR revelou bandas vibracionais em torno de 600 e 400 cm^{-1} , correspondentes às vibrações das ligações M-O dos grupos tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Por fim, as imagens de MEV indicam grãos lisos e aglomerados, crescimento médio do tamanho das partículas com o aumento da temperatura de calcinação ($\sim 50\text{nm}$ a $\sim 300\text{ nm}$) e variação da área superficial considerável de acordo com a amostra.

Palavras-chaves: Ferrita de cobalto; Temperatura de calcinação; Método sol-gel; Nanomateriais magnéticos.

Abstract

This present work aims to study the characteristics and properties of the ferrimagnetic nanoparticle cobalt ferrite, its potential applications in the field of biomedicine and in electronic devices and some of its possible doping elements. Its main objective is to synthesize CoFe_2O_4 at different calcination temperatures to analyse its effect on the microstructure. This mixed oxide is obtained by the sol-gel method using cobalt (II) nitrate hexahydrate and iron (III) acetylacetonate as a source of cations and acetic acid as a mineralizer. The calcinations were carried out at 600, 700, 800 e 900 °C for 2h for complete crystallization of the material. The reflections of the XRD showed the formation of a cubic spinel structure, suggesting an extensive temperature range to obtain the polycrystalline nanostructure. Raman spectroscopy showed the vibration modes around 680 cm^{-1} and 470 cm^{-1} , corresponding to the octahedral and tetrahedral sites, respectively. The samples treated at 800 and 900 °C showed a broad band around 1320 cm^{-1} attributed to the presence of a small amount of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The manifestation of the band in $\sim 621\text{ cm}^{-1}$ indicates a reduced size of the crystallite, giving rise to the quantum size effect. FTIR analysis revealed vibrational bands around 600 and 400 cm^{-1} , corresponding to the vibrations of the M-O bonds of the tetrahedral and octahedral groups, respectively. Finally, SEM images indicate smooth and agglomerated grains, average growth in particle size with increasing calcination temperature ($\sim 50\text{ nm}$ to $\sim 300\text{ nm}$) and considerable surface area variation according to the sample.

Key-words: Cobalt ferrite; Calcination temperature; Sol-gel method; Magnetic nanomaterials.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contextualização	1
1.2	Objetivo Geral	3
1.3	Objetivo Específico	3
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1	Magnetismo	4
2.1.1	Introdução ao magnetismo	4
2.1.2	Tipos de comportamento magnético	5
2.1.3	Magnetização espontânea e Temperatura de Curie	7
2.1.4	Interação de Intercâmbio	9
2.1.5	Dominios magneticos e paredes de domínio	10
2.1.6	Curva de histerese magnética	12
2.1.7	Anisotropia magnética	14
2.2	Ferritas	15
2.2.1	Propriedades cristalina e magnética das ferritas	15
2.3	Principais aplicações das nanopartículas magnéticas	19
2.3.1	Hipertermia magnética	20
2.3.2	Imagem por ressonância magnética	20
2.3.3	Carreamento fármaco	21
2.3.4	Ferrofluidos	22
2.3.5	Separação e seleção magnética	23
2.3.6	Armazenamento de dados	24
3	FERRITA DE COBALTO (CoFe₂O₄)	27
3.1	Estrutura cristalina	27
3.2	Propriedades	29
3.3	Métodos de síntese	31
3.3.1	Método Sol-gel	31
3.4	Caracterização das nanopartículas magnéticas	34

3.4.1	Difração de Raio X	34
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	35
3.4.3	Espectroscopia Raman	36
3.4.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	36
4	ELEMENTOS DOPANTES DA FERRITA DE COBALTO	38
4.1	Níquel	39
4.2	Zinco	42
4.3	Gadolínio	44
5	METODOLOGIA	48
5.1	Reagentes	49
5.2	Método de síntese da CoFe_2O_4	49
5.3	Caracterização Microestrutural das CoFe_2O_4 sintetizadas	50
5.3.1	Difratometria de Raio-X	50
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	51
5.3.3	Espectroscopia Raman	51
5.3.4	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier	51
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
6.1	Avaliação das fases e cristalinidade das ferritas de cobalto	52
6.2	Espectroscopia Raman	53
6.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	55
6.4	Morfologia das ferritas de cobalto	57
7	CONCLUSÃO	61
8	PERSPECTIVAS	63
	REFERÊNCIAS	64

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Movimentos eletrônicos associados aos elétrons	5
Figura 2.2 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de $M \times H$ para cada tipo de material magnético	6
Figura 2.3 – Variação da magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos com a temperatura.	8
Figura 2.4 – Visão clássica dos momentos magnéticos num material ferromagnético em três faixas de temperatura.	8
Figura 2.5 – Ilustração da origem da interação de intercâmbio. As direções dos spins dependem da distribuição espacial de carga (função de onda espacial) dos elétrons dos íons vizinhos.	10
Figura 2.6 – Representação esquemática dos (a) domínios magnéticos como regiões com dipolos magnéticos alinhados em um mesmo sentido (setas vermelhas), separados por paredes de domínio (linhas azuis); e (b) mudança gradual dos dipolos magnéticos na região da parede entre os domínios magnéticos	11
Figura 2.7 – Representação esquemática dos movimentos das paredes de domínios com a magnetização do material até sua saturação.	12
Figura 2.8 – Ilustração da curva de histerese magnética.	13
Figura 2.9 – Estrutura cristalina de uma célula unitária, cúbica de face centrada, do tipo espinélio.	16
Figura 2.10–Estrutura da ferrita de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, um espinélio misto. Neste material o ferro ocupa tanto posições octaédricas quanto tetraédricas	18
Figura 2.11–Ilustração esquemática do carregamento e comportamento de liberação do fármaco de um sistema magneticamente responsivo.	21
Figura 2.12–Representação esquemática da separação de substâncias assistida magneticamente. Neste caso particular a nanoesfera magnética ao qual um anticorpo foi ancorado é dispersada em um meio líquido contendo o antígeno (substância a ser analisada)	24

Figura 2.13–Diagrama da IBM ilustrando a evolução da capacidade de armazenamento de dados e redução física do tamanho dos discos rígidos ao longo do tempo.	25
Figura 2.14–Camadas ferromagnéticas "sandwichando" uma camada não magnética de rutênio. As setas vermelhas e verdes representam a direção e o sentido da magnetização das camadas compostas por Py e FeCo, respectivamente. (a) Magnetizações paralelas e com mesmo sentido; (b) Magnetizações paralelas com sentidos opostos; (c) Magnetizações perpendiculares entre si.	26
Figura 3.1 – Esquema da distribuição dos momentos magnéticos da $CoFe_2O_4$	28
Figura 3.2 – Propriedades, métodos de síntese e aplicações da $CoFe_2O_4$	30
Figura 3.3 – Ilustração do método sol-gel para síntese da $CoFe_2O_4$	32
Figura 3.4 – Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel. Em (a) o sistema é formado primeiramente por partículas coloidais dispersas (sol). A ligação destas partículas formam pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel (b). Tais regiões possuem aproximadamente a mesma densidade de dispersão e portanto não decantam (c). Passa a ocorrer um comportamento elástico quando começa o crescimento das cadeias até ser atingido o ponto de gel (d). Em seguida as regiões estruturadas crescem e atinge um ponto em que a rede ocupa todo o volume (e-f).	33
Figura 3.5 – Reflexão de Bragg.	35
Figura 4.1 – Possíveis elementos dopantes da $CoFe_2O_4$ estudados na literatura.	39
Figura 5.1 – Fluxograma das etapas de trabalho para o estudo da $CoFe_2O_4$ obtida pelo método sol gel em diferentes temperaturas de calcinação.	48
Figura 5.2 – $CoFe_2O_4$ obtida pelo método sol gel após a calcinação.	50
Figura 6.1 – Difrátograma das amostras de $CoFe_2O_4$ tratadas a 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C.	52
Figura 6.2 – Espectroscopia Raman ($\lambda = 663$ nm) das amostras de $CoFe_2O_4$ tratadas a 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C.	54
Figura 6.3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de $CoFe_2O_4$ tratadas a 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C.	56
Figura 6.4 – Imagens MEV da amostra de $CoFe_2O_4$ calcinada a 600 °C.	57
Figura 6.5 – Imagens MEV da amostra de $CoFe_2O_4$ calcinada a 700 °C.	58
Figura 6.6 – Imagens MEV da amostra de $CoFe_2O_4$ calcinada a 800 °C.	59
Figura 6.7 – Imagens MEV da amostra de $CoFe_2O_4$ calcinada a 900 °C.	60

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exemplos de aplicações de N&N	2
Tabela 2 – Dados de alguns materiais no sistema SI	9
Tabela 3 – Classificação das ferritas quanto ao tipo e parâmetro de inversão	17
Tabela 4 – Propriedades físicas atraentes da $CoFe_2O_4$ e suas intensidades	29
Tabela 5 – Propriedades magnéticas da $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ à temperatura ambiente: Magnetização de saturação (M_s), Coercividade (H_c), Magnetização remanescente (M_r) e Constante anisotrópica (K_1).	40
Tabela 6 – Propriedades magnéticas da $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ tratada termicamente a 400 °C e 600 °C: Coercividade (H_c), Magnetização remanescente (M_r) e Magnetização de saturação (M_s).	41
Tabela 7 – Variação do parâmetro de rede a (Å), densidade de raio-x d_x (gm/cm ³), tamanho de cristalito t (nm), porosidade P (%) e tamanho de grão D (nm) das nanopartículas de $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	43
Tabela 8 – Propriedades magnéticas da $CoFe_2O_4$ e dos dopantes Zn , Cd nas nanopartículas de $CoFe_2O_4$	43
Tabela 9 – Parâmetros microestruturais: Tamanho de cristalito (t), constante de rede (a) e densidade de raio-x (d) das nanopartículas de $CoGd_xFe_{x-2}O_4$ obtidas por DRX.	45
Tabela 10 – Propriedades Magnéticas das nanopartículas de $CoGd_xFe_{x-2}O_4$ a 300 e 10 K: Magnetização de saturação (M_s), Coercividade (H_c), Magnetização remanescente (M_r) e Constante anisotrópica (K_1).	46
Tabela 11 – Picos da Espectroscopia Raman das amostras de $CoFe_2O_4$ tratadas a 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C.	54

Lista de Abreviaturas e Siglas

<i>NM</i>	Nanomateriais
<i>MM</i>	Materiais magnéticos
<i>CT&I</i>	Ciência, Tecnologia e Inovação
<i>N&N</i>	Nanociência e nanotecnologia
<i>NPM</i>	Nanopartícula magnética
<i>NP</i>	Nanopartícula
<i>CFC</i>	Cúbica de face centrada
<i>IMR</i>	Imagem por ressonância magnética
<i>RF</i>	Radiofrequência
<i>D_c</i>	Diâmetro crítico de monodomínio
<i>DRX</i>	Difração de Raio X
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>RMN</i>	Espectroscopia Raman
<i>FTIR</i>	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Lista de Símbolos

\vec{M}	Vetor Magnetização
$\vec{\mu}_i$	Momento de dipolo magnético
\vec{H}	Vetor intensidade do campo magnético
S	Superfície
T_c	Temperatura de Curie
M_s	Magnetização de saturação
k	Susceptibilidade magnética
ρ	Densidade do material
T	Temperatura
M_r	Magnetização remanescente
\vec{H}_c	Campo coercitivo
H_c	Coercividade
U_{ij}	Energia de intercâmbio
\vec{S}_i	Spin
J_{ij}	Constante de intercâmbio
t	Tamanho de cristalito
d_x	Densidade de raio-x
K_1	Constante anisotrópica
a	Constante de rede

1 Introdução

1.1 Contextualização

Pesquisas em torno de novos materiais funcionais vem ganhando um espaço cada vez maior na área de Ciência, Tecnologia e Inovação (CT&I) aliadas ao crescimento dos investimentos na área de tecnologias ao redor do mundo. É no campo das Nanociências e Nanotecnologias (N&N) que inúmeros nanomateriais estão sendo estudados e produzidos para diversos fins tecnológicos. O estudo da N&N representa um salto na civilização, pois possibilitou um vasto desenvolvimento de inúmeros produtos e processos industriais mais rápidos e eficientes, impensáveis até então. Isso, porque ela atua em uma área de pesquisa multidisciplinar, abrangendo a química, física, mecânica, elétrica, biologia e etc (CAMILO, 2006). Alguns exemplos de aplicações das nanotecnologias para cada tipo de indústria estão na Tabela 1.

A nanoescala trata do domínio quântico dos átomos e moléculas, portanto vai além dos limites dimensionais do mundo clássico. Dessa forma, os comportamentos e desempenhos dos diversos nanomateriais não coincidem exatamente com aqueles já estudados na escala macroscópica. Seja na forma de filmes finos, nanopartículas, nanotubos, nanofios, pontos quânticos, é preciso desviar o olhar de características típicas de sistemas tridimensionais para atentar-se às novas características, qualidades que podem surgir (CAMILO, 2006).

Dentre as diversas nanopartículas pesquisadas recentemente, as magnéticas são aquelas que vem chamando bastante atenção dos estudiosos por permitirem avanços tanto na microeletrônica como na biomedicina e em outras áreas. Em relação à medicina, podem atuar como transportadores de fármacos para áreas específicas do corpo guiados por campo magnético, em tratamento de tumores via hipertermia magnética, como agentes de contraste para imagem de ressonância nuclear magnética, em separação e seleção biomolecular magnética e entre outras aplicações (SARGENTELLI; FERREIRA, 2010).

Tabela 1 – Exemplos de aplicações de N&N

INDÚSTRIAS	APLICAÇÕES
Indústria automobilística e aeronáutica	Materiais mais leves, pneus mais duráveis, plásticos não inflamáveis e mais baratos, etc.
Indústria eletrônica e de comunicações	Armazenamento de dados, telas planas, aumento na velocidade de processamento, etc.
Indústria química e de materiais	Catalisadores mais eficientes, ferramentas de corte mais duras, fluidos magnéticos inteligentes, etc.
Indústria farmacêutica, biotecnológica e biomédica	Novos fármacos baseados em nanoestruturas, conjunto para auto-diagnóstico, materiais para regeneração de ossos e tecidos, etc.
Setor de fabricação	Novos microscópios e instrumentos de medida, ferramentas para manipular a matéria a nível atômico, bioestruturas, etc.
Setor energético	Novos tipos de bateria, fotossíntese artificial, economia de energia ao utilizar materiais mais leves e circuitos menores, etc.
Meio-ambiente	Membranas seletivas, para remover contaminantes ou sal da água, novas possibilidades de reciclagem, desenvolvimento de materiais para remediação, criação dos "Lab on a chip" para detecção e quantificação de poluentes, etc.
Defesa	Detectores de agentes químicos e orgânicos, circuitos eletrônicos mais eficientes, sistemas miniaturizados de observação, tecidos mais leves, etc.

Fonte: (CAMILO, 2006)

Ainda se tratando de materiais magnéticos, pode-se avaliar que pesquisas enfocadas em óxidos de ferro vem perdendo espaço para as nanoestruturas compostas por outros metais de transição, como o Co e o Ni e suas ligas. Esses últimos possuem várias propriedades que são mais ideais em diversas aplicações do que o óxido de ferro; Destaca-se entre elas a característica ferromagnética, enquanto aqueles de ferro exibem comportamento superparamagnético. Além disso, o Co e o Ni podem se combinar com o Fe e constituir um material ferrítico podendo também atingir o estado superparamagnético visando aplicações que requerem essa natureza (SARGENTELLI; FERREIRA, 2010). Ademais, esses materiais são muito atraentes por sua capacidade de se combinar com um ou mais materiais ferríticos com comportamento diferente ao seu para formar os chamados materiais multiferroicos conhecidos como magnetoelétricos, magneto-elásticos e elasto-elétricos (ANDRADE, 2012).

Neste contexto, resolveu-se estudar a fundo as características e propriedades da ferrita de cobalto, seus possíveis elementos dopantes, bem como a obtenção de suas nanopartículas buscando fundamentar conhecimentos para poder visualizar e projetar o desenvolvimento de novos materiais funcionais no futuro. Seja essas ações no campo da biomedicina, na área ambiental envolvendo estudos de materiais híbridos ou na microeletrônica combinando filmes ferromagnéticos e os ferroelétricos. Vê-se que as possibilidades de atuação desta ferrita é muito ampla e, portanto, suscetível a muitos empreendimentos tecnológicos capazes de melhorar a qualidade de vida de populações ao redor do mundo.

1.2 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar:

- As características e propriedades de materiais magnéticos;
- Os campos de aplicações dos materiais magnéticos sintetizados na escala nanométrica;
- As ferritas;
- A ferrita de cobalto;
- O método de obtenção das nanopartículas de ferrita de cobalto;
- As técnicas de caracterização microestrutural e magnética;
- Alguns de seus possíveis elementos dopantes.

1.3 Objetivo Específico

Os objetivos específicos incluem realizar:

- A síntese da ferrita de cobalto;
- A calcinação das amostras em 4 temperaturas, 600, 700, 800 e 900 °C;
- A caracterização microestrutural adotando as seguintes técnicas de análise:
 - Difractometria de Raio X (DRX);
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - Espectroscopia Raman (RMN);
 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR);
- A análise do método sol-gel para obtenção da ferrita de cobalto.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Magnetismo

2.1.1 Introdução ao magnetismo

A origem do termo magnetismo é bastante lendária, pois derivou do nome de um pastor de ovelhas, o grego Magnos. Esse mesmo descobriu a existência de pedras que eram atraídas pelo ferro do seu cajado. Por isso, essas pedras passaram a ser conhecidas como magnetita ou ímã natural, hoje reconhecida quimicamente como Fe_3O_4 . Ao redor do mundo, essas pedras foram ganhando aplicação no dia a dia das populações. Foram manipuladas de diversas formas e a cada dia chamando mais atenção dos estudiosos e cientistas, pois a característica magnética é uma propriedade básica de qualquer material, seja no seu estado sólido, líquido ou gasoso (BASSALO, 1994).

A propriedade magnética trata da força que certos materiais possuem de causar a atração ou a repulsão entre eles. O seu entendimento começa com o estudo da natureza da matéria, observando a composição de elementos químicos, quantidade de prótons, nêutrons e elétrons, já que essa propriedade tem natureza de origem elétrica. O estudo da estrutura eletrônica dos átomos foi de grande importância e levou-se muitos anos para descobrirem as razões para um objeto conseguir atrair ou repelir outros (NOVAK, 2004).

Foi somente no século XX, com o surgimento da mecânica quântica, que pôde-se ter o entendimento moderno do magnetismo. A mecânica quântica antiga explicou a origem dos momentos magnéticos atômicos com o modelo de Bohr estabelecendo a unidade fundamental do momento magnético. Já a mecânica quântica nova, por sua vez, com a formulação ondulatória de Schrödinger e a matricial de Heisenberg e, finalmente, a relativística de Dirac, estabeleceram uma base que foi aplicada com sucesso em sólidos e mecânica estatística. Assim, somando todos esses conhecimentos, Pauli, Heisenberg e Dirac foram capazes de descrever o spin do elétron e, por conseguinte, o ferromagnetismo e a origem do campo de Weiss com a famosa interação de troca (NOVAK, 2004).

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza de interação entre eles. Esses dipolos têm origem no momento angular dos elétrons nos íons ou átomos que formam a matéria.

Basicamente, são dois tipos de movimentos do elétron que podem explicar a origem dos momentos magnéticos, o movimento orbital do elétron ao redor do núcleo (Figura 2.1.1 a) e o movimento de spin do elétron ao redor do seu próprio eixo (b), cada um com um momento magnético associado (REZENDE, 2004).

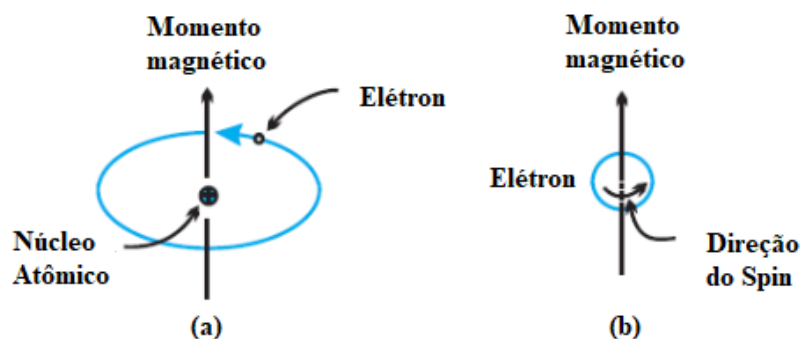


Figura 2.1 – Movimentos eletrônicos associados aos elétrons

Fonte: Adaptado de https://thefactfactor.com/facts/pure_science/chemistry/physical-chemistry/magnetic-properties-of-solids/8110/

Assim, conclui-se que para estudar o magnetismo de cada átomo é preciso avaliar seus elétrons, a somatória vetorial dos momentos magnéticos orbital e de spin de cada um deles, bem como outras características resultantes disso que serão abordadas nas próximas seções. A partir desses entendimentos ficará mais claro o fato de os materiais magnéticos possuírem dois polos, o norte e o sul, cada um em uma extremidade, que ocorrem sempre aos pares e de forma inseparável.

2.1.2 Tipos de comportamento magnético

A avaliação da susceptibilidade magnética com a variação do campo externo permite classificar o material em uma das suas 5 categorias conforme Figura 2.1.2. Essas dizem respeito às interações internas e à origem microscópica de sua magnetização, especificamente aos momentos de dipolos magnéticos. Os materiais diamagnéticos, paramagnéticos e anti-ferromagnéticos não possuem magnetização espontânea, ao contrário dos ferromagnéticos e ferrimagnéticos que possuem magnetização espontânea ($M > 0$) abaixo da temperatura de Curie e, portanto, são muito mais atraentes para inúmeras aplicações (CULLITY, 1972).

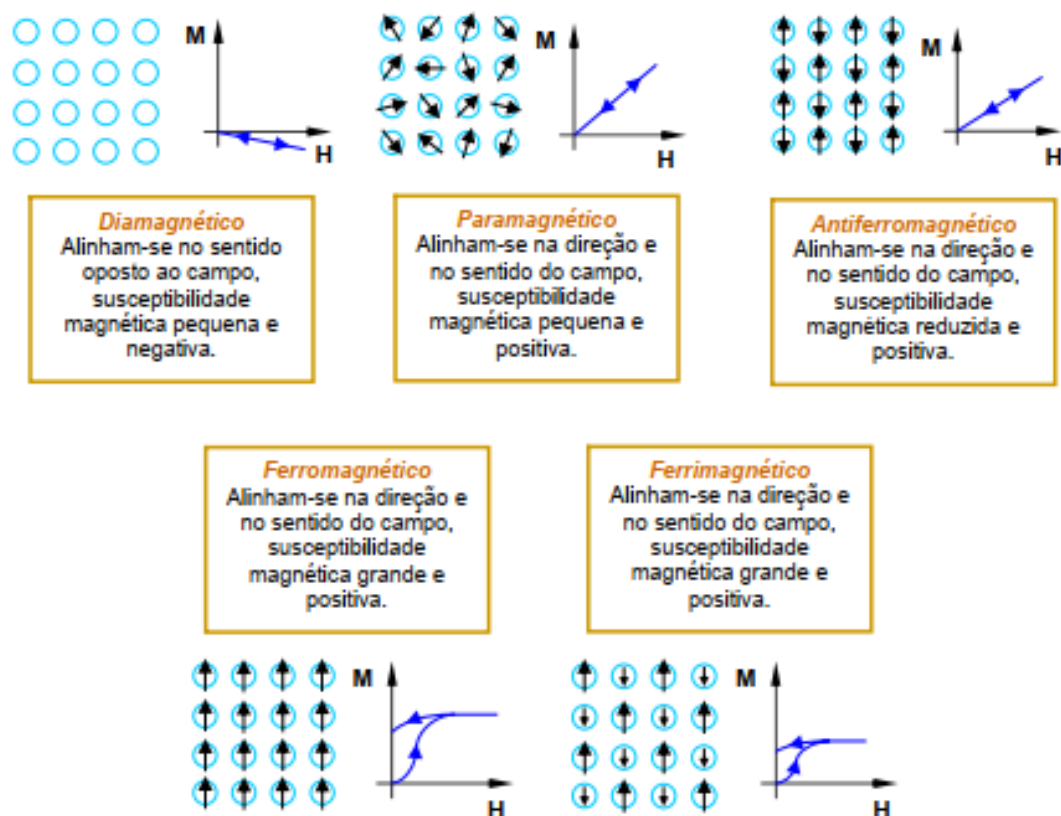


Figura 2.2 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de $M \times H$ para cada tipo de material magnético

Fonte: (CAMILO, 2006)

1. **Materiais diamagnéticos:** não possuem dipolos magnéticos permanentes, ou seja, seus átomos ou íons têm camadas eletrônicas completas. É o caso dos gases nobres e sólidos com ligação iônica em que seus átomos trocam elétrons para ficarem com suas últimas camadas completas, tais como o NaCl, KBr, LiF e CaF₂. São o tipo mais fraco de resposta magnética e com susceptibilidade negativa em torno da ordem de grandeza de 10^{-5} . Isso significa que, na presença de um campo magnético zero, não há magnetização, mas com a aplicação de um campo magnético externo, induz-se uma corrente elétrica que se opõe a esta aplicação, criando um campo oposto a este, como afirma a Lei de Lenz (CULLITY, 1972).
2. **Materiais paramagnéticos:** possuem momentos magnéticos permanentes, mas seus dipolos adjacentes não interagem entre si, pois estão orientados ao acaso. Na presença de um campo magnético externo, esses dipolos que são livres em orientação, alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, resultando em valores positivos, porém pequenos de susceptibilidade magnética, entre 10^{-3} e 10^{-5} . São exemplos desses materiais os metais de elementos não magnéticos e os materiais isolantes que contém átomos livres ou íons de elementos do grupo de transição do ferro, de terras raras e dos elementos actinídeos (REZENDE, 2004).

3. **Materiais ferromagnéticos:** possuem uma forte interação entre os momentos de dipolo permanentes, de modo que esses se alinham paralelamente criando uma magnetização espontânea. Essa diminui com o aumento da temperatura e torna-se nula acima de um certo valor T_c , chamado de temperatura de Curie. Porém, ao ser submetido a um campo magnético externo os momentos de dipolo alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado. A susceptibilidade magnética é muito mais alta em relação aos paramagnéticos, sendo da ordem de 10^{-2} a 10^6 . Fazem parte deste tipo de material os elementos do grupo de transição do ferro, como ferro, níquel e cobalto, puros ou em ligas com outros elementos (REZENDE, 2004).
4. **Materiais ferrimagnéticos:** possuem um ordenamento magnético mais complexo que o ferromagnético onde a interação de intercâmbio entre dois íons vizinhos é negativa. Ou seja, os spins se alinham na mesma direção, porém em sentidos opostos. Os ferrimagnéticos têm a magnetização resultante diferente de zero, pois os momentos vizinhos são diferentes e na aplicação de um campo externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado, apresentando valores de susceptibilidade magnética entre 10^{-2} e 10^6 . Uma classe de materiais ferrimagnéticos muito importante é a das ferritas, $M^{+2} \cdot O \cdot Fe_2O_3$, na qual M pode ser Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Mg (REZENDE, 2004).
5. **Materiais antiferromagnéticos:** assim como nos ferrimagnéticos, a interação de intercâmbio entre dois íons vizinhos é negativa, porém os momentos antiparalelos são iguais e a magnetização resultante é nula. Quando na presença de um campo magnético externo, seus momentos de dipolo permanentes alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores de susceptibilidade magnética entre 0 e 10^{-2} (REZENDE, 2004). Alguns exemplos são o MnO, FeO, CoO, NiO, Cr_2O_3 , MnS, MnSe, $CuCl_2$, $FeCl_2$ e entre outros compostos orgânicos (CAMILO, 2006).

2.1.3 Magnetização espontânea e Temperatura de Curie

A magnetização espontânea, apresentada por alguns poucos materiais, os ferromagnéticos, refere-se àqueles que possuem magnetização diferente de zero na temperatura ambiente, mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo, $\vec{H} = 0$. Nesses materiais existem orbitais de maior energia com apenas um elétron desemparelhado, assim, não existe o cancelamento dos spins e admite-se duas orientações magnéticas possíveis, o spin up (\uparrow) ou o spin down (\downarrow) (CULLITY, 1972). Mas apenas isto não é suficiente para explicar o ferromagnetismo. A subseção 2.1.4 tratará da energia de interação e o fenômeno será melhor compreendido.

Pierre Curie descobriu, no final do século XIX, que a magnetização espontânea é limitada por um fator, a temperatura, e chega à zero quando atinge um certo valor T_c ,

chamado de temperatura de Curie. A variação de M com a temperatura está mostrada na Figura 2.3 para os elementos Fe, Co e Ni. A partir do gráfico, vê-se que em $T=0$, \vec{M} tem valor igual ao da magnetização de saturação, \vec{M}_s , porque todos os momentos estão alinhados. Com o aumento da temperatura, a \vec{M} tende a diminuir, pois à medida que a temperatura cresce os átomos se agitam e isso perturba o seu ordenamento (Figura 2.4), ocorrendo, portanto, uma competição entre a energia de troca e a energia térmica. Ao ultrapassar a T_c este ordenamento é completamente perdido e o material passa a ter comportamento do tipo paramagnético com $\vec{M} = 0$ (REZENDE, 2004).

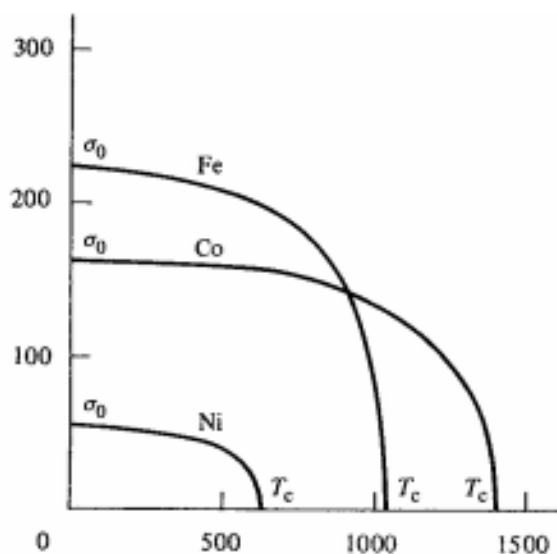


Figura 2.3 – Variação da magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos com a temperatura.

Fonte: (CULLITY, 1972)

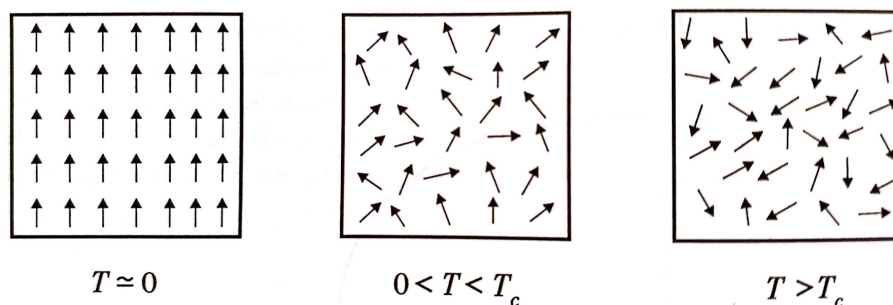


Figura 2.4 – Visão clássica dos momentos magnéticos num material ferromagnético em três faixas de temperatura.

Fonte: (REZENDE, 2004)

É interessante observar que os materiais que têm maior magnetização, não terão necessariamente maiores valores de T_c , como ilustrado na Figura 2.3 já que \vec{M} depende

do momento magnético atômico e, T_c , da interação entre os momentos. O cobalto, por exemplo, possui magnetização inferior ao ferro, porém maior temperatura de Curie (Tabela 2).

Tabela 2 – Dados de alguns materiais no sistema SI

Material	T_c K	$\mu_0 \vec{M}$ T	$\mu_0 \vec{M}$ (300 K) T
Fe	1043	2,2016	2,1450
Co	1394	1,8171	1,7593
Ni	631	0,6409	0,6095
Gd	293	2,4881	0
CrBr ₃	37	0,3393	0
EuO	77	2,4002	0
EuS	16,5	1,4878	0

Fonte: adaptado de (REZENDE, 2004)

2.1.4 Interação de Intercâmbio

Para entender o ferromagnetismo também é preciso entender sobre a energia de intercâmbio de Heisenberg entre átomos vizinhos, cuja origem é eletrostática porém de natureza quântica, sem analogia clássica. Ela resulta da diferença entre as energias eletrostáticas de dois elétrons nas situações de spins paralelos e antiparalelos. Lembrando que o princípio de exclusão de Pauli impõe que a função de onda eletrônica completa seja anti-simétrica, e como esta função é o produto da função espacial (parte orbital) e da que descreve o estado do spin, tem-se que quando uma é simétrica, a outra deve ser anti-simétrica e vice-versa como ilustrado na Figura 2.1.4. Assim, como a energia eletrostática total do conjunto depende da distribuição espacial de carga elétrica, surge uma diferença nesses valores, que é a tal da energia de intercâmbio (*exchange*) entre os dois spins dos elétrons (REZENDE, 2004). Ela é dada pela expressão

$$U_{12} = -2J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.1)$$

Onde \vec{S}_1 e \vec{S}_2 são os spins dos dois elétrons de íons vizinhos e J_{12} é a integral de Heisenberg ou constante de intercâmbio, que mede a magnitude da interação e, portanto, depende das distribuições eletrônicas dos átomos e de sua distância. Quanto a esse último, a interação eletrostática diminui à medida que a distância entre os átomos aumenta. O valor de J depende da natureza do material considerado, se J_{12} é positivo, o estado de menor energia corresponde aos dois spins paralelos, sendo o material do tipo ferromagnético

(mais estável e com maior probabilidade de ocorrência). Nesse caso, geralmente, existe apenas um elemento com momento magnético atômico (REZENDE, 2004).

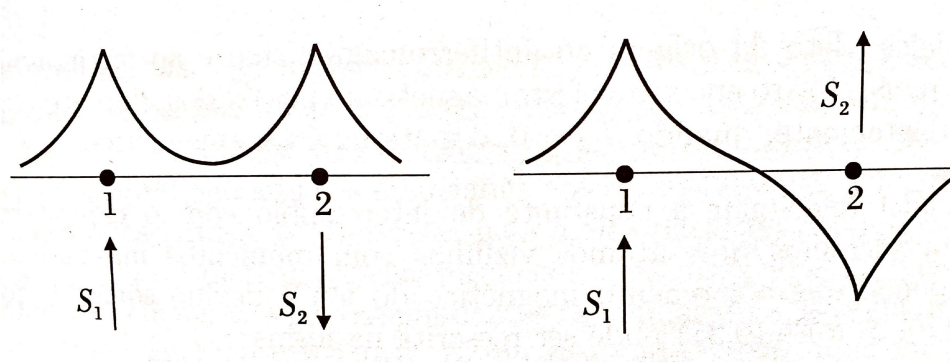


Figura 2.5 – Ilustração da origem da interação de intercâmbio. As direções dos spins dependem da distribuição espacial de carga (função de onda espacial) dos elétrons dos íons vizinhos.

Fonte: (REZENDE, 2004)

O caso que será bastante estudado adiante tratará do caso mais raro em que a substância contém elementos que intermediam a ligação química entre os átomos de momentos magnéticos, como o O, Cl e F, por exemplo, e assim, J_{12} tende a ser negativo, já que o estado de menor energia de intercâmbio tem spins antiparalelos. São esses os ferrimagnéticos nos óxidos, fluoretos ou cloretos. Evidentemente, quando $J_{12} = 0$, o material é do tipo paramagnético (REZENDE, 2004).

Para concluir esta seção é importante dizer que o momento magnético dos spins tendem a se orientar no mesmo sentido, mesmo na ausência de campo magnético externo, devido às interações de intercâmbio. E, à medida que essa interação fica mais intensa, a T_c do material aumenta, pois é preciso uma maior temperatura para destruir a ordem magnética (FIGUEIREDO, 1987).

2.1.5 Domínios magnéticos e paredes de domínio

O conceito de domínios, introduzido por P. Weiss, explica o fato de materiais magnéticos estarem desmagnetizados e ainda apresentarem magnetização não nula. Esses domínios magnéticos ou grandes regiões com magnetização uniforme estão presentes em materiais ferromagnéticos e cada um desses são separados por uma região de transição, a parede de domínio, ou parede de Bloch (Figura 2.1.5) (CARARA, 2001).

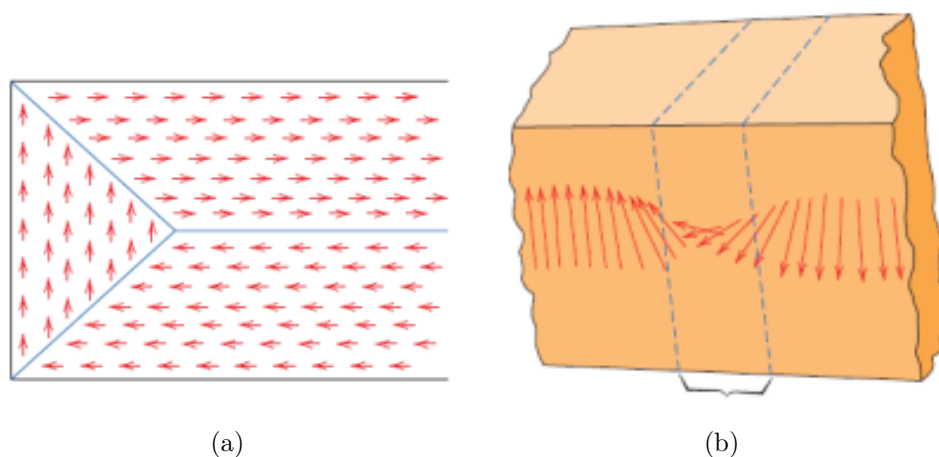


Figura 2.6 – Representação esquemática dos (a) domínios magnéticos como regiões com dipolos magnéticos alinhados em um mesmo sentido (setas vermelhas), separados por paredes de domínio (linhas azuis); e (b) mudança gradual dos dipolos magnéticos na região da parede entre os domínios magnéticos

Fonte:([SOUZA, 2011](#))

Os domínios magnéticos formam-se espontaneamente para diminuir a energia do sistema, assim como todos os sistemas físicos obedecem ao princípio de energia mínima. Basicamente, isso ocorre em função do ordenamento dos momentos atômicos de cada átomo. As principais contribuições de energia para este ordenamento são: (i) energia de intercâmbio; (ii) energia de magnetização promovida pelo campo externo (energia de Zeeman); (iii) energia de anisotropia (magnetocristalina). Esta última está associada às direções preferenciais das magnetizações, mormente, às direções entre os momentos orbitais e a rede cristalina, que tende a fazer os momentos se alinharem ao longo de um dos eixos cristalinos de menor energia ([CARARA, 2001](#)).

Os multidomínios ou monodomínio tem a sua forma e tamanho variados de acordo com a minimização da energia total. Na fronteira entre dois domínios com magnetizações de sentidos opostos, a energia é minimizada pela formação das paredes de domínio, as quais possuem grande mobilidade e deslocam-se em função do campo magnético externo no sentido de diminuir a energia de Zeeman. Com efeito, um aumento gradual do campo faz com que os tamanhos dos domínios cresçam cada vez mais e magnetizem-se no mesmo sentido da aplicação, até que todas as paredes de domínios desaparecem e o material é saturado ([REZENDE, 2004](#)), como ilustrado na Figura 2.7

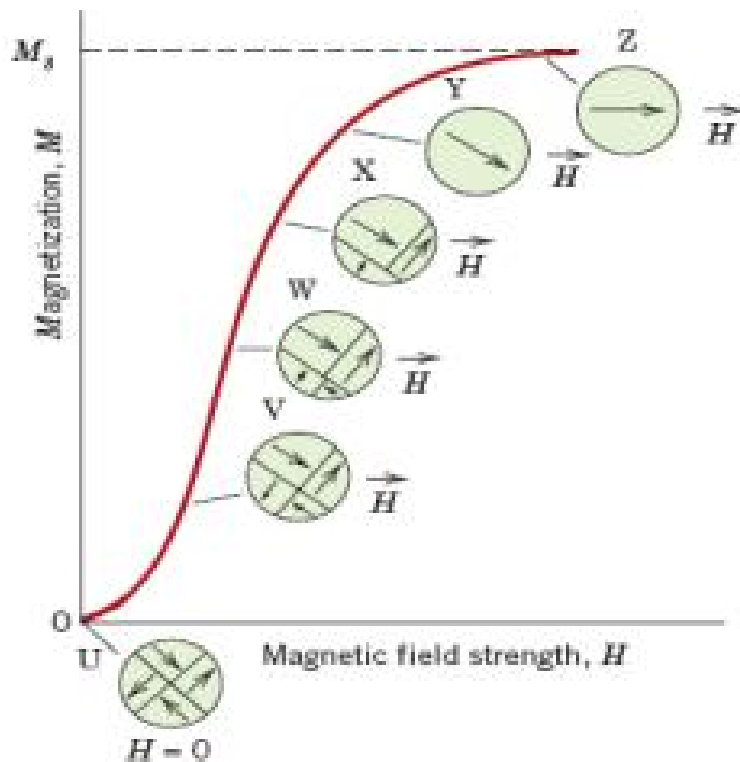


Figura 2.7 – Representação esquemática dos movimentos das paredes de domínios com a magnetização do material até sua saturação.

Fonte:([SOUZA, 2011](#))

Nota-se que cada domínio tem seus momentos magnéticos apontados para uma certa direção, mas de um para outro existe uma transição, o que “desmagnetiza” o material em escala macroscópica.

Quando o tamanho da partícula ferromagnética é pequena o suficiente, a energia necessária para ocorrer a divisão em multidomínios é maior do que a necessária para permanecer como um único domínio. Conseqüentemente, um monodomínio é formado e apresenta uma magnetização espontânea com momentos magnéticos gigantes orientados numa só direção, os “supermomentos” ([CAMILO, 2006](#)). Assim, como não há parede de domínio, a desmagnetização ocorre por rotação dos spins, o que significa que o material possui alta coercividade.

2.1.6 Curva de histerese magnética

A curva de histerese magnética é bastante importante para avaliar o tipo de aplicação a que um material magnético pode ser submetido, pois é responsável por descrever o comportamento da magnetização \vec{M} num ciclo completo de variação do campo externo \vec{H} .

Ou seja, essa curva resume as propriedades magnéticas e caracteriza o material.

O conceito de domínios magnéticos explicando a magnetização espontânea dos materiais ferromagnéticos fica mais claro ao observar a curva de histerese magnética na Figura 2.8, já que ela é determinada pelo comportamento desses domínios e da rotação dos momentos magnéticos. Com a aplicação de pequenos valores de campo ocorre um aumento inicial da magnetização devido ao deslocamento reversível das paredes de domínio, aumentando o tamanho de cada domínio e direções de magnetização mais alinhadas com o campo externo. Até aqui, se o campo for retirado os domínios voltam ao seu tamanho e formas iniciais. Entretanto, se o campo for aumentado ainda mais, as paredes tornam-se irreversíveis devido às imperfeições no material. Por fim, com valores mais elevados do campo ocorre o outro mecanismo possível de compensação, a rotação dos momentos magnéticos, tendendo ao alinhamento com o campo externo até a completa saturação da magnetização em todo o material. Vale ressaltar que essa curva é possível de ser obtida, pois esses dois mecanismos são dissipativos e, portanto, a área interna representa a energia dissipada no ciclo inteiro (CULLITY, 1972) (CAMILO, 2006).

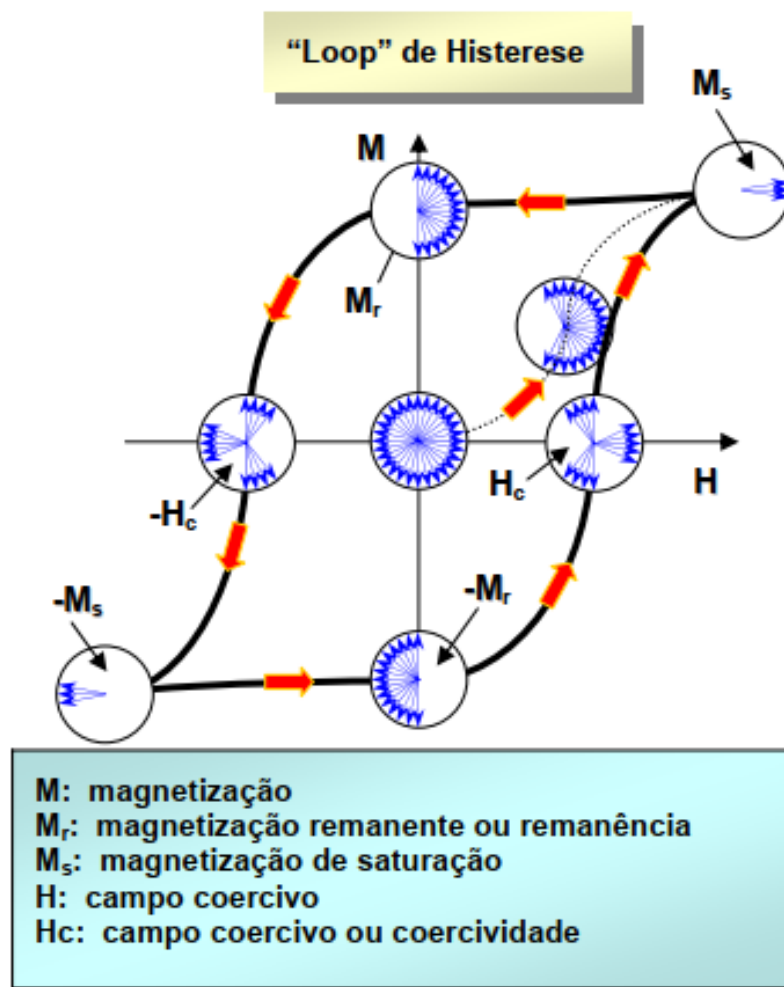


Figura 2.8 – Ilustração da curva de histerese magnética.

Fonte: (CAMILO, 2006)

Por conta dos deslocamentos irreversíveis e das rotações dos domínios, M não retorna pela mesma curva do material virgem. E, mesmo com $H=0$, existe um valor finito de M , chamado de magnetização remanescente, M_r , a qual resulta do aprisionamento de certas paredes que fazem os domínios favoráveis prevalecerem sobre os desfavoráveis. Ao aplicar um campo no sentido oposto, M diminui e, ao alcançar um campo coercitivo (ou coercivo), $H = -H_c$, a magnetização é anulada. Assim, o comportamento de M em função da diminuição do campo externo permite analisar as perdas magnéticas e a coercividade do material, bem como a permeabilidade e a susceptibilidade inicial, X_0 (REZENDE, 2004).

2.1.7 Anisotropia magnética

À preferência de direção de magnetização dá-se o nome de anisotropia magnética. Existem vários tipos de anisotropia, as quais podem ser extrínsecas (induzidas) ou intrínsecas ao material. Em materiais ferromagnéticos cristalinos a anisotropia magnetocristalina é uma propriedade intrínseca por estar intimamente relacionada à simetria da rede cristalina do material, bem como à distância dos íons vizinhos e à intensidade de momentos magnéticos dos átomos. A seguir estão apresentadas as anisotropias mais comuns.

1. **Anisotropia magnetocristalina:** A ordem magnética observada em um cristal ferrimagnético origina-se na energia de super troca, via orbitais p do oxigênio no caso das ferritas, o que favorece o alinhamento de spins mais próximos. Existe em geral, outra energia muito menor, a anisotropia magnetocristalina, que tende a orientar os spins em direções cristalinas particulares, chamadas de *direções de fácil magnetização*. Este fenômeno é decorrente da interação de intercâmbio entre os spins de átomos vizinhos, a qual é influenciada pela simetria da rede cristalina. As formas de anisotropia magnetocristalina mais comum são a uniaxial, apresentada pelo cobalto, em que há preferência de magnetização em uma só direção em dois sentidos, e a cúbica, presente no ferro e níquel com preferência de magnetização em três direções e seis sentidos (LEITE, 2011).
2. **Anisotropia de forma:** está associada à energia necessária para vencer a relutância geométrica das partículas do material. Ela é induzida devido a uma fuga de esfericidade da forma da partícula. A não continuidade da magnetização na superfície da partícula gera a presença de um campo desmagnetizante associado a uma energia magnetostática. Uma esfera não depende da orientação da magnetização e, portanto, não possui energia de anisotropia de forma (LEITE, 2011).
3. **Anisotropia magneto-elástica (ou magnetostritiva):** assim como a anisotropia magnetocristalina, é consequência do acoplamento spin-órbita. A alteração da direção de magnetização ocorre em função da deformação da estrutura cristalina provocada por tensões mecânicas. Em cristais, a energia magnetostritiva é tratada em termos dos

co-senos diretores da magnetização em relação aos eixos cristalinos e dos coeficientes magnetostritivos de cada um desses eixos (PIRES, 2002).

4. **Anisotropia de superfície (ou de interface):** a energia associada à partícula magnética localizada na superfície da amostra difere daquela no volume do mesmo. Dessa forma, o campo efetivo de anisotropia é a soma dessas duas porções (PIRES, 2002).

O estudo das anisotropias é essencial, portanto, para avaliar os efeitos que cada uma exerce sobre a energia necessária para magnetização do material. O campo total de anisotropia é dada pela soma de todas elas e pode-se, de posse desta propriedade, avaliar a dificuldade em reverter a direção de magnetização.

2.2 Ferritas

As substâncias ferrimagnéticas são caracterizadas por uma interação de intercâmbio negativa e, por isso, seus spins tendem a se alinhar na mesma direção, porém em sentidos opostos e com intensidades diferentes, o que leva à uma magnetização diferente de zero. Uma classe de materiais que fazem parte dessas substâncias é a dos ferrites. Esses são óxidos ferrimagnéticos com estrutura semelhante ao $MgAl_2O_4$, spinel encontrado na natureza. São ditas ferritas, aquelas em que o Al^{3+} é substituído por Fe^{3+} , e o Mg^{2+} por um metal divalente M, resultando numa estrutura do tipo $MO.Fe_2O_3$ (REZENDE, 2004).

As ferritas englobam uma gama de substâncias e, portanto, uma enorme variedade de magnetizações diferentes, próprias para cada aplicação, basta substituir e /ou adicionar os íons metálicos de interesse, Fe, Ni, Mn, Co, Zn e entre outros. Ademais, são divididas em quatro subgrupos: espinélio, perovskita, magnetoplumbita e granadas. Dentre essas, o espinélio é de grande destaque, pois apresenta propriedades magnéticas, ópticas e elétricas, sendo que pode apresentar dois tipos de estrutura cristalina, a cúbica ou a hexagonal (CAMILO, 2006).

2.2.1 Propriedades cristalina e magnética das ferritas

A estrutura cúbica das ferritas faz parte do subgrupo espinélio e engloba materiais magneticamente moles, com exceção da ferrita de cobalto, objeto de estudo do capítulo 3. No espinélio, os íons de oxigênio formam a estrutura de rede cúbica de face centrada (CFC) e circundam os íons metálicos divalentes que ocupam dois sítios de simetrias diferentes como ilustrado na Figura 2.9. Existem dois sítios de ocupação importante. O sítio A tem simetria tetraédrica, isto é, os oxigênios que circundam o íon metálico ocupam os vértices de um tetraedro (REZENDE, 2004). Já o sítio B tem simetria octaédrica pelo mesmo

motivo. Ademais, cada célula unitária contém 8 moléculas de fórmula $[A][B]_2O_4$, portanto, há um total de 56 íons, sendo 8 sítios do tipo A e 16 do tipo B.

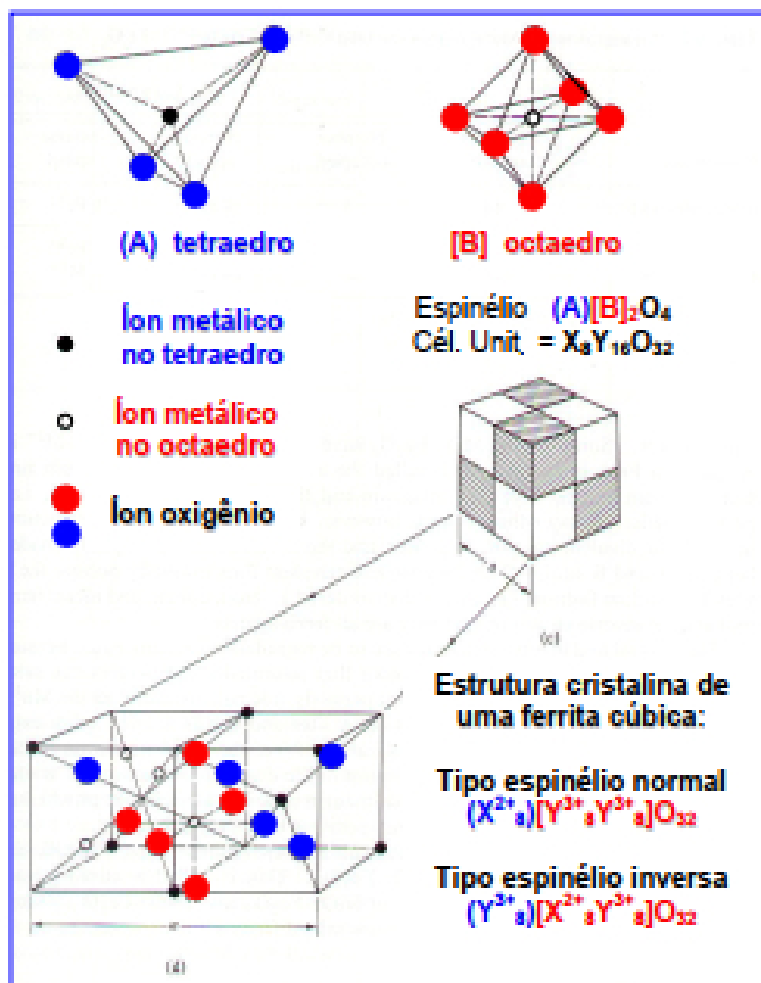


Figura 2.9 – Estrutura cristalina de uma célula unitária, cúbica de face centrada, do tipo espinélio.

Fonte: (CULLITY, 1972)

A ferrita pode se cristalizar como espinélio normal ou invertido. A existência de um grau de inversão (δ) está relacionado à eletronegatividade do oxigênio, o qual promove ligações de caráter iônico forte com os cátions divalentes e trivalentes. Avaliando a fórmula geral das ferritas, com uma distribuição de cátions do tipo $(A_\delta B_{1-\delta})_{tetra}(A_{1-\delta} B_{1+\delta})_{octa}$, para $\delta = 0$ o espinélio será normal, e para $\delta = 1$ o espinélio será inverso (CAMILO, 2006).

Destaca-se que para um material ferrimagnético, a ocupação dos sítios depende do tipo de cátions, do método de preparação das amostras e das condições de tratamento térmico, pois estas características determinam o grau de inversão e o momento magnético líquido apresentado pelo material (Tabela 3). Daí, surge a possibilidade de “ajuste” do momento magnético por meio da substituição do cátion de ferro na estrutura espinélio por um outro não-magnético de modo a enfraquecer a interação de supertroca entre os

cátions localizados nos interstícios. Há casos em que a ferrita contém dois íons divalentes diferentes, chama-se de estrutura de espinélio mista. Exemplo: (Ni,Zn)O.Fe₂O₄. (Figura 2.10)(JUNIOR, 2015).

Tabela 3 – Classificação das ferritas quanto ao tipo e parâmetro de inversão

Fórmula geral	Tipo	Sítio tetraédrico	Sítio octaédrico	Momento líquido μ_B /molécula
$MgO.Fe_2O_3$	quase inversa	$Mg_0^{2+} Fe_{4,5}^{3+} \uparrow$	$Mg_0^{2+} Fe_{5,5}^{3+} \uparrow$	1
$MnO.Fe_2O_3$	quase normal	$\uparrow Mn_{0,8 \times 5}^{2+} Fe_5^{3+} \uparrow$	$\downarrow Mg_{0,2 \times 5}^{2+} Fe_5^{3+} \downarrow$	3
$FeO.Fe_2O_3$	inversa	$\uparrow Fe_5^{3+}$	$\downarrow Fe_4^{2+} Fe_5^{3+} \downarrow$	4
$CoO.Fe_2O_3$	inversa	$\uparrow Fe_5^{3+}$	$\downarrow Co_3^{2+} Fe_5^{3+} \downarrow$	3
$NiO.Fe_2O_3$	inversa	$\uparrow Fe_5^{3+}$	$\downarrow Ni_2^{2+} Fe_5^{3+} \downarrow$	2
$ZnO.Fe_2O_3$	normal	Zn_0^{2+}	$\uparrow Fe_5^{3+} Fe_5^{3+} \downarrow$	0
$CuO.Fe_2O_3$	inversa	$\uparrow Fe_5^{3+}$	$\downarrow Cu_1^{2+} Fe_5^{3+} \downarrow$	1

Fonte: (CAMILO, 2006)

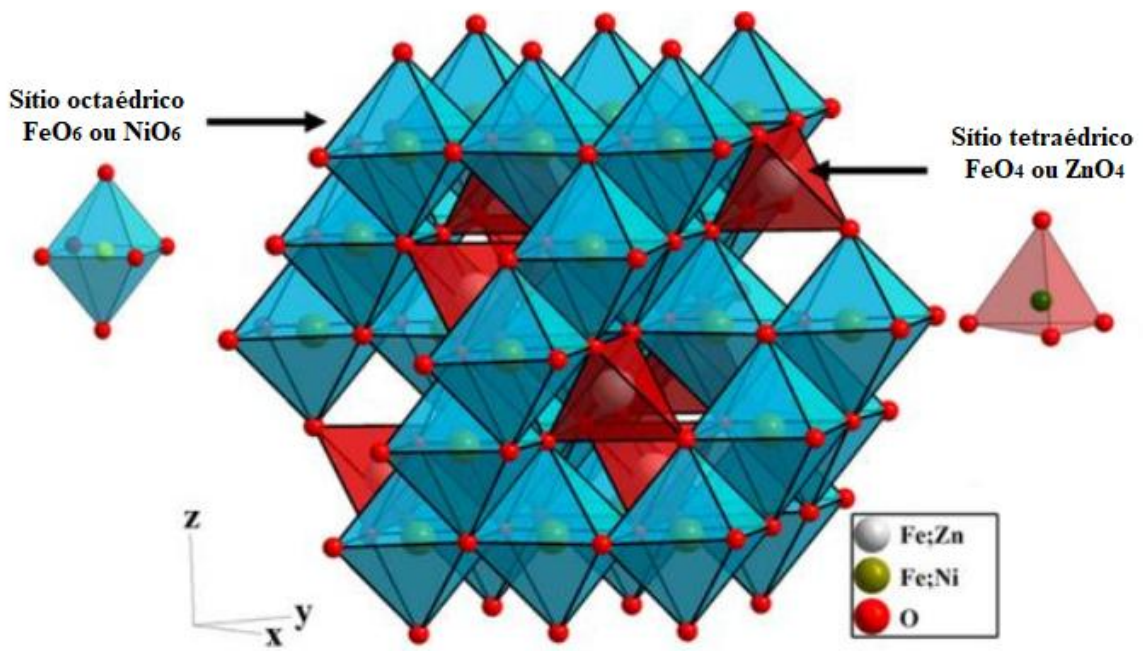


Figura 2.10 – Estrutura da ferrita de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, um espinélio misto. Neste material o ferro ocupa tanto posições octaédricas quanto tetraédricas

Fonte: Adaptado de (JUNIOR, 2015)

2.3 Principais aplicações das nanopartículas magnéticas

A síntese de nanopartículas magnéticas (NPM) experimenta um crescimento surpreendente nas últimas décadas, devido a sua ampla capacidade de aplicação tecnológica e na biomedicina. Vários estudos são feitos com o interesse de aperfeiçoar os possíveis métodos de síntese, pois há uma forte dependência entre as dimensões dos nanomateriais (NM) e as propriedades apresentadas pelos mesmos, as quais são ajustadas pelo tamanho (size-tunable). (LU; SALABAS; SCHUTH, 2007)

O destaque dado a essas NPM ($D_{cr} \leq 15$ nm para os materiais comuns) está no seu comportamento não usual, como efeitos quânticos de tamanho, elevadas relações área de superfície/ volume e de átomos que compõem a sua superfície e seu núcleo, tendo, assim, propriedades magnéticas bastante alteradas, tais como: fenômenos superparamagnéticos e tunelamento quântico de magnetização, uma vez que cada partícula pode ser considerada como um monodomínio magnético. (FRENKEL; DORFMAN, 1930). Mormente, a combinação de elementos magnéticos e não magnéticos aliados a diversos métodos de síntese abrem portas para inúmeras aplicações, dentre as quais serão abordadas somente algumas.

As aplicações biomédicas das NPM podem ser classificadas em dois tipos, interna (in vivo) e externa (in vitro) ao corpo. As aplicações in vivo podem ser separadas em terapêuticas, abrangendo a hipertermia e carreamento fármaco, e de diagnóstico médico, como a imagem por ressonância magnética (IRM). Enquanto as in vitro concentram-se em diagnósticos, como separação ou seleção e magnetorelaxometria (MRX) (TARTAJ et al., 2003). Cada uma dessas aplicações requerem características específicas da NPM.

Algumas exigências e restrições são impostas para o uso dessas nanopartículas. Considerando o superparamagnetismo, este comportamento deve ser usado preferencialmente em temperatura ambiente para que a remanência e coercividade tenham valores nulos quando expostas a um campo magnético externo; as partículas magnéticas devem ser estáveis em sistemas aquosos, com pH neutro e salinidade fisiológica; o tamanho precisa ser reduzido, não apenas para evitar processos de embolia capilar, mas também para conceder a estabilidade coloidal da suspensão, evitando assim a precipitação pela gravidade. (TARTAJ et al., 2003)

Além dessas restrições, cabe aqui abordar sobre alguns impecilhos como a biocompatibilidade e toxicidade dos materiais. Os óxidos de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$), já empregados há décadas na biomedicina (GUPTA; GUPTA, 2005), não possuem esses problemas, mas nanopartículas (NP) metálicas, altamente magnéticas, como o cobalto e o níquel, possuem superfícies altamente tóxicas e reativas, podendo ser oxidadas facilmente quando expostas ao oxigênio do ar (TARTAJ et al., 2003). Somado a isso, apresentam poucos grupos funcionais para a conjugação com a superfície da NP com a função de promover uma estabilização estérica. Por isso, para utilização desses tipos de materiais é preciso investigar as estratégias de proteção e estabilização química da sua

superfície, seja por meio de um estabilização estérica ou eletrostática (SOUZA, 2011).

Em suma, visualiza-se uma série de fatores a serem observados para o uso de uma NPM nesta área médica. Cada aplicação possui suas restrições, sendo as da *in vivo* mais severas do que as *in vitro*. Faz-se, portanto, uma melhor escolha dos elementos ideais para compor os materiais nanoestruturados, métodos de síntese e estratégias de proteção e estabilização química antes ou após a síntese de modo a ajustar as propriedades físicas e químicas à aplicação desejada.

2.3.1 Hipertermia magnética

A hipertermia magnética é um procedimento terapêutico de combate às células malignas do corpo humano por meio do aumento da temperatura na região de interesse promovido pelas partículas magnéticas. Essas são pequenos ímãs disfarçados para enganar o sistema imunológico, e basicamente são controladas pela aplicação de um campo magnético oscilante externo ao organismo. A partir dessa aplicação há a dissipação de energia em forma de calor (41-42 °C) devido as tentativas de reorientação do momento magnético do material (TARTAJ *et al.*, 2003).

Atualmente, sabe-se que o uso de NPs superparamagnéticas são mais efêtuvas, então o seu uso é preferido tanto em hipertermia quanto em carreamento fármaco e imagem por ressonância magnética. O superparamagnetismo permite um alinhamento magnético instantâneo da NP quando da aplicação de um campo magnético externo, o qual é bem menor que no caso de uma ferromagnética. Ademais, diferentemente dessa última, não há direções preferenciais de magnetização, impedindo a aglomeração devido à interações de acoplamento magnético (SOUZA, 2011).

2.3.2 Imagem por ressonância magnética

Utilizando a ressonância magnética nuclear é possível produzir imagens por ressonância magnética (IMR). Os magneto-fármacos, também conhecidos como teranósticos, devem ser administrados ao paciente e auxiliam no diagnóstico, bem como na terapia para realizar o imageamento molecular. São capazes de mostrar o contraste de imagem entre o tecido normal e o afetado e uma possível disfunção do órgão ou escoamento sanguíneo. (MCCARTHY, 2009)

O IMR baseia-se na interação de um forte campo magnético com os núcleos dos átomos de hidrogênio do corpo humano. Ou melhor, os spins desses átomos interagem com o campo magnético do equipamento, de modo que eles se alinham ao campo. A partir disso, é enviado ao corpo um pulso de radiofrequência (RF), excitando os spins dos núcleos dos átomos de hidrogênio. Quando os spins voltam ao seu estado original, emitem uma radiofrequência. Esse sinal é coletado e transformado em imagem ou em informação pelo

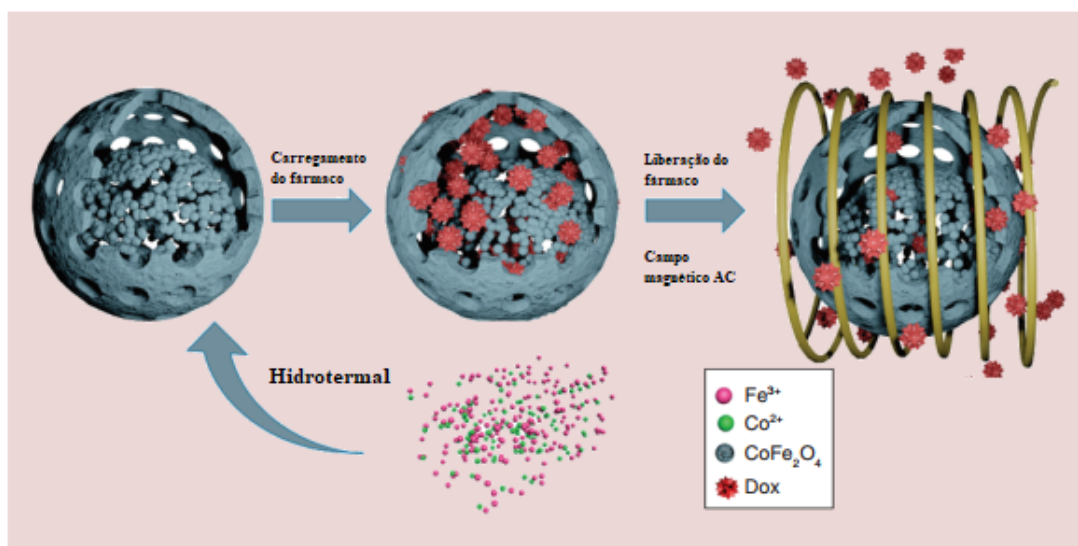
equipamento de IMR. O fenômeno é conhecido como ressonância magnética, pois os spins devem entrar em ressonância com a RF emitida pelo equipamento. (HUETTEL; SONG; MCCARTHY, 2009)

Pode-se dizer que o uso de NPMs ainda está em período de testes clínicos e que um melhor entendimento do seu desempenho como agente de contraste na aplicação de sondas se faz necessário. Fatores como a densidade do próton e o tempo de relaxação magnética (advindo do desequilíbrio na densidade dos prótons) e, portanto, propriedades como a relaxividade, susceptibilidade magnética e energia de anisotropia das NPs são intrinsecamente importantes para entender a fundo o seu desempenho.

Por fim, destaca-se que para usar novos agentes de contraste, além daqueles com NP superparamagnéticas de óxido de ferro, deve-se atentar para a forma como serão eliminados por completo do organismo. Assim, o controle do trânsito desses agentes aliado a biocompatibilidade implicam em processos clinicamente saudáveis.

2.3.3 Carreamento fármaco

De forma similar à hipertermia magnética, o carreamento fármaco, mais conhecido como “drug delivery”, trata da liberação controlada de fármacos numa região específica do corpo pela veiculação de NPM. Essas englobam a substância combatadora de interesse e, devido à aplicação do campo magnético externo, além de serem instruídas ao corpo alvo, desenglobam o remédio na dosagem necessária como ilustrado na Figura 2.11.



*Dox: Doxorubicin

Figura 2.11 – Ilustração esquemática do carregamento e comportamento de liberação do fármaco de um sistema magneticamente responsivo.

Fonte: Adaptado de (CAI et al., 2015)

O processo se baseia em competição de forças entre a força gerada pelo magnetismo e pelo escoamento do sangue. Quando a força magnética ultrapassa a taxa de escoamento do sangue, as NPM conseguem se fixar no alvo e até mesmo internalizar-se nas células do tecido endotelial. Portanto, exige aplicações importantes da ciência de colóides ([TARTAJ et al., 2003](#)).

Além do tamanho e carga, a composição da superfície química da partícula magnética é particularmente importante, já que afeta a circulação sanguínea e a compatibilidade biológica entre essa e o corpo. Diversas camadas de proteção estão sendo estudadas atualmente, sejam elas com materiais poliméricos, inorgânicos, surfactantes ou biológicos. Assim, muitas vezes agregam outras funções adicionais como a de biosseleção e de interagentes em sistemas auto-organizados advindas desse recobrimento ([GUPTA; GUPTA, 2005](#)).

Entre as vantagens desse processo, pode-se citar:

- Maior eficácia terapêutica, com liberação progressiva e controlada do fármaco, a partir da degradação da matriz;
- Diminuição significativa da toxicidade e maior tempo de permanência na circulação;
- Natureza e composição variadas dos veículos e, ao contrário do que se poderia esperar, não há predomínio de mecanismos de instabilidade e decomposição do fármaco (bio-inativação prematura);
- Administração segura (sem reações inflamatórias locais) e conveniente (menor número de doses);
- Direcionamento a alvos específicos, sem imobilização significativa das espécies bioativas;
- Tanto substâncias hidrofílicas quanto lipofílicas podem ser incorporadas ([CAMILO, 2006](#)).

2.3.4 Ferrofluidos

O ferrofluido, também chamado de fluido magnético, é composto por NPM suspensas em um líquido carregador específico. Foi primeiramente idealizado pela agência espacial americana com o intuito de controlar combustíveis na ausência de gravidade. Dessa forma, o líquido poderia ser direcionado por meio da aplicação de um campo magnético externo ([FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014](#)).

A sedimentação e consequente aglomeração das nanopartículas são evitadas por meio da agitação térmica das mesmas. Somado a isso, as forças de repulsão eletrostáticas ou químicas, a depender do composto, realiza a separação entre elas. Entretanto, com

a aplicação do campo externo pode haver uma instabilidade da suspensão e redução do desempenho (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014).

Entre as aplicações que chamam bastante atenção estão a contenção de derrames de óleo no mar com barreiras magnéticas, selagem de vazamentos de rachaduras em tanques contendo materiais perigosos, separação de materiais, posicionamento de órgãos para procedimentos cirúrgicos, melhoramento do sistema de amortecimento em automóveis, de armazenamento de dados e etc (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014).

2.3.5 Separação e seleção magnética

A técnica de separação magnética é uma das mais documentadas e mais úteis para aplicação das partículas magnéticas. Envolve o uso de um adsorvente magnético, o qual é colocado dentro da suspensão para separação de elementos específicos como na Figura 2.12, fazendo uso de um sensor magnético apropriado. No que tange a este procedimento, existe vantagem no uso de NP superparamagnéticas ao invés de micropartículas magnéticas, pois são mais estáveis quanto à sedimentação, mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo (TARTAJ et al., 2003).

Em biomedicina, esta técnica pode ser usada para separar elementos biológicos específicos de uma substância, como num caso que requer a avaliação de uma entidade biológica fora do seu ambiente nativo. Ademais, atrelada à funcionalização da superfície nas NPMs, permite que essas se liguem aos elementos biológicos de interesse (Figura 2.12). Por exemplo, diferentes estudos demonstram a efetiva ligação entre partículas magnéticas cobertas com agentes imunológicos (glóbulos vermelhos), células cancerígenas pulmonares e urológicas, bactérias e complexos de Golgi. Além disso, separações magnéticas efetivas foram demonstradas selecionando células tumorais raras do sangue, células presentes em concentrações extremamente baixas e células-tronco (CD34+), repercutindo, então, em novas possibilidades para o seu transplante e manipulações genéticas do sistema hematopoiético (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014).

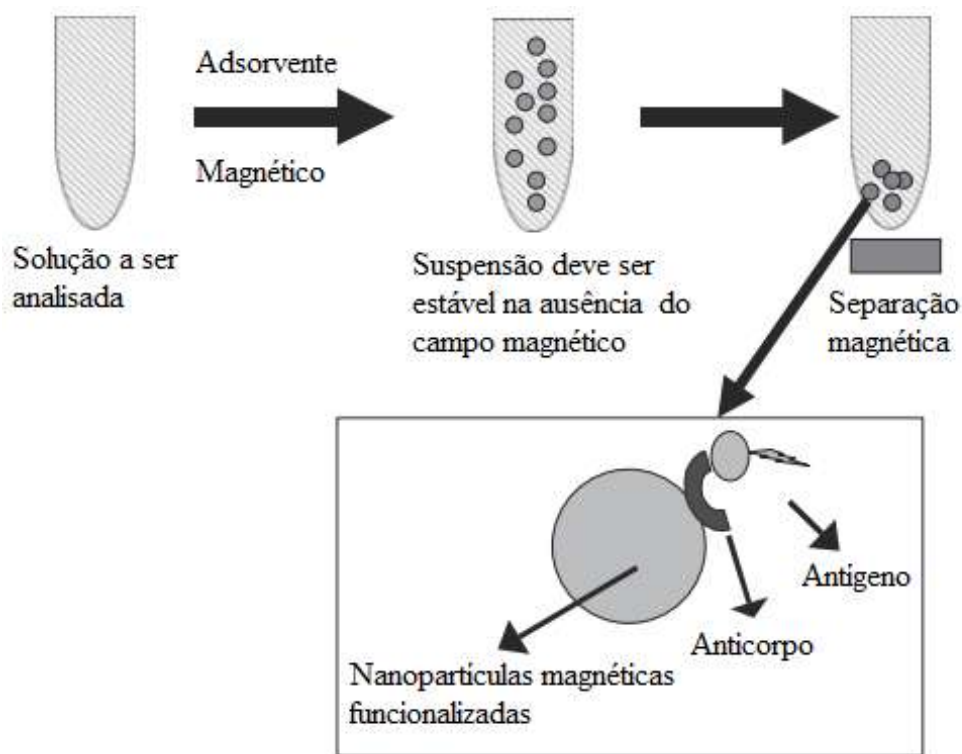


Figura 2.12 – Representação esquemática da separação de substâncias assistida magneticamente. Neste caso particular a nanoesfera magnética ao qual um anticorpo foi ancorado é dispersada em um meio líquido contendo o antígeno (substância a ser analisada)

Fonte: Adaptado de (TARTAJ et al., 2003)

2.3.6 Armazenamento de dados

Uma das aplicações e estudos mais significativos das NPMs na tecnologia de informação concerne à gravação de dados. O interesse por dispositivos cada vez menores e mais avançados, levou ao desenvolvimento desenfreado da densidade de bits, alcançando uma capacidade da ordem de 100 mil vezes ao de 50 anos atrás (Figura 2.13). Atualmente, já existem discos com densidade de bits de até $19 \text{ Gbits}/m^2$ (LANTZ, 2015) que fazem uso da ferrita de bário. Isso foi possível por meio do desenvolvimento e uso de materiais magneticamente ativos, os quais são capazes de mudar sua resistividade elétrica na presença de campos magnéticos (magnetoresistência) e, por consequência, da tecnologia de ponta conhecida como eletônica de spin ou spintrônica (CAMILO, 2006).

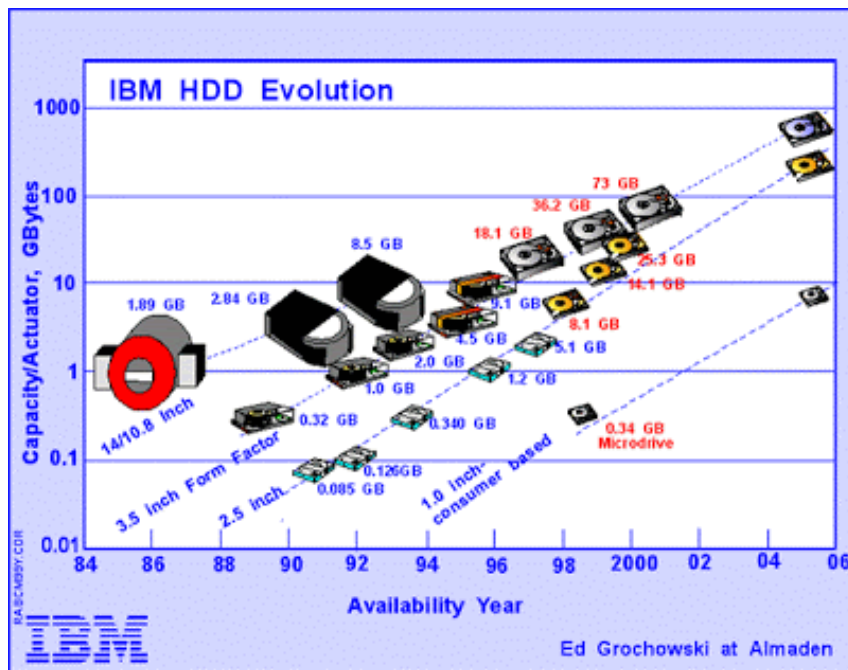


Figura 2.13 – Diagrama da IBM ilustrando a evolução da capacidade de armazenamento de dados e redução física do tamanho dos discos rígidos ao longo do tempo.

Fonte: <http://pctroubleshootingandmaintenance.blogspot.com/2008/11/evolution-of-hard-disk.html>

O estudo dos materiais ativos levou à descoberta de uma propriedade essencial para o desempenho das gravações, a magnetoresistência gigante (MRG), que é muito maior do que a magnetoresistência de materiais convencionais. Esse fenômeno de tamanha importância rendeu o prêmio Nobel de Física em 2007 para A. Fert e P. Grünberg e permitiu a criação de diversas novas tecnologias. Em poucas palavras, eles descobriram que camadas de filmes finos compostos de camadas de materiais magnéticos alternados com os não magnéticos, tinham suas propriedades elétricas e magnéticas alteradas. De modo que seria possível controlar uma outra propriedade, ou seja, não somente a carga, como acontecia nos componentes eletrônicos até então, mas também o spin dos elétrons (UFC,).

Assim, o emprego de nanofilmes magnéticos abre portas para o controle dos momentos magnéticos por meio da aplicação de um campo magnético externo e o dito acoplamento antiferromagnético, em que os spins se alinham antiparalelamente nas camadas mesmo sem a aplicação de um campo magnético externo (UFC,). Na Figura 2.14 visualiza-se, por exemplo, multicamadas metálicas compostas por materiais magnéticos separados por uma camada não magnética, como as válvulas de spin, tendo as magnetizações das camadas ferromagnéticas acopladas. É disso que surge a MRG, pois a passagem das cargas elétricas é facilitada (menor resistência elétrica), levando a maiores correntes para uma mesma tensão de aplicação e, portanto, maiores velocidades no processo de leitura e gravação de dados, o que significa um menor gasto de energia (SAVIGNANO, 2014).

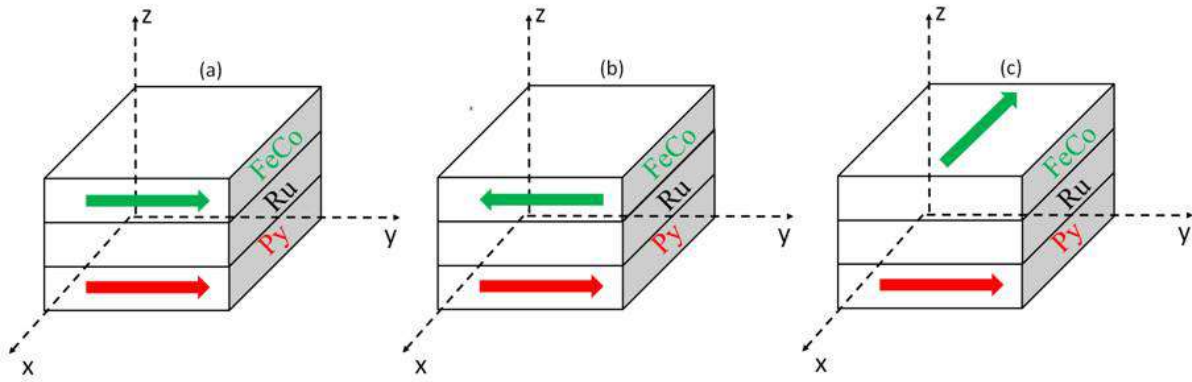


Figura 2.14 – Camadas ferromagnéticas "sandwichando" uma camada não magnética de rutênio. As setas vermelhas e verdes representam a direção e o sentido da magnetização das camadas compostas por Py e FeCo, respectivamente. (a) Magnetizações paralelas e com mesmo sentido; (b) Magnetizações paralelas com sentidos opostos; (c) Magnetizações perpendiculares entre si.

Fonte: (SAVIGNANO, 2014)

A exploração do grau de liberdade do spin do elétron em adição à sua carga, levou ao surgimento de um novo campo de pesquisa, denominado spintrônica. Este campo está sendo bastante estudado por pesquisadores para extrair ao máximo as potenciais propriedades resultantes de uma combinação de nanomateriais em dispositivos eletrônicos aliadas às técnicas de síntese dos filmes que fornecem uma boa composição química, espessura e morfologia estrutural bem determinada (SAVIGNANO, 2014).

3 Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4)

A ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , objeto central de estudo deste trabalho, é uma cerâmica magnética, ou melhor, um material ferrítico, composto por óxidos contendo íons de ferro como seu principal constituinte. Apesar da magnetização espontânea de ferritas com comportamento ferrimagnético ser menor que a metade em relação aos materiais ferromagnéticos, possuem inúmeras vantagens em aplicações de alta frequência, são mais resistentes ao calor e à corrosão. Além de terem um custo reduzido, chamam muito a atenção por combinarem várias propriedades físicas importantes ([SHARIFIANJAZI et al., 2020](#)) ([ANDRADE, 2012](#)).

Os ferrimagnéticos, somados àqueles com comportamento ferromagnético, ferroelétrico e ferroelástico, apresentam uma transição reversível entre o estado ferrítico e o não ferrítico, formando uma histerese que é controlada por meio de campo magnético, elétrico ou stress mecânico a depender do tipo de material. É um dos interesses da comunidade científica está na capacidade desses materiais de se combinar com um ou mais materiais ferríticos com comportamento diferente ao seu para formar os chamados materiais multiferroicos, conhecidos como magnetoelétricos, magneto-elásticos e elasto-elétricos ([ANDRADE, 2012](#)).

Dentre outras ferritas, a de cobalto se destaca por suas propriedades magnéticas diferenciadas, tais como a magneto-resistência e magneto-óptica, que abrem portas principalmente para aplicação em campos da biomedicina, atuando como: transportadores de fármacos, em tratamento de tumores via hipertermia, como agentes de contraste para imagem de ressonância magnética, em separação e seleção biomolecular magnética e entre outras. Ademais, suas nanopartículas configuram-se como uma ótima candidata para gravação de alta densidade ([SHARIFIANJAZI et al., 2020](#)).

3.1 Estrutura cristalina

A CoFe_2O_4 é um óxido misto e pertence à classe dos espinélios. A caracterização de sua estrutura cristalina é relativamente complexa, já que ela tende a formar uma estrutura de espinélio misto, com um arranjo cúbico de cátions metálicos di e trivalente ocupando interstícios (sítios) tetraédricos e octaédricos, randomicamente. Apesar de geralmente não se cristalizar como espinélio normal e nem como espinélio invertido, possui

uma tendência predominantemente inversa com uma distribuição de cátions do tipo $(A_{\delta}B_{1-\delta})_{\text{tetra}}(A_{1-\delta}B_{1+\delta})_{\text{octa}}$ e diâmetro crítico de monodomínio (Dc) da ordem de 700 Å (70 nm) em temperatura ambiente (ANDRADE, 2012)

Na estrutura cristalina da ferrita de cobalto, devido à geometria dos orbitais envolvidos, a maior interação de intercâmbio ocorre entre spins de átomos localizados em sítios octaédricos e tetraédricos vizinhos. Os íons Fe^{3+} ocupam metade dos sítios octaédricos e a outra metade, os sítios tetraédricos, de modo que os momentos magnéticos resultantes devido ao ferro é nulo. Portanto, a propriedade ferrimagnética é devido aos elétrons com spins desemparelhados dos íons de Co^{2+} que ocupam os sítios octaédricos (CAMILO, 2006). A Figura 3.1 mostra a participação do momento magnético gerado pelo Co^{2+} e o cancelamento dos momentos gerados pelos íons de Fe .

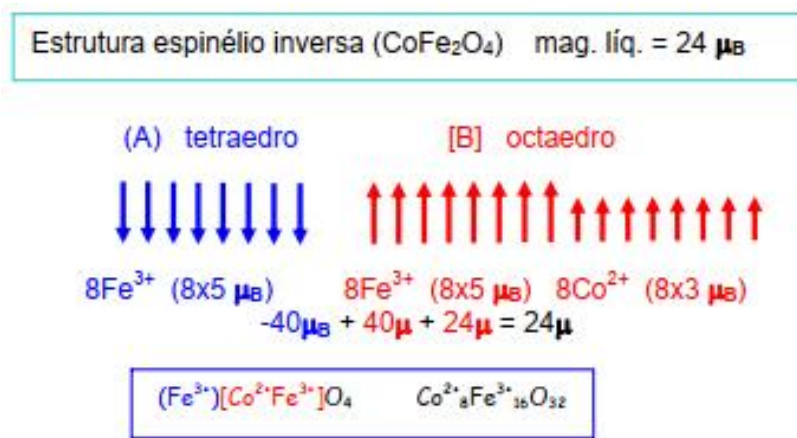


Figura 3.1 – Esquema da distribuição dos momentos magnéticos da $CoFe_2O_4$.

Fonte: (CAMILO, 2006)

É importante frisar que a razão de ocupação dos sítios $Fe_{(sítioA)}/Fe_{(sítioB)}$, depende dos procedimentos de preparação das amostras. Pesquisas indicam um valor de 0,61 e 0,87 encontrados para amostras resfriadas de forma lenta e rápida, respectivamente, considerando composições químicas iguais. E essa ocupação dos cátions é fundamental, pois, ressaltando o que foi dito anteriormente, o ferrimagnetismo ocorre porque o antiferromagnetismo da interação de intercâmbio J_{AB} é muito maior do que J_{BB} . A interação de intercâmbio entre os íons metálicos e os íons de oxigênio será a melhor para um ângulo de 180° e para uma distância inter-atômica menor possível (CAMILO, 2006).

3.2 Propriedades

A CoFe_2O_4 apresenta propriedades físicas e mecânicas que permitem seu destaque e seu uso em aplicações citadas no capítulo 2. A tabela 4 contém os valores de algumas propriedades físicas interessantes desse material.

Tabela 4 – Propriedades físicas atraentes da CoFe_2O_4 e suas intensidades

Propriedade física	Intensidade
Temperatura de Curie	520 °C
Coercividade	4,3 kOe *
Saturação Magnética	80 emu/g
Constante Anisotrópica	$2,65 \times 10^6 - 5,1 \times 10^6 \text{ erg cm}^{-3}$
Magnetostricção	-225×10^{-6}

*À temperatura ambiente e para um tamanho de domínio único de 40nm

Fonte: Adaptado de (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2012)

Além dessas propriedades apresentadas, possui excelente estabilidade química, dureza mecânica, resistência ao desgaste, facilidade de síntese e isolamento elétrico. A Figura 3.2 mostra as propriedades, métodos de síntese e aplicações da ferrita de cobalto em forma de diagrama para uma visualização geral de pontos de estudo deste trabalho (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2012).

A anisotropia magneto-cristalina é uma propriedade que é analisada profundamente para estudar o superparamagnetismo. Como abordado na seção 2.1.7 de maneira breve, ela se origina do acoplamento spin-órbita (L-S) na rede cristalina, sendo assim é proporcional ao operador momento orbital (L) e ao operador de spin total (S). Neste caso, onde faz-se presente uma estrutura de espinélio cúbica, a maior diferença na força de acoplamento L-S entre os cátions determina a magnitude relativa da anisotropia magnética. Dentre as ferritas do tipo espinélio, a ferrita de cobalto possui o maior valor de acoplamento magnético L-S e constante anisotrópica (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2012).

A magnetostricção é uma propriedade inerente às estruturas espinélio e diz respeito à capacidade do material de se deformar na presença de um campo magnético externo. Se ela assumir um valor positivo, significa que, na presença do campo magnético externo, o material se expande; enquanto um valor negativo indica a contração do mesmo nesta mesma condição (ANDRADE, 2012).

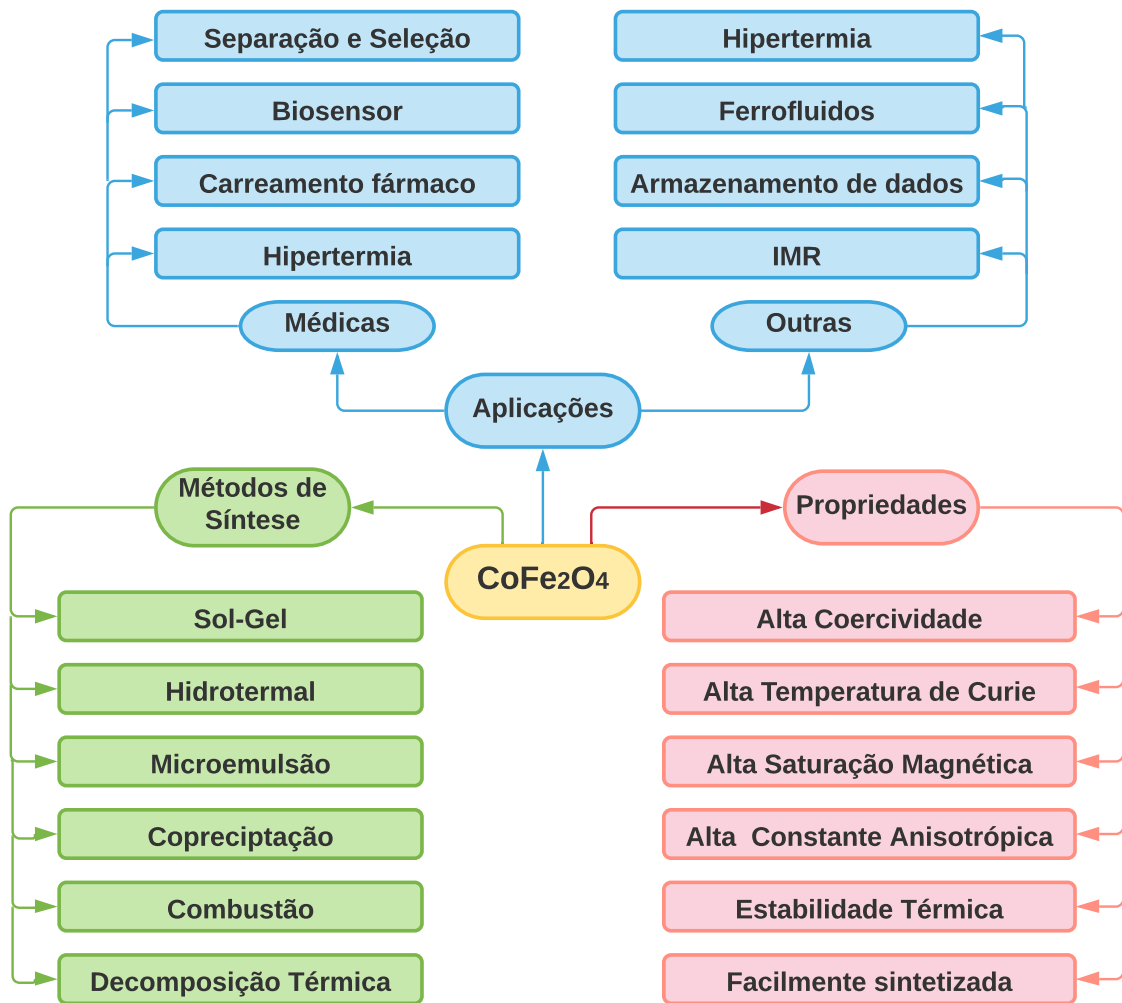


Figura 3.2 – Propriedades, métodos de síntese e aplicações da CoFe_2O_4

Fonte: (SHARIFIANJAZI et al., 2020)

No caso da ferrita de cobalto, observa-se uma alta magnetostricção negativa, em outras palavras, possui magnetização inversamente proporcional à diminuição do comprimento do cristal ou quando sob força compressiva. Mormente, pode ser utilizada como componente magnético em compósitos magnetoelétricos (ANDRADE, 2012).

Ademais, materiais magnetostrictivos experimentam também o efeito inverso, ou seja, ante uma deformação do material, se induz um campo magnético, fenômeno esse conhecido como Efeito Villari. Já o Efeito Wiedemman acarreta uma torção no material quando da aplicação de um campo magnético helicoidal, podendo ocorrer também o inverso, conhecido como Efeito Mateucci (CULLITY, 1972).

A coercividade também é bastante alta em relação à outras ferritas e, por isso é chamada de magneticamente dura, ou seja, são difíceis de desmagnetizar, podendo ser potencialmente usadas em gravação de dados.

3.3 Métodos de síntese

O método como será sintetizada a amostra é fundamental para determinação de aspectos essenciais como a distribuição dos cátions, tamanho da partícula, distribuições de tamanho e, conseqüentemente, de propriedades magnéticas e de aplicações da ferrita de cobalto, principalmente, na área médica (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2012). Assim, diversas pesquisas são feitas para estudar a eficiência das rotas de síntese para controle de forma, obtenção de alta estabilidade, NPM monodispersas e entre outras características. Compara-se um método, então, com outros para melhor aproveitamento das propriedades do material para cada tipo de aplicação.

Existem várias técnicas de preparação das NPMs que resultam em alta qualidade dessas, entre elas, as mais populares são a co-precipitação, decomposição e/ou redução térmica, microemulsão por micela, hidrotermal, técnicas de pirólise a laser e, por fim, porém não menos importante, o processo sol gel, para o qual se dará maior enfoque neste trabalho.

3.3.1 Método Sol-gel

O método sol-gel vem ganhando destaque e reconhecimento por suas inúmeras vantagens. Entre as suas vantagens encontram-se a boa homogeneidade em pequenas escalas, processamento à baixa temperatura, fácil controle da espessura, sendo adequada para produção de filmes finos, além de nanopartículas, e custo relativamente baixo. Entretanto, há grande contração do material durante o processo de secagem e densificação, os quais necessitam de bastante tempo para serem concluídos a depender dos materiais e da temperatura (ANDRADE, 2012).

Trata-se de um processo químico úmido utilizado para sintetizar suspensões coloidais de materiais inorgânicos ou híbridos e segue as etapas indicadas na Figura 3.3. Um sol (solução) dos precursores, que são os compostos iniciadores que consistem de metal ou um elemento metalóide com ligações à sais inorgânicos ou compostos orgânicos dissolvidos em solventes ou em meios aquosos, passam por reações de condensação ou polimerização e hidrólise para formação do gel (SHARIFIANJAZI et al., 2020).

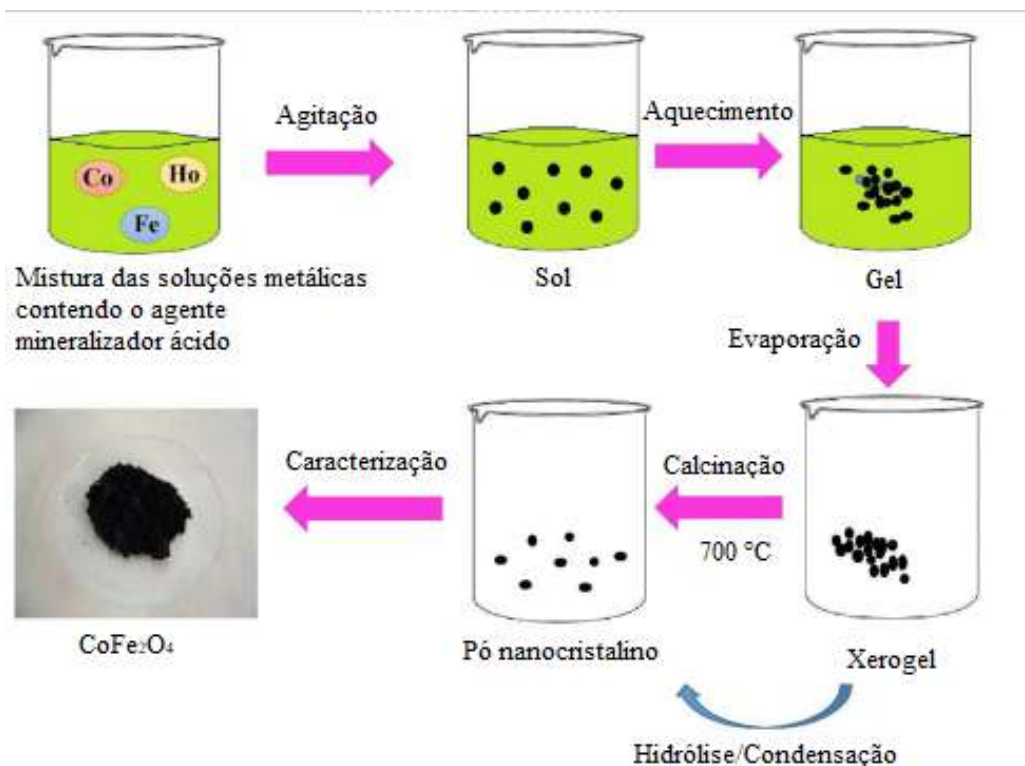


Figura 3.3 – Ilustração do método sol-gel para síntese da CoFe₂O₄.

Fonte: Adaptado de (SHARIFIANJAZI et al., 2020)

A transição sol-gel também é conhecida como “gelations” e começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até formarem uma rede ao longo do sol. A Figura 3.4 ilustra esse processo de (a) até (f). Em (a) o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (sol), que resultam da polimerização do monômero. Em seguida, ocorre a formação de cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de microgel onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão, e portanto, não decantam (c). Logo, o sistema passa a ter um comportamento elástico, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir desse ponto, as regiões estruturadas crescem conjuntamente (e) até que o volume inteiro do sistema constitui-se numa rede (f) (MORAIS, 2002).

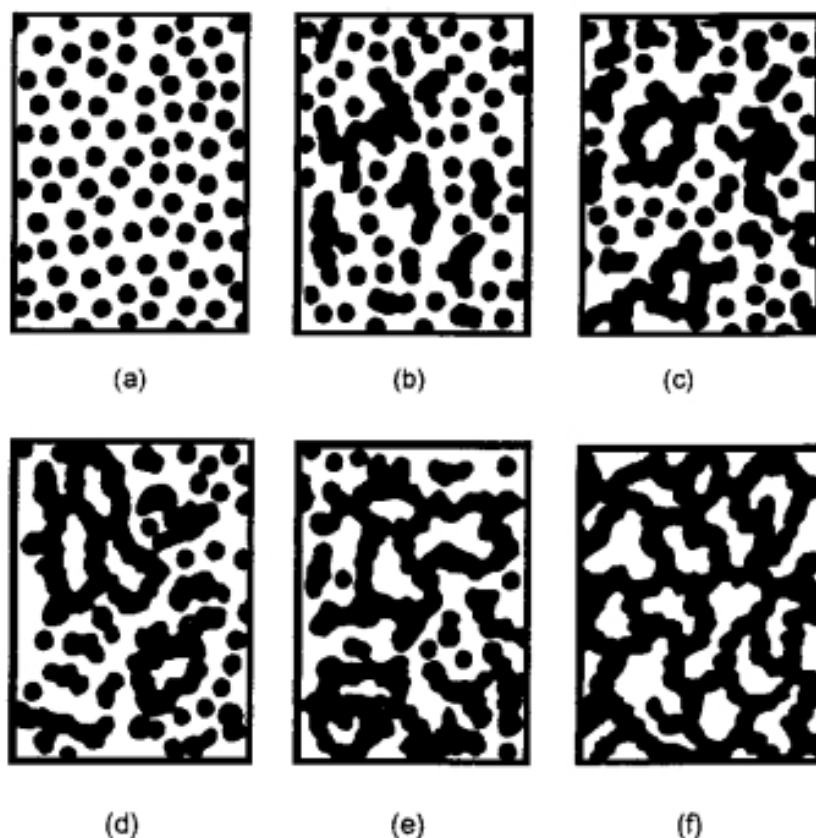


Figura 3.4 – Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo sol-gel. Em (a) o sistema é formado primeiramente por partículas coloidais dispersas (sol). A ligação destas partículas formam pequenas cadeias ramificadas e regiões de microgel (b). Tais regiões possuem aproximadamente a mesma densidade de dispersão e portanto não decantam (c). Passa a ocorrer um comportamento elástico quando começa o crescimento das cadeias até ser atingido o ponto de gel (d). Em seguida as regiões estruturadas crescem e atinge um ponto em que a rede ocupa todo o volume (e-f).

Fonte: (MORAIS, 2002)

Em seguida, com a secagem por evaporação normal à temperatura e pressão ambientes da suspensão coloidal, o gel reduz seu volume em cerca de 5 a 10 vezes o seu volume original devido à pressão formando o chamado xerogel (ANDRADE, 2012). Sendo que, se a secagem ocorrer acima de uma pressão crítica e uma temperatura crítica, forma-se o aerogel. Vale ressaltar que o tamanho dos “clusters” são tão pequenos, da ordem de 1 a 1000 nm, que forças gravitacionais são desprezíveis e interações são dominadas por forças de curto intervalo, tais como atrações de Van der Waals e cargas superficiais (MORAIS, 2002).

A constituição e textura final do gel, pequenas partículas sólidas ou “cluster” em um líquido (ou orgânico ou solvente aquoso), depende do tipo de catalisador empregado.

No caso de uma base, a textura tende a ser mais granular e resulta em menor quantidade de materiais orgânicos. Os íons OH^- levam à formação de nanopartículas esféricas homogêneas, já que a hidrólise ocorre a uma taxa muito mais alta que a condensação. Já no caso de um ácido, a textura é mais fina e densa. Os íons H^+ direcionam a síntese para um produto polimérico com ligações cruzadas, visto que a hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente (MORAIS, 2002).

Visto isso, como essas reações ocorrem simultaneamente e a cinética resultante depende de dois parâmetros, temperatura e pH, ambos devem ser controlados e monitorados com sabedoria, já que o pH e a força iônica determinam a energia de repulsão entre os átomos, ou seja, a estabilidade das suspensões coloidais (MORAIS, 2002).

3.4 Caracterização das nanopartículas magnéticas

As técnicas abordadas nesta seção foram escolhidas para analisar as características microestruturais e as propriedades magnéticas da ferrita de cobalto. A análise microestrutural é de suma importância, pois permite entender as correlações entre microestrutura, defeitos e propriedades, bem como prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas. Para tanto, é essencial ao estudante entender os princípios básicos de cada técnica para futuras interpretações dos parâmetros gerados pelos mesmos.

3.4.1 Difração de Raio X

A difratometria de raio X é uma técnica de caracterização indicada para determinar as fases cristalinas, a cristalinidade e a presença ou ausência de subprodutos na amostra (SPEAKMAN,). Configura-se então, como um das primeiras técnicas utilizadas após a síntese da amostra, já que uma análise das fases cristalinas permite averiguar a obtenção do material desejado.

A DRX ocorre segundo a lei de Bragg,

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

onde:

n = Ordem de difração;

θ = Orientação do plano em relação ao feixe;

λ = Comprimento de onda do feixe de raios X incidente;

d = distância entre os planos cristalinos;

Como ilustra a Figura 3.5, o feixe de raio X incide sobre um conjunto de planos cristalinos e os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno

da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimento de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário, haverá superposição destrutiva e não se observará qualquer sinal de raios X. Isso é possível, porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (AMOREIRA; JESUS, 2006).

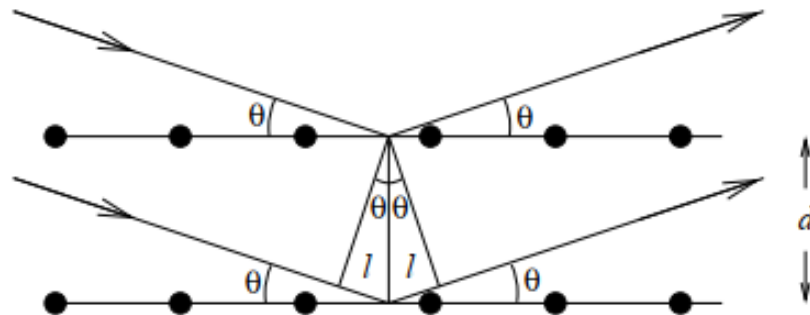


Figura 3.5 – Reflexão de Bragg.

Fonte: (AMOREIRA; JESUS, 2006)

Entre suas vantagens estão a possibilidade de análise de materiais compostos de diferentes fases, possui alta confiabilidade, rapidez e é não destrutiva. É possível, por exemplo, analisar filmes finos sem nenhum tipo de preparo especial, como no caso de amostras que precisam ser moídas e refinadas para o devido posicionamento nas lâminas (SPEAKMAN,).

Atenta-se à necessidade de certos cuidados na preparação das amostras, pois esses são considerados as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil do pico. Assim, deve-se pulverizar a amostra de forma eficiente e fixá-la por prensagem no porta-amostras seguindo as orientações corretas (SPEAKMAN,).

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, analisa, na escala micro e submicro-métrica, a morfologia e topografia das superfícies sólidas, composição e cristalografia. Ou seja, avalia-se os contornos de grão, a presença de trincas, o tamanho das partículas, a porosidade, a presença de impurezas e entre outras. Dependendo do material pode alcançar aumentos de até 900 000 vezes, mas a análise de materiais normalmente requerem um aumento da ordem de 10.000 vezes (MALISKA, 2010).

A área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série

de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações, quando captadas corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra. Destes elétrons, os secundários são aqueles que fornecem a imagem da topografia da superfície da amostra, enquanto os retroespalhados fornecem a imagem característica de variação da composição. (MALISKA, 2010)

O MEV apresenta algumas vantagens em relação à microscopia ótica, no que tange à sua alta resolução, da ordem de 1 a 5nm, enquanto o ótico fica em apenas 0,5 μm . Já em relação à microscopia eletrônica de transmissão, a preparação das suas amostras é mais simples e fácil. Um dos aspectos mais importantes dessa técnica consiste na elevada profundidade de foco captando imagens com aparência tridimensional, e na possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química (MALISKA, 2010).

3.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais não destrutiva. Além dessa vantagem, não requisita um preparo específico da amostra, podendo ser analisada na forma sólida, líquida ou gasosa e é um método bastante rápido e de extrema precisão. Pode também detectar possíveis defeitos da amostra produzida e indicar a intensidade, ou melhor, a quantidade de defeitos desta, o que outros métodos de microscopia, como o MEV e a microscopia de força atômica (MFA), não realizam (RODRIGUES, 2012).

Nesta espectroscopia, a radiação emitida passa por um meio transparente e as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções. Desse espalhamento, a parte da radiação que é espalhada inelasticamente apresenta um comprimento de onda diferente daquele do feixe incidente. Esses deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura química da molécula responsável pelo espalhamento e estão na região do infravermelho médio (JACINTHO, 2007). Dessa forma, a partir do estudo dos comprimentos de onda gerados, analisa-se as alterações vibracionais quantizadas que estão associadas com a absorção no infravermelho.

Vale ressaltar que o efeito Raman está ligado ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, enquanto a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) ocorre por meio da variação do momento de dipolo com a vibração da molécula (RODRIGUES, 2012).

3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, é muitas vezes utilizada quando a obtenção de informações específicas em amostras de natureza desconhecida é extremamente difícil. A partir das vibrações dos átomos em valores de frequência

característicos dos grupos funcionais permite-se a confirmação dos compostos presentes na amostra (RODRIGUES, 2012).

A FTIR é uma técnica versátil, rápida, simples, possui caráter não destrutivo e é extensivamente utilizada em análises de sólidos amorfos, líquidos e gases, além das estruturas cristalinas. Assim como a espectroscopia RMN, é baseada em processos de interação entre radiação e matéria, ou melhor, ambas são governadas pelas massas dos átomos constituintes e as constantes de força entre eles: os modos vibracionais. Entretanto, a FTIR tem seus fundamentos baseados em efeitos de absorção da radiação (RODRIGUES, 2012).

Desse modo, existe uma relação de complementaridade entre esses dois tipos de espectroscopia. Mais especificamente, como a intensidade da radiação espalhada depende da configuração geométrica de espalhamento, alguns modos vibracionais são inacessíveis por RMN. É o que ocorre, por exemplo, em modos vibracionais centrossimétricos onde a componente do campo elétrico oscilante gerado pelo deslocamento atômico em uma dada direção espacial é cancelada pela componente associada à oscilação antiparalela do átomo vizinho. Isso, por sua vez, não restringe a absorção de radiação com a mesma frequência, sendo possível captar o modo vibracional (RODRIGUES, 2012).

Em contrapartida, a sobreposição de picos nos espectros de infravermelho referentes a modos vibracionais com frequências muito próximas, pode ser separada nos espectros Raman com a modificação da geometria de espalhamento. Seguindo as regras de seleção para um ou outro desses modos pode-se suprimir a intensidade de um deles, revelando melhor o outro, através da espectroscopia Raman (RODRIGUES, 2012).

4 Elementos Dopantes da Ferrita de Cobalto

A dopagem é uma realização que acompanha o desenvolvimento de novos materiais funcionais por modificar as estruturas e propriedades de materiais através de alterações nas distribuições dos íons durante o seu processo de síntese. Nesse sentido, atualmente muitas pesquisas testam e estudam os inúmeros elementos dopantes num determinado composto visando potencializar ou deprimir propriedades específicas em função de um melhor atendimento à aplicação requerida.

Geralmente, esses elementos podem ser de origem metálica ou não. Os elementos metálicos são mais utilizados para dopar materiais magnéticos, pois são capazes de mudar os sítios preferenciais desses materiais, localizar seus retículos e influenciar as propriedades magnéticas da amostra. Enquanto isso, os não metais (como o carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre) focam na dopagem de materiais que não são magnéticos, entre eles, dióxido de titânio, materiais com carbono ou com silicone e etc. Isso se deve à capacidade dos não metálicos de influenciar a mobilidade eletrônica ou o band gap do cristal, e portanto melhorar as propriedades dos não magnéticos. Dado que possuem dificuldade de se estabelecer no retículo dos materiais magnéticos e, assim, muitas vezes se situam nos vazios ou interstícios (CAO et al., 2018).

Como de interesse nesta pesquisa de estudo da ferrita de cobalto, sabe-se que um dos principais estudos em foco sobre este composto trata da sua dopagem com elementos metálicos (Li, Mn, Zn, Ni, Ga, Dy, In, Bi, Gd, Cr, Er, Ho, Ti, La, Ce, RE, etc.). Na Figura 4.1, os elementos em cor verde indicam os possíveis elementos dopantes da $CoFe_2O_4$ já estudados até o ano de 2019. Esses metais substituem os íons de Fe ou o Co, e alocam-se nos sítios das NP de $CoFe_2O_4$. E, como resultado, é frequente a M_s reduzir-se com a introdução do momento magnético referente ao elemento dopante metálico, inadequando-a em aplicações que requerem alta M_s . A verdade é que existem poucos trabalhos mostrando o melhoramento da M_s a partir da dopagem de elementos metálicos. Vale lembrar que, como abordado no capítulo 3, essa propriedade é influenciada, na sua maior parte, pelas ocupações preferenciais dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos íons de Fe e Co (CAO et al., 2018)

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
119 Uue																	
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

Figura 4.1 – Possíveis elementos dopantes da $CoFe_2O_4$ estudados na literatura.

Fonte: Adaptado de (SHARIFIANJAZI et al., 2020)

É intrinsecamente importante analisar como se dá a substituição de cada elemento dopante na estrutura da ferrita de cobalto, bem como parâmetros envolvendo a proporção molar entre os átomos presentes, método de síntese, e o tamanho do raio iônico do dopante, já que o sítio tetraédrico é menor e tende a comportar elementos com raio iônico menor (GORE et al., 2015).

As próximas seções que se seguirão neste capítulo tratarão especificamente de quatro elementos dopantes já estudados na literatura, Ni, Zn e Gd. Esses foram escolhidos por serem bastante diferentes um do outro e, portanto, alterarem as propriedades de forma interessante e diferenciada, abrindo porta para novas aplicações ou o aprimoramento das que já existiam. Assim, objetiva-se entender e expor como esses são capazes de influenciar e modificar a estrutura e propriedades da ferrita de cobalto.

4.1 Níquel

Srinivasamurthy et al (SRINIVASAMURTHY et al., 2018) fizeram uso do método de combustão da solução por meio da mistura de carbamida e glicose como combustíveis. Conhecendo as propriedades atraentes da $CoFe_2O_4$, os autores se propuseram a investigar a compatibilidade e sintonização do Ni^{2+} , que exibe alta permeabilidade, alta intensidade

de magnetização e baixa coercividade. Todas as amostras de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($x = 0, 0,25,0,50, 0,75$ e $1,00$) apresentaram fase cúbica, pertencendo à estrutura espinélio inverso. Todos os picos indexados com planos correspondentes ao espaço do grupo $Fd3m$ e a ausência de picos adicionais confirmam a pureza da formação de uma única fase nas amostras.

Quanto à microestrutura, verificaram que a redução do parâmetro de retículo (a) com o aumento da composição de Ni^{2+} ($8,330 \text{ \AA}$) ocorreu devido à inclusão de raios iônicos menores do mesmo ($0,69 \text{ \AA}$) nos sítios onde se acomodavam raios iônicos relativamente maiores de Co^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$). A análise empregando MEV resultou na visualização de partículas esféricas e superfícies suaves com diâmetro médio de 40 a 50 nm. Em função do método utilizado, foi identificada uma estrutura porosa. Já a morfologia foi identificada com alguns grãos distribuídos de forma relativamente homogênea e com tamanhos em torno de 40 e 80 nm. Sendo que, o aumento de Ni^{2+} na composição da amostra aumenta o tamanho do grão. Já a análise por MET evidenciou que algumas partículas são alongadas e com formatos cúbicos (SRINIVASAMURTHY et al., 2018).

Quanto às propriedades magnéticas, verificaram a sua natureza mole por sua curva de histerese bastante estreita. Os valores encontrados por Srinivasamurthy et al (SRINIVASAMURTHY et al., 2018) estão indicados na Tabela 5. É notável por essa tabela, que a M_s diminui com o aumento de Ni^{2+} e isso é justificado de acordo com Neel, ou seja, o momento magnético total dado pela soma dos momentos de cada átomo é menor do que para uma ferrita de cobalto pura. Sabe-se que o momento magnético do Ni^{2+} é de $2 \mu_B$ e, portanto, menor do que o do Co^{2+} , $3 \mu_B$. Somado à isso, a inclinação aleatória do spin da partícula na superfície também influencia na diminuição da magnetização.

Tabela 5 – Propriedades magnéticas da $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ à temperatura ambiente: Magnetização de saturação (M_s), Coercividade (H_c), Magnetização remanescente (M_r) e Constante anisotrópica (K_1).

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	Razão M_r/M_s	K_1 (erg/cm ³)
$CoFe_2O_4$	76.08	36.31	1049.6	0.4773	0.050
$Co_{0.75}Ni_{0.25}Fe_2O_4$	69.21	33.04	990.5	0.4774	0.043
$Co_{0.50}Ni_{0.50}Fe_2O_4$	57.89	25.17	910.6	0.4347	0.033
$Co_{0.25}Ni_{0.75}Fe_2O_4$	49.27	14.30	248.5	0.2903	0.007
$NiFe_2O_4$	41.75	12.12	162.5	0.2903	0.004

Fonte: (SRINIVASAMURTHY et al., 2018)

A magnetização remanescente, M_r , para $x = 1.0$, é a mais baixa, sugerindo que com o aumento de Ni^{2+} a amostra apresenta menor remanescência e maior tendência

ao comportamento superparamagnético, exibindo partículas com um único domínio. Isso significa que a interação entre duas partículas torna-se negligenciável. Além disso, a coercividade também diminui e isso acontece em função da menor anisotropia magnetocristalina do Ni^{2+} comparado ao Co^{2+} . Lembrando que a força da coercividade em ferritas é devido à reversão da direção do movimento das paredes e rotação dos domínios, revertendo a direção do campo magnético externo aplicado; com o Ni^{2+} , ocorre diminuição das paredes de domínio e maior presença de monodomínios em todas as amostras. Assim, mesmo após a redução da M_s , ela continua razoavelmente alta e, somado à baixa coercividade, é concluível que as amostras são promissoras e resultam em baixas perdas de núcleos de transformadores, sendo então, aplicáveis em transformadores de potência dentro das indústrias eletrônicas (SRINIVASAMURTHY et al., 2018).

Chakradhary et al (CHAKRADHARY; ANSARI; AKHTAR, 2016) sintetizaram a ferrita de cobalto dopada com Ni, $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ para $x = 0.5$, pelo método de tratamento térmico. Na amostra tratada a 400 °C, houve formação de partículas com formatos irregulares e manifestação da propriedade ferromagnética, apresentando $M_s = 6,62$ emu/g e $H_c = 460$ Oe, ao passo que as tratadas a 600 °C tiveram maiores valores, $M_s = 8,24$ emu/g e $H_c = 1955$ Oe com cristal estável do tipo espinélio cúbico ($a = 8,32452\text{\AA}$). Verificaram, portanto, que o aumento da temperatura de tratamento térmico da ferrita de cobalto e níquel ($x = 0,5$) eleva as intensidades das propriedades magnéticas H_c e M_s , bem como de M_r (Tabela 6), e isso pode ser devido à distribuição dos cátions metálicos (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) nos interstícios, enquanto a anisotropia magnetocristalina repercute no aumento da coercividade. Com isso, suas nanopartículas podem ser aplicadas em campos como magnetização permanente, dispositivos de armazenamento de dados, circuitos eletrônicos e tecnologia furtiva.

Tabela 6 – Propriedades magnéticas da $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ tratada termicamente a 400 °C e 600 °C: Coercividade (H_c), Magnetização remanescente (M_r) e Magnetização de saturação (M_s).

Amostra	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)
Como sintetizado	92.42	0.00	0.04
Tratamento térmico a 400 °C	460	0.83	6.62
Tratamento térmica a 600 °C	1955	4.29	8.24

Fonte: (CHAKRADHARY; ANSARI; AKHTAR, 2016)

Mazz et al (MAAZ et al., 2009) sintetizaram as NP de $Ni_{1-x}Co_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) pelo método de coprecipitação e descobriram que a M_s e H_c diminuem com o aumento linear da composição de Ni na amostra, o que poderia ser resultado da superior anisotropia magnetocristalina do Co em relação ao Ni. Além das altas propriedades magnéticas em tem-

peratura ambiente, constataram que a temperatura de bloqueio do superparamagnetismo diminuía com o aumento da concentração de Ni.

Madhukara Naik et al (NAIK et al., 2019) usaram uma rota de síntese assistida por micro-ondas (rota verde) usando extrato de planta e descobriram que, com o aumento da concentração de Ni, a energia óptica do band gap da ferrita de cobalto pura aumentava gradualmente e, também, a atividade antibacterial é potencializada. Com isso, as amostras preparadas poderiam ser aplicadas em lasers monocromáticos de alta qualidade e dispositivos ópticos dada às excelentes características de luminescência.

Utilizando o método sol-gel com auto-combustão, Omelyanchik et al (OMELYANCHIK et al., 2019) observaram uma estrutura cristalina com tamanhos de partículas relativamente estreitos, entre 17 nm e 29 nm, bem como uma dispersão homogênea dos íons. Assim como Mazz et al, analisaram o efeito da composição química sobre a M_s e H_c das amostras, e obtiveram os maiores valores dessas propriedades para a $Ni_{0,25}Co_{0,75}Fe_2O_4$.

Assim, conclui-se que o níquel é um candidato com alto potencial para mudar de forma positiva as propriedades da ferrita de cobalto, podendo atender aplicações da indústria eletrônica como em transformadores de potência, dispositivos de armazenamento de dados e ímãs permanentes, e em outras áreas como na tecnologia furtiva, dispositivos ópticos, lasers monocromáticos de alta qualidade, tratamento de esgoto, aplicações relacionadas à energia e entre outras.

4.2 Zinco

O Zn^{2+} possui propriedades diamagnéticas, podendo trazer mudanças significativas e interessantes à ferrita de cobalto. A ferrita de zinco é um espinélio normal do tipo antiferromagnético, pois existem somente interações $Fe_B - Fe_B$. A substituição do Co^{2+} por Zn^{2+} na estrutura $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ resulta na ocupação dos íons de Zn^{2+} nos sítios tetraédricos e os íons Fe^{3+} são deslocados para os sítios octaédricos. Conseqüentemente, a interação de intercâmbio $Fe_A - O - Fe_B$ torna-se mais fraca à medida que a concentração de x aumenta e a T_c do material tende a diminuir (KAURA et al., 2019).

Raut et al (RAUT et al., 2014) sintetizaram a $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) utilizando o método sol-gel com auto-combustão. A análise da microestrutura por DRX revelou picos compatíveis com uma rede cúbica, (422), (511) e (440), estrutura espinélio do grupo Fd3m e formação de uma única fase cristalina, com parâmetro de rede de 8,383 (Å) a 8,430 (Å) (± 0.002 Å). O aumento desse parâmetro ocorre porque o raio iônico do Zn^{2+} (0,74 Å) é superior ao raio do Co^{2+} (0,72 Å). A Tabela 7 apresenta os valores obtidos usando a Equação de Scherrer 5.1 por esses pesquisadores e é possível verificar a diminuição do tamanho do cristalito com o aumento da concentração de Zn^{2+} para o pico (311). Ademais, também foi visualizado uma distribuição uniforme do tamanho do grão das partículas de Co-Zn em todas as amostras.

Tabela 7 – Variação do parâmetro de rede a (Å), densidade de raio-x d_x (gm/cm³), tamanho de cristalito t (nm), porosidade P (%) e tamanho de grão D (nm) das nanopartículas de $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Zn(x)	a (±0.002Å)	d_x (gm/cm ³)	t (Oe)	P %	D (nm)
0.0	8.383	5.291	49.03	22.59	52
0.2	8,390	5.307	43.93	21.53	-
0.4	8.400	5.317	42.06	20.52	55
0.6	8.411	5.324	41.68	19.94	-
0.8	8.425	5.328	41.02	19.48	54
1.0	8.430	5.346	45.10	19.23	-

Fonte: Adaptado de (RAUT et al., 2014)

Kaura et al realizaram a análise das bandas de absorção por FTIR e verificaram a formação de uma estrutura de espinélio da ferrita de cobalto e zinco indicada pelo espectro de 400 cm^{-1} - 600 cm^{-1} . O pico de aproximadamente 579 cm^{-1} é relativo à vibração dos grupos tetraédricos (alta frequência) e o de 415 cm^{-1} (baixa frequência), ao grupo octaédrico. Além desses que perfazem o grupo M-O, também foram verificados os grupos C-O, 1052 cm^{-1} e O-H, 1365 cm^{-1} (KAURA et al., 2019).

A $CoZnFe_2O_4$ apresenta comportamento ferromagnético e parâmetros como H_c , M_r e razão M_r/M_s são inferiores em função da natureza anisotrópica do espinélio e devido ao momento não magnético dos íons de zinco. Conseqüentemente, a curva de histerese é mais estreita. A M_s , por sua vez, é maior com a introdução de Zn^{2+} como na Tabela 8. Esse aumento da M_s é resultado do maior raio iônico do dopante e de uma menor interação entre os íons dos sítios A e B, devido ao deslocamento dos íons de Fe^{3+} para os sítios B (octaédricos) (KAURA et al., 2019).

Tabela 8 – Propriedades magnéticas da $CoFe_2O_4$ e dos dopantes Zn , Cd nas nanopartículas de $CoFe_2O_4$

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	Razão M_r/M_s
$CoFe_2O_4$	72.13	33.74	1408.93	0.46
$CoZnFe_2O_4$	80.84	18.41	263.45	0.227

Fonte: (KAURA et al., 2019)

Complementando, Raut et al (RAUT et al., 2014) verificaram que essa maior M_s é

observada para uma composição de Zn ($x = 0.2$). Já para $x = 0.4$ a curva de histerese atinge menores magnetizações sendo praticamente equivalente a de uma ferrita de cobalto, porém com coercividade bem menor, e a partir dessa composição a magnetização diminui muito até que em $x = 0.8$ torna-se equivalente a 6.60 emu/g. Esses pesquisadores sugerem que a queda na M_s a partir de certa quantidade de Zn^{2+} está relacionado com a inclinação do spin em função da redução do tamanho do cristalito. Somado à isso, como em estruturas de espinélio os sítios tetraédricos são adequados para raios catiônicos variando de 0.58-0.67 Å e sítios octaédricos de 0.70-0.75 Å, os íons de Co^{2+} (0.72 Å) e Fe^{2+} (0.75 Å) podem ser substituídos pelo Zn^{2+} , enquanto o Co^{3+} (0.63 Å) pode trocar de sítio com o Fe^{3+} (0.645 Å), enfraquecendo a interação A-O-B pela diluição dos momentos de spins.

Na ferrita de cobalto, a coercividade do material tem origem na anisotropia dos íons de cobalto alocados nos sítios octaédricos, já que influenciam no acoplamento spin órbita. Mormente, o comportamento coercivo é diminuído cada vez mais com a crescente introdução do Zn^{2+} , pois os íons de Co^{2+} migram para o sítio tetraédrico e os íons de Fe^{2+} , que também atuam na anisotropia magnética da ferrita, tem sua concentração de íons de Fe^{2+} diminuída nos sítios octaédricos. Isso significa que a constante anisotrópica diminui e H_c também, como analisável pela Equação 4.1 de Browns (RAUT et al., 2014).

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 k M_s} \quad (4.1)$$

Onde K_1 é a constante anisotrópica.

Por fim, a ferrita de cobalto e zinco pode ser utilizada em dispositivos eletrônicos como núcleos de transformadores, motores e geradores elétricos, por conta da alta resistividade, baixa perda, alta dureza mecânica, alta T_c e estabilidade térmica do Zn.

4.3 Gadolínio

Recentemente, a dopagem de pequenas quantias de cátions trivalentes pertencentes às terras raras (TR) em ferritas do tipo espinélio emerge como uma estratégia promissora para melhorar as suas propriedades magnéticas e elétricas. Sabendo que essas propriedades são governadas pela interação de intercâmbio antiferromagnética dos íons de $Fe^{3+} - Fe^{3+}$, a introdução desse tipo de elemento nos retículos da ferrita induz interações do tipo $TR^{3+} - Fe^{3+}$. Porém, essas interações dependem em muito do tipo e da quantia do elemento dopante adicionado, bem como da temperatura de análise das propriedades e do método de síntese utilizado, como seguirão as análises à seguir (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015).

Murugesan e Chandrasekaran (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015) produziram NP's de $CoGd_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ e 0.20) utilizando o método sol gel com auto-combustão. A análise microestrutural por DRX evidenciou uma estrutura

policristalina de espinélio cúbica. Para $x \leq 0.10$, os íons são completamente dissolvidos nos retículos da ferrita de cobalto, sem evidências de formação de uma segunda fase. Mas a partir dessa quantia, a fase ortoferrita começa a aparecer. Pode-se dizer que pelo Gd^{3+} possuir um raio iônico de 0.938 Å, superior ao do Fe^{3+} (0.67 Å), a substituição do dopante encontra um limite e o excesso tende a se agregar nos limites do grão em forma de $GdFeO_3$, elevando o tamanho do parâmetro de rede (a) (Tabela 9).

A Tabela 9 também mostra os valores calculados do tamanho do cristalito (t) por Murugesan e Chandrasekaran (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015), e notou-se que o Gd^{3+} restringe o crescimento da ferrita de cobalto. Como requer-se uma maior energia de ligação para $Gd^{3+} - O^{2-}$ em relação à $Fe^{3+} - O^{2-}$, a incorporação de íons Gd^{3+} nos sítios octaédricos exige maior energia. Essa energia é suprida à custa da cristalização e, portanto, inibe o crescimento do cristalito resultando em amostras com tamanhos menores do que a ferrita de cobalto. O aumento inesperado do tamanho de cristalito para $x > 0.10$ é devido à presença da fase secundária, já que maiores concentrações de Gd^{3+} favorece a formação dessa fase. Mormente, nesse caso, uma parte da energia requerida para a incorporação de íons de Gd^{3+} é utilizada para o crescimento do cristalito. A densidade de raio-x, por sua vez, aumenta com a introdução do íon, pois o peso molecular das amostras é superior e as NP's, mais compactas.

Tabela 9 – Parâmetros microestruturais: Tamanho de cristalito (t), constante de rede (a) e densidade de raio-x (d) das nanopartículas de $CoGd_xFe_{x-2}O_4$ obtidas por DRX.

Amostra	t (nm)	a (Å)	d_x (g/cm ³)
$CoFe_2O_4$	46	8.370	5.313
$CoGd_{0.05}Fe_{1.95}O_4$	24	8.375	5.420
$CoGd_{0.10}Fe_{1.90}O_4$	23	8.379	5.527
$CoGd_{0.15}Fe_{1.85}O_4$	24	8.382	5.635
$CoGd_{0.20}Fe_{1.80}O_4$	27	8.377	5.759

Fonte: (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015)

A ferrita de cobalto dopada com Gd^{3+} apresenta comportamento ferrimagnético. Dentre os três tipos de interações possíveis em uma ferrita espinélio, A-A, B-B e A-B, sendo A para o sítio tetraédrico e B, octaédrico, a interação A-B é a mais forte de todas. Como íons do tipo TR geralmente ocupam o sítio B, devido aos seus maiores raios atômicos, e dado que a T_c do Gd^{3+} é muito baixa e equivalente a 293.2 °K, a introdução desse átomo não magnético reduz a magnetização do sítio B. Consequentemente, de acordo com o modelo de Neel, a diferença de magnetização dos sítios A e B será menor e, portanto, a magnetização resultante total diminui à temperatura ambiente (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN,

2015).

Murugesan e Chandrasekaran (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015) avaliaram os parâmetros de magnetização (Tabela 10) para 300 K e 10 K. Observa-se que com a diminuição de t , a M_s diminui devido ao efeito de superfície das NP's. Quanto a este efeito, é postulado que existe uma camada magnética morta em função da desordem dos spins na superfície. É esperado, então, que o número de spins na superfície do $CoGd_xFe_{2-x}O_4$ aumente à medida que o tamanho do cristalito diminua. Vale ressaltar que quanto mais houver formação da fase secundária, $GdFeO_3$, por este possuir natureza antiferromagnética, a M_s tende a diminuir.

Tabela 10 – Propriedades Magnéticas das nanopartículas de $CoGd_xFe_{x-2}O_4$ a 300 e 10 K: Magnetização de saturação (M_s), Coercividade (H_c), Magnetização remanescente (M_r) e Constante anisotrópica (K_1).

Amostra	300K				10K			
	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	K_1 (erg/cm ³)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	K_1 (erg/cm ³)
$CoFe_2O_4$	80	1265	41.60	0.583	86.12	6747	62.27	3.575
$CoGd_{0.05}Fe_{1.90}O_4$	69.47	1466	33.55	2.080	80.71	12400	57.77	4.008
$CoGd_{0.10}Fe_{1.85}O_4$	64.66	1635	27.91	2.231	83.25	13195	53.07	4.694
$CoGd_{0.15}Fe_{1.80}O_4$	59.24	1566	25.04	2.129	82.94	13184	48.98	5.039
$CoGd_{0.20}Fe_{1.80}O_4$	53.80	1560	21.62	2.009	78.51	13172	42.66	5.081

Fonte: (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015)

Quanto à coercividade, Murugesan e Chandrasekaran (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015) analisaram que até $x = 0.10$ e para 300 K, ela aumenta até 1635 Oe, sendo superior à da ferrita de cobalto pura (1265 Oe). O fato de íons Gd^{3+} possuírem forte acoplamento L-S e campo de cristal mais fraco, resulta em uma forte anisotropia magnetocristalina da $CoGd_xFe_{x-2}O_4$. Ademais, esse aumento da coercividade pode ser justificado pelo fato de que essa aumenta com a diminuição de t , já que são inversamente proporcionais. A fase secundária, por sua vez, por se distribuir nos limites dos grãos da ferrita e inibir o deslocamento de paredes de domínio, deveria contribuir no aumento da coercividade. Entretanto, o que se verifica é o contrário, evidenciando que, possivelmente, a redução de íons de Co^{2+} nos sítios octaédricos provoca essa redução quando da presença de altas concentrações de gadolínio.

É interessante notar como à baixa temperatura (10 K), a coercividade da ferrita de cobalto pura 6747 Oe, atinge 13195 Oe para $CoGd_{0.10}Fe_{1.90}O_4$ (Tabela 10). Essa diferença é atribuída à reduzida energia de flutuação térmica a 10 K, que por sua vez é menos efetiva em reduzir a anisotropia magnetocristalina. Destaca-se que os íons de TR são propensos a causar essa anisotropia, pois os íons são mais largos comparados aos elementos de transição e seus momentos magnéticos menores. A constante anisotrópica (K_1) depende, portanto,

da quantidade de Gd^{3+} e da temperatura. E sua diminuição para maiores quantias de Gd^{3+} é justificada pelo excesso desses nos retículos da ferrita de cobalto e pela migração de íons Co^{2+} para os sítios tetraédricos (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015).

Por fim, pode-se dizer que na dopagem de Gd^{3+} , os arranjos de cátions nos retículos da ferrita de cobalto atuam fortemente na variação das propriedades magnéticas, podendo atingir altíssimos valores de coercividade. Contribui, portanto, em potenciais aplicações na área de armazenamento de alta densidade, por exemplo.

5 Metodologia

A parte experimental deste trabalho será dividida em três partes. Como no fluxograma da Figura 5.1, primeiramente será feita a síntese da ferrita de cobalto. Em seguida, essa amostra obtida será dividida em quatro partes equivalentes para calcinação em diferentes temperaturas. Feito isso, as ferritas serão analisadas microestruturalmente pelas técnicas citadas.

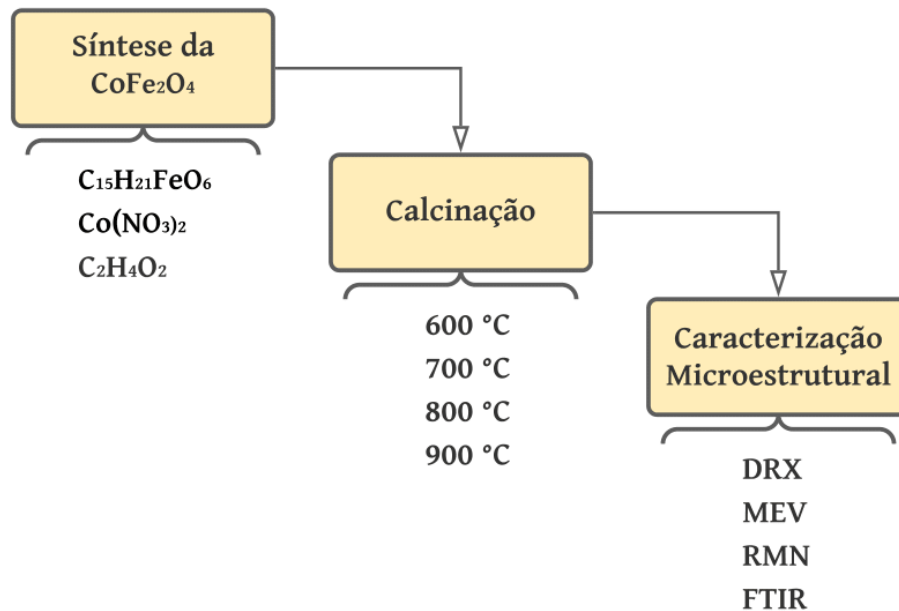


Figura 5.1 – Fluxograma das etapas de trabalho para o estudo da CoFe_2O_4 obtida pelo método sol gel em diferentes temperaturas de calcinação.

5.1 Reagentes

Para a síntese da $CoFe_2O_4$ serão utilizados os seguintes reagentes:

- Acetilacetato de ferro (III) ($C_{15}H_{21}FeO_6$);
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($Co(NO_3)_2$);
- Ácido acético ($C_2H_4O_2$);
- Água deionizada (H_2O)

5.2 Método de síntese da $CoFe_2O_4$

O método escolhido para a síntese da $CoFe_2O_4$ foi o sol gel, principalmente por ser fácil e de baixo custo, como discutido em seções anteriores, além de ser bem sucedido como verificado na literatura.

Atendendo ao método sol gel, a solução precursora de $CoFe_2O_4$ foi obtida à temperatura ambiente pela dissolução de acetilacetato de ferro (III) e nitrato de cobalto (II) hexahidratado com a proporção molar de 2:1, respectivamente, em ácido acético até que se atingisse um pH aproximadamente igual a 3. Em seguida, a mistura foi colocada sob agitação magnética durante 3h à temperatura de aproximadamente 40 °C usando um agitador e aquecedor magnético para melhor dissolução dos componentes.

Após a gelificação completa, a amostra foi dividida em quatro partes iguais e cada uma colocada dentro de cadinhos para realização dos tratamentos térmicos no forno. A calcinação se deu em quatro temperaturas diferentes, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, sendo que o aquecimento iniciou-se à temperatura ambiente e com rampa de 10 °C/min. O patamar adotado foi mantido por 2h e deixado para resfriar no forno até que se atingisse a temperatura ambiente.

A amostra calcinada foi obtida no estado de pó com coloração preta como na Figura 5.2 . E, em seguida, foi macerada com pistilo e submetida para caracterização microestrutural.



Figura 5.2 – CoFe_2O_4 obtida pelo método sol gel após a calcinação.

5.3 Caracterização Microestrutural das CoFe_2O_4 sintetizadas

5.3.1 Difratometria de Raio-X

A cristalinidade das ferritas foi estudada por difração de raio X (DRX), utilizando um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 FOCUS, equipado com tubos de raios X de cobre e monocromador de grafite ($\text{Cu-K}\alpha$). Todas as análises foram feitas a uma faixa 2θ de 10° a 80° , com passo de $0,02^\circ/\text{s}$ e velocidade de $1^\circ/\text{min}$.

Os dados gerados pelo difratograma foram analisados usando o software Origin Graph para construção dos gráficos e posterior comparação ao notificado no banco de dados do ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data). Como critério de comparação entre as amostras tratadas a diferentes temperaturas de calcinação, escolheu-se calcular os tamanhos de cristalitos correspondentes à reflexão de maior intensidade, a geometria (311).

Para o cálculo do tamanho médio de cristalitos do material utilizou-se o modelo de Scherrer (Equação 5.1), o qual é adequado para o cálculo de partículas entre 20 \AA e 500 \AA .

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (5.1)$$

Onde:

τ : Tamanho médio dos cristalitos;

K : Constante de proporcionalidade;

β : Alargamento da reflexão na metade da intensidade máxima (FWHM);

θ : Ângulo de Bragg da reflexão

A constante de proporcionalidade K tem seu valor determinado em função da geometria da partícula e, neste caso em que não se conhece a geometria dos cristalitos, admite-se adotar uma geometria esférica com $K = 0,9$. Já em relação ao parâmetro β (FWHM), vale ressaltar que é possível encontrá-lo usando uma função específica no software empregado para gerar os difratogramas, sendo retornados também os valores de θ correspondentes às reflexões encontradas.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia e topografia das superfícies das ferritas foram analisadas pela microscopia eletrônica de varredura. Para tanto, as amostras em pó foram previamente recobertas por filmes metalizados de carbono condutores para mais alta resolução dos materiais. Nesse procedimento, fez-se uso de um equipamento da marca Leica modelo EM SCD 500. A microscopia foi realizada utilizando um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-7100, operado a 15 kV.

5.3.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as energias vibracionais da ferrita de cobalto associadas aos sítios octaédricos e tetraédricos e possíveis defeitos na estrutura cristalina. O equipamento utilizado foi um espectrômetro Raman modelo Renishaw inVia, com um laser de 663 nm (HeNe), uma objetiva de 50x e 5% de potência do laser de 20 mW. As leituras foram conduzidas à temperatura ambiente.

5.3.4 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier avaliou a existência de alterações na estrutura química e fases químicas não detectadas por DRX. Fez-se uso de um equipamento da marca Varian, modelo 640, equipado com detector TA DLaTGS e pastilhas de KBr.

6 Resultados e discussões

6.1 Avaliação das fases e cristalinidade das ferritas de cobalto

Os difratogramas das amostras tratadas à 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C são mostrados na Figura 6.1. Em todos eles os planos refletidos são perfeitamente indexados ao da ferrita de cobalto (JCPDS N° 791744), satisfazendo a formação de uma estrutura policristalina, espinélica e cúbica. Os padrões de difração dos pós calcinados mostram que nesse intervalo de temperatura é possível obter a ferrita de cobalto e que o processo de cristalização é intensificado com o aumento da temperatura de tratamento. Observa-se, então, um extenso intervalo para sua obtenção, bem como sua estabilidade perante altas temperaturas de calcinação.

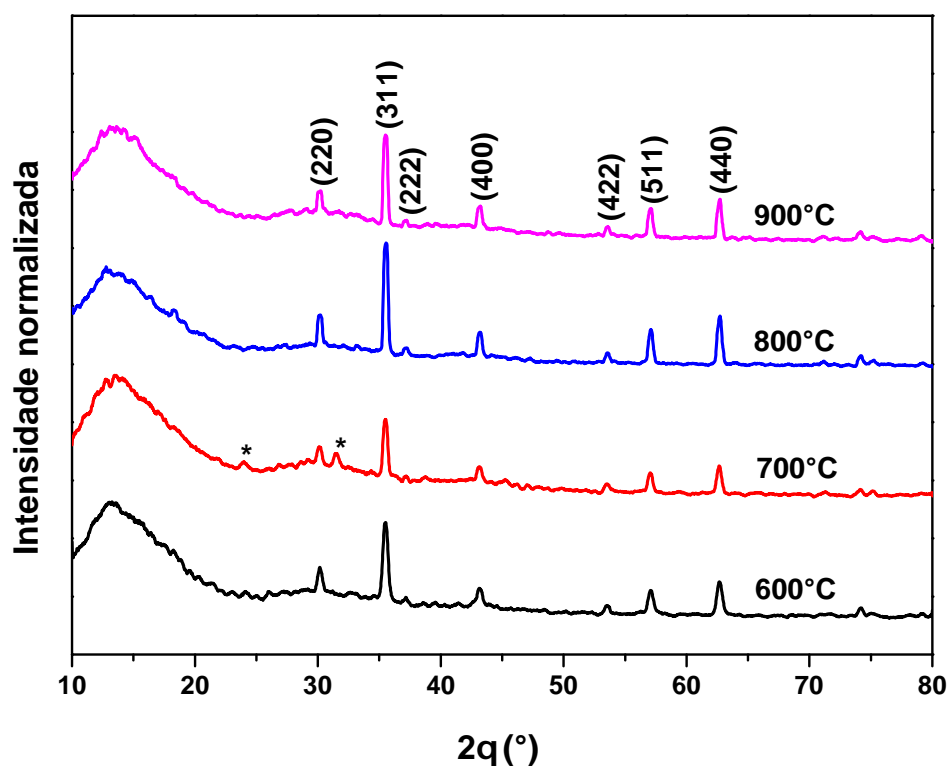


Figura 6.1 – Difratograma das amostras de $CoFe_2O_4$ tratadas a 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C.

Apesar de bastante similares, confirmando a síntese de produtos relativamente homogêneos, a amostra calcinada a 800 °C apresentou os maiores picos, indicando sua maior cristalinidade e maior e melhor ocupação dos sítios pelos íons de Co^{2+} e Fe^{3+} . Os asteriscos indicados nas amostras a 700 °C fazem referência à formação de uma fase secundária, correspondente a uma quantidade pequena de hematita ($\alpha - Fe_2O_3$, N° 167, $R\bar{3}c$). Isso justificaria também seus menores picos e, portanto, menor cristalinidade da ferrita. O surgimento desta fase também foi reportada em várias publicações utilizando-se de outros métodos de síntese. Ressalta-se que a sua baixa intensidade faz com que a sua presença seja muitas vezes ignorada em análises de comportamento magnético de uma ferrita de cobalto.

O tamanho de cristalito não foi possível de ser calculado utilizando a equação de Scherrer, pois a estimação do parâmetro β não teve sucesso em virtude da grande intensidade de ruído gerado na coleta de dados. Assim, os valores encontrados estavam longe da precisão necessária. Entretanto, a análise por MEV será capaz de tirar maiores conclusões quanto ao tamanho das partículas.

6.2 Espectroscopia Raman

A ferrita de cobalto possui uma estrutura espinélio cúbica e pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Dos 42 modos vibracionais previstos pela estrutura espinélio, somente 5 são ativos no Raman, A_{1g} (648–680 cm^{-1}), E_g (278–293 cm^{-1}), $3T_{2g}$ (539–565, 449–471 and 163–177 cm^{-1}). A ferrita de cobalto pura apresenta as seguintes bandas ~ 197 , ~ 312 , ~ 471 , ~ 579 e ~ 694 cm^{-1} , constatadas na literatura. Além dessas, devido ao efeito quântico, derivado do comportamento dos elétrons em relação ao tamanho da partícula, uma banda em torno de ~ 621 cm^{-1} é verificada (RODUNER, 2006). Por último, pode-se citar a presença de impurezas como a $\alpha - Fe_2O_3$, que geralmente aparece em bandas de ~ 240 e ~ 300 cm^{-1} (MURUGESAN; CHANDRASEKARAN, 2015).

Os espectros Raman das amostras permitem um maior entendimento à cerca da estrutura atômica das NP's. Neste caso, os vinte espectros foram obtidos com um laser de 663 nm (HeNe), em seguida os valores gerados foram normalizados e plotados como na Figura 6.2, bem como uma Tabela 11 foi construída para melhor avaliação e comparação das amostras.

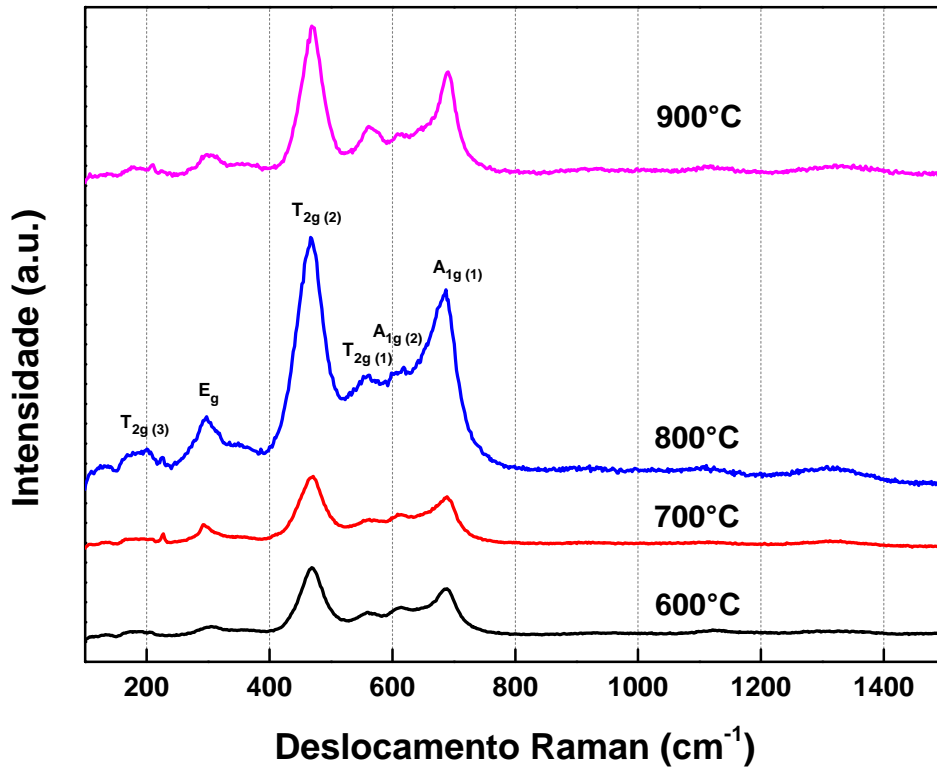


Figura 6.2 – Espectroscopia Raman ($\lambda = 663 \text{ nm}$) das amostras de CoFe_2O_4 tratadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 11 – Picos da Espectroscopia Raman das amostras de CoFe_2O_4 tratadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Temperatura de Calcinação ($^\circ\text{C}$)	$A_{1g} (1)$	$A_{1g} (2)$	$T_{2g} (1)$	$T_{2g} (2)$	$E_g (1)$	$T_{2g} (3)$
600	688.92	614.43	561.02	469.08	306.23	192.03
700	688.92	614.43	563	471.09	293.87	194.12
800	686.97	618.37	563.07	467.06	298.00	200.39
900	690.87	616.40	561.02	469.08	298.00	179.45

As quatro amostras apresentam espectros com perfis semelhantes e estão de acordo com os modos de vibração da ferrita de cobalto policristalina. Em todas as amostras são observados os modos em $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$, correspondentes aos cátions metálicos nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente. Os modos de vibração acima de 600 cm^{-1} (alta frequência) correspondem à simetria A_{1g} e envolvem a vibração da ligação M-O dos sítios tetraédricos. Enquanto isso, as vibrações de baixa frequência estão associados aos modos T_{2g} dos sítios octaédricos (WANG et al., 2003).

Os espectros das amostras tratadas à 800 °C e 900 °C apresentam uma banda larga em torno de 1320 cm^{-1} atribuída à presença de uma pequena quantidade de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (FARIA; SILVA; OLIVEIRA, 1997). Ademais, em ambos os espectros visualiza-se um maior pronunciamento da banda em $\sim 561\text{ cm}^{-1}$ (T_{2g}) devido à diminuição da simetria em sítios octaédricos (AYYAPPAN; PHILIP; RAJ, 2008). Ressalta-se que a amostra a 800 °C foi a que mostrou maior pronunciamento das intensidades das bandas, o que pode significar uma diferença no volume, tamanho ou na morfologia das suas partículas em relação às outras amostras. Essa suposição torna-se mais forte com a maior manifestação da banda em $\sim 621\text{ cm}^{-1}$, indicativa de efeito quântico de tamanho.

A indicação de impurezas, como a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, está presente nas amostras tratadas a 700 °C, 800 °C e 900 °C. Apesar de não verificadas por meio de DRX, aparecem em torno da banda de $227,53\text{ cm}^{-1}$, $225,45\text{ cm}^{-1}$, $210,84\text{ cm}^{-1}$, respectivamente (JUNIOR, 2015).

6.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

De acordo com a análise de Waldron (WALDRON, 1955), para uma ferrita do tipo espinélio, as bandas vibracionais em torno de 600 cm^{-1} correspondem à vibração da ligação dos grupos tetraédricos e as bandas em torno de 400 cm^{-1} , à vibração da ligação dos grupos octaédricos. Os espectros das ferritas de cobalto obtidas à diferentes tratamentos térmicos estão mostradas na Figura 6.3. Nesta, foram registrados números de onda entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ à temperatura ambiente.

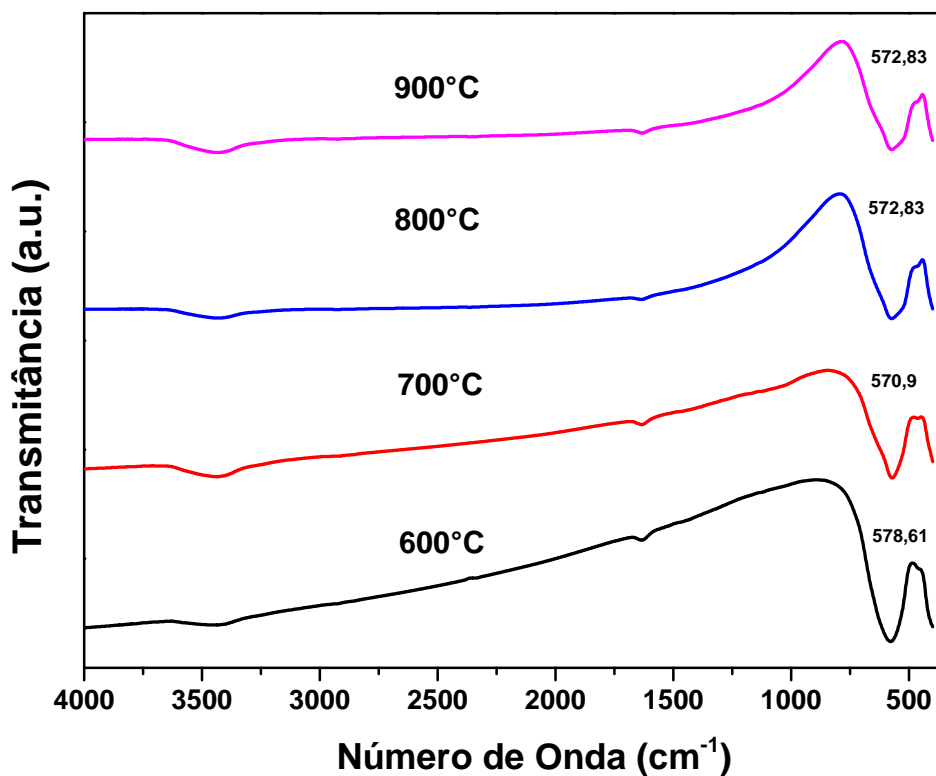


Figura 6.3 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras de $CoFe_2O_4$ tratadas a 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C.

A partir das curvas geradas nota-se a vibração dos grupos tetraédricos e octaédricos entre 570 - 578 cm^{-1} e em torno de 400 cm^{-1} , respectivamente, o que é indicativo da formação das ligações metal-oxigênio e, portanto, da estrutura espinélio da ferrita de cobalto em todas as temperaturas empregadas. As diferenças obtidas para os modos de alta frequência, pode ser indicativo da diferença de ocupação dos íons de cátions nos sítios tetraédricos em função da formação de fases secundárias, como abordado na análise por Raman. Já para os modos de baixa frequência, devido à falta de dados não é possível analisar mais a fundo, porém, como verificado pelas análises anteriores, é possível concluir a presença dos íons nesses interstícios.

Além desses modos é possível verificar também a vibração característica (3500 - 3000 cm^{-1}) e de deformação (1600 cm^{-1}) da água e dos nitratos (1360 cm^{-1}) (SILVA; BRITO; MOHALLEM, 2004), que não desapareceram mesmo com o aumento da temperatura de calcinação.

6.4 Morfologia das ferritas de cobalto

As imagens de MEV da amostra tratada a 600 °C são apresentadas na Figura 6.4. A primeira e segunda imagens mostram uma topografia com várias regiões de aspecto liso, ou seja, sem formação das NP's. As próximas imagens localizam as NP's, aproximadas em 1 μ m e 100 nm, e essas revelam uma estrutura composta de grãos homogêneos, bastante aglomerados, com superfície lisa e geometria mais arredondada. O tamanho médio das partículas muito reduzido chega a ser inferior a 50 nm e, somado à presença de *clusters*, sugere-se que o tratamento a 600 °C conseguiu dar início à formação das partículas, muitas ainda na sua fase embrionária.

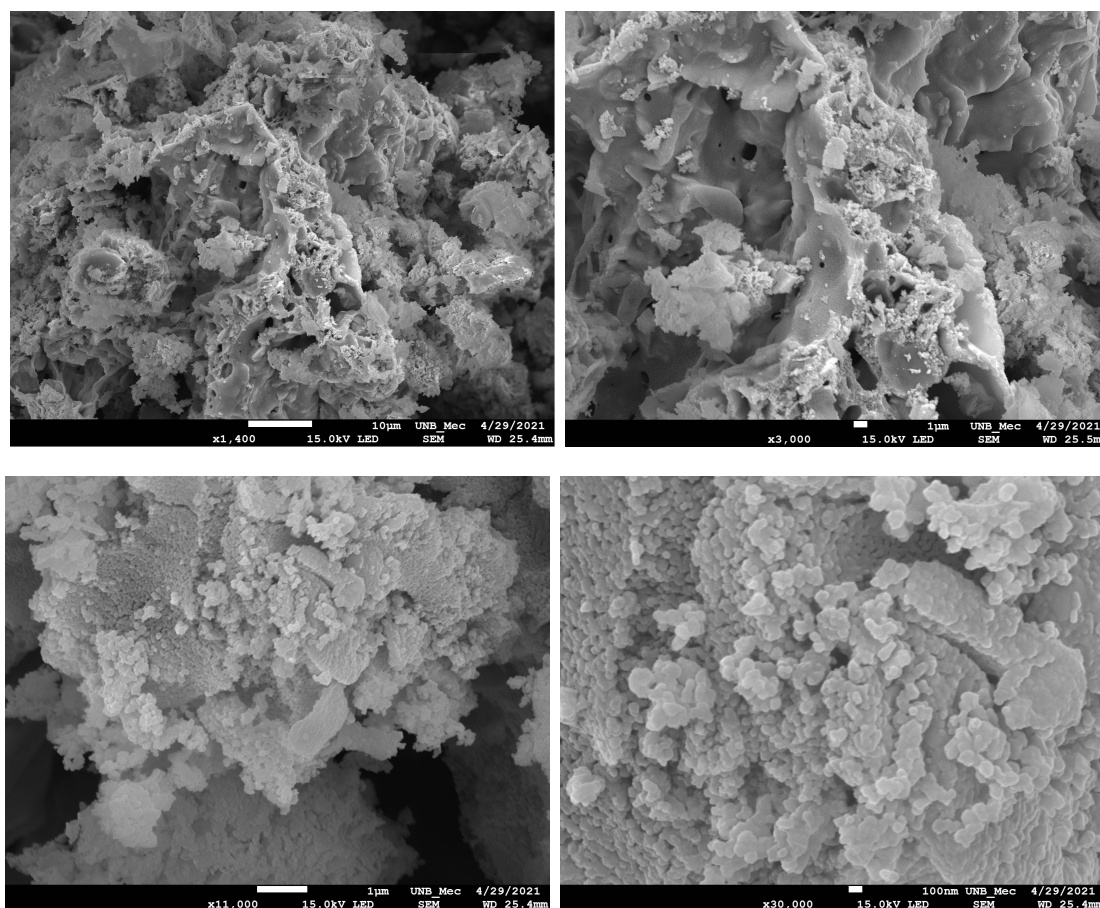


Figura 6.4 – Imagens MEV da amostra de $CoFe_2O_4$ calcinada a 600 °C.

A amostra tratada a 700 °C, por sua vez, mostrou uma morfologia significativamente diferente daquela tratada a 600 °C. É possível perceber pelas imagens da Figura 6.5, que praticamente não existem regiões com uma topografia lisa. A essa temperatura, a difusão dos íons é facilitada, já que há mais energia disponível, levando à formação e crescimento dos grãos de forma mais contínua ao longo do material. Quanto ao tamanho médio das partículas, é visivelmente maior e da ordem de 200nm. Isso era de se esperar, pois os grãos crescem mais com o aumento da temperatura a fim de reduzir a energia de contorno total (CALLISTER, 2008). Assim, os grãos são mais heterogêneos e, apesar de ainda

aglomerados, são bem mais espaçados mutuamente.

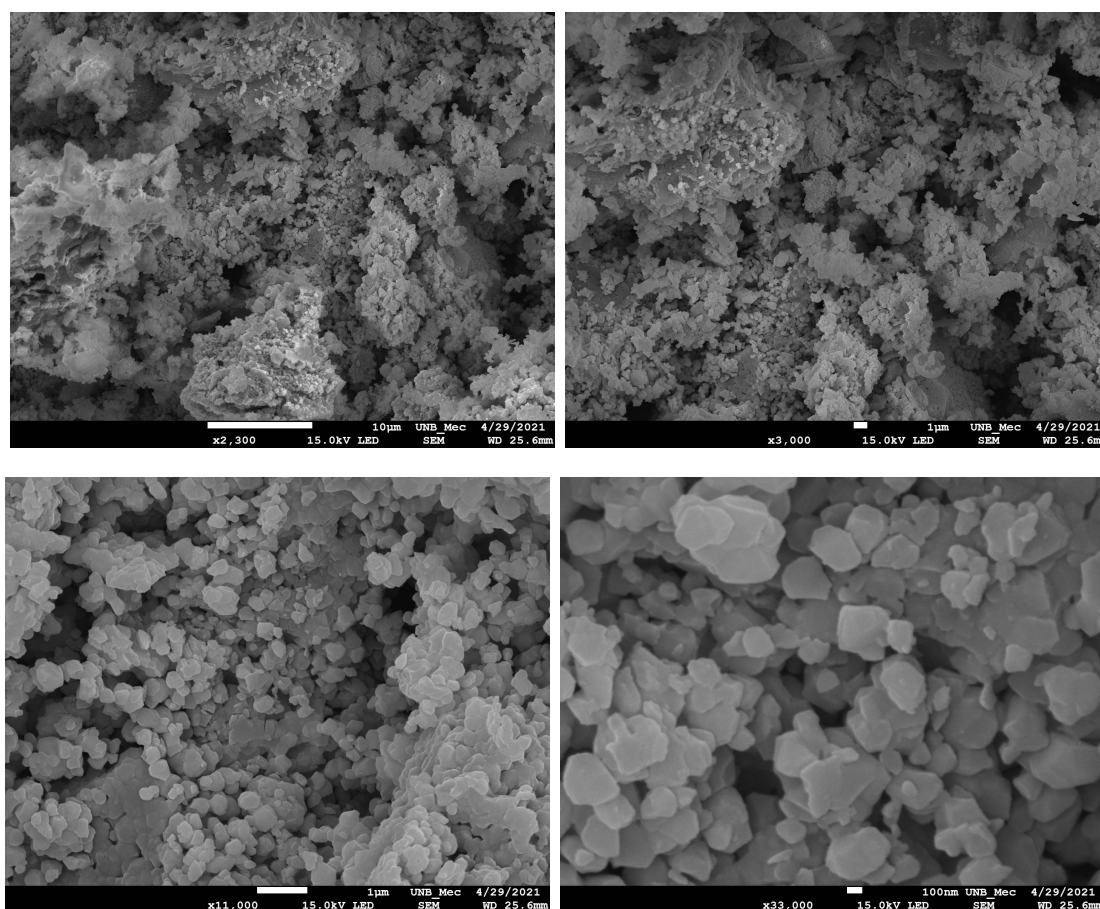


Figura 6.5 – Imagens MEV da amostra de $CoFe_2O_4$ calcinada a 700 °C.

O tratamento a 800 °C, como mostra a Figura 6.6, apresentou uma mudança na morfologia pouco significativa em relação à anterior, 700 °C. Os grãos estão ligeiramente mais separados um dos outros e uma maior quantia de partículas estão com sua geometria mais bem definida em função da maior temperatura. O tamanho médio das partículas é superior e em torno de ~ 250 nm. Diferentemente das anteriores, não foram localizadas superfícies lisas sem as partículas de forma considerável. Ademais, continuam heterogêneos, aglomerados, porém um pouco menos poligonais e irregulares.

Quanto à área superficial específica de cada amostra, é de se esperar que sejam relativamente baixas considerando que as mesmas passaram por tratamento térmico. É sabido que, ao serem submetidas por temperaturas cada vez maiores, as NP's tendem a diminuir a sua área superficial (CALLISTER, 2008). Nota-se pelas imagens que a amostra tratada a 600 °C possui a maior área superficial e porosidade. E, com o aumento da temperatura de calcinação, ambas diminuem consideravelmente, devido à maior formação e aglomeração das partículas, o que resulta num decréscimo global na energia superficial do material.

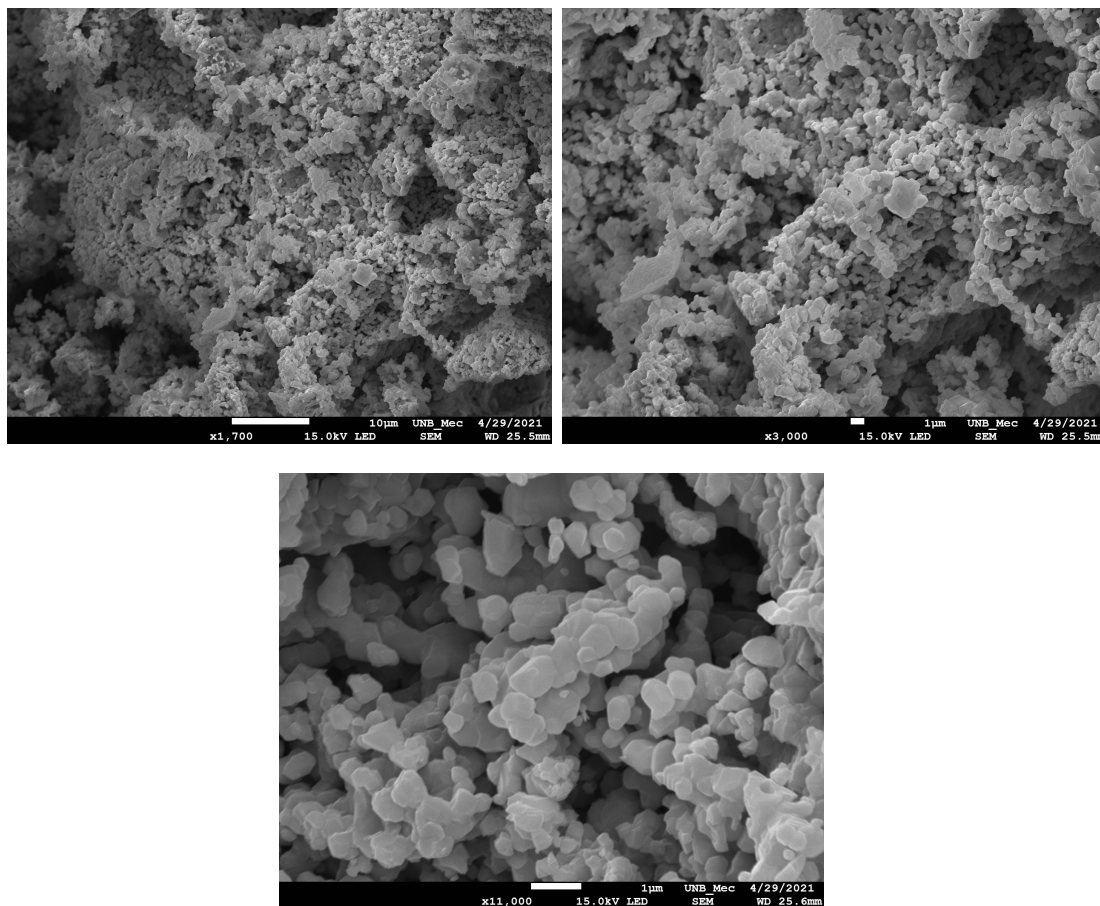


Figura 6.6 – Imagens MEV da amostra de $CoFe_2O_4$ calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Por fim, a amostra calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou uma mudança significativa. Como mostra a Figura 6.7, a porosidade volta a aumentar, bem como a área superficial. Os grãos possuem maior heterogeneidade em relação às outras amostras e a aglomeração diminui em certas regiões, principalmente, pelo tipo de crescimento diferenciado das amostras anteriores e pelo estágio inicial em que se encontra essa fase de crescimento. Além da faixa de tamanho das partículas ser maior, atingindo grãos da ordem de $1\mu m$, como mostra a terceira e última imagem, a geometria toma diferentes formas, não vistas anteriormente, curvadas e alongadas.

Essa nova morfologia pode ter sido decorrida em função da *maturação de Ostwald*, um dos mecanismos de crescimento de sistemas policristalinos. Este mecanismo ocorre devido à diferença de energia entre superfícies curvas. A solubilidade de cristais depende do tamanho da partícula, além da interação solvente e soluto. Partículas com raio menor do que um tamanho médio apresentam uma taxa de crescimento negativa, o que indica a dissolução de cristais. Ademais, a taxa de dissolução aumenta com a redução do tamanho das partículas. Já a partir de certo tamanho médio de raio, as partículas apresentam taxas de crescimento positivas (LEE, 2004). A quarta imagem da Figura 6.7 evidencia justamente esse processo, onde as partículas maiores efetivamente absorvem as menores, diminuindo a área específica total do material e, conseqüentemente, sua energia superficial.

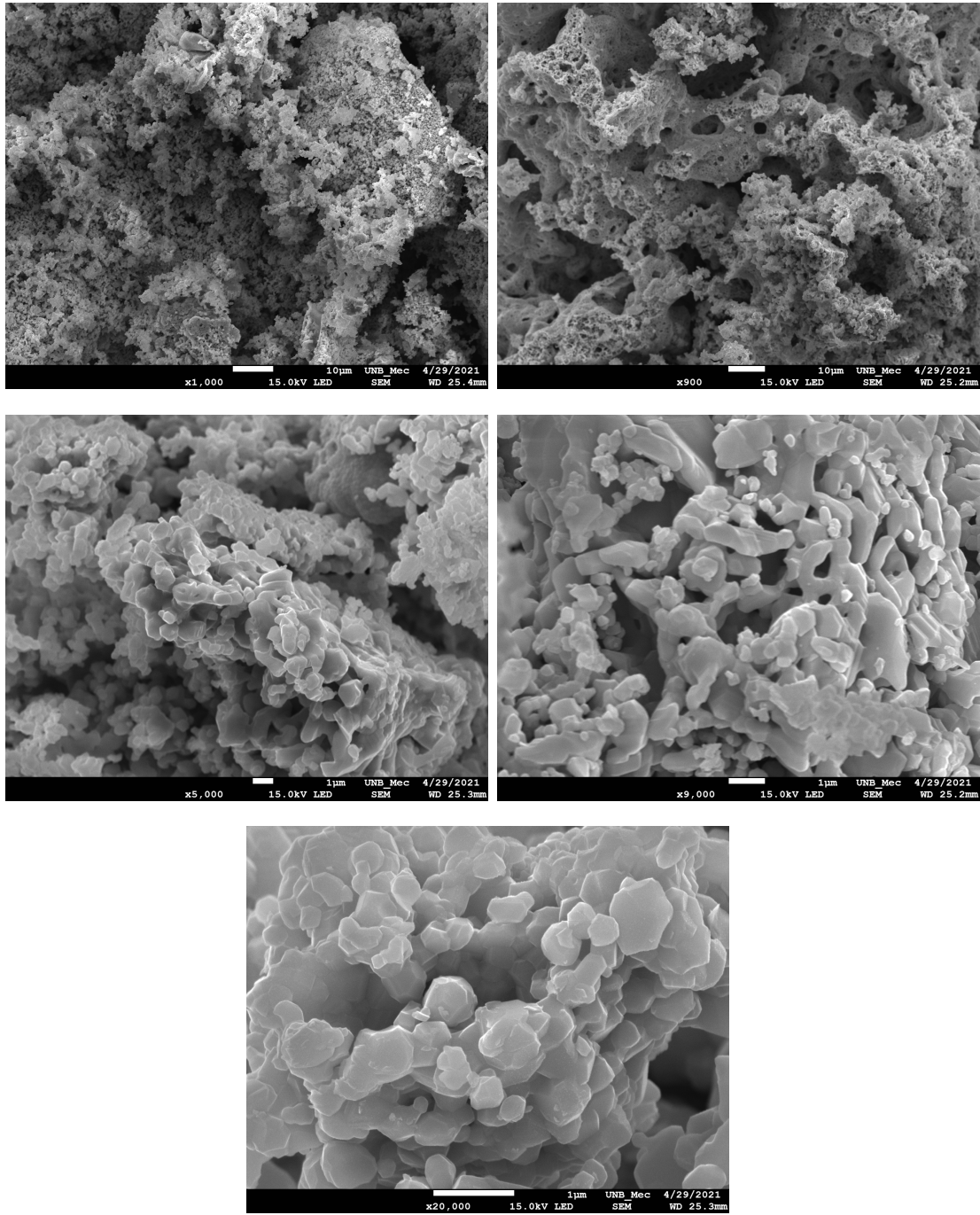


Figura 6.7 – Imagens MEV da amostra de $CoFe_2O_4$ calcinada a 900 °C.

7 Conclusão

Neste trabalho, a síntese da ferrita de cobalto a partir de nitratos metálicos e utilizando o método sol-gel foi realizada com sucesso. O método sol-gel exige um maior intervalo de tempo para a conclusão do processo de síntese em função da gelificação em relação a outros métodos, porém é bastante simples e de baixo custo.

Primeiramente, quanto aos estudos da microestrutura, a difratometria de raio-x indicou a formação de uma estrutura policristalina, do tipo espinélio e cúbica. O processo de cristalização intensificou-se com o aumento da temperatura até 800 °C, pois o tratamento a 900 °C já evidenciou picos um pouco menores como a amostra tratada a 600 °C. A amostra tratada a 800 °C apresentou os maiores picos, portanto obteve a maior cristalinidade. Foram observadas formações de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para a amostra tratada a 700 °C em DRX, mas na análise por espectroscopia Raman, verificou-se também a sua presença nas amostras tratadas a 800 °C e 900 °C.

Em seguida, a espectroscopia Raman observou os modos de vibração em $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 470\text{ cm}^{-1}$, correspondentes aos cátions metálicos nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente. As amostras tratadas a 800 °C e 900 °C apresentaram uma pequena presença de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, referente à banda larga em $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$. Ademais, essas amostras produziram picos relativamente maiores em $\sim 561\text{ cm}^{-1}$, o que indica uma diminuição da simetria em sítios octaédricos e, possivelmente, inibir em intensidades maiores das propriedades magnéticas, como a coercividade. Dentre todas as amostras, a de 800 °C foi aquela com as maiores intensidades de pico e possibilidade de efeito quântico de tamanho.

Por sua vez, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier identificou, em todas as amostras, a formação das ligações metal-oxigênio nos sítios tetraédricos e octaédricos pela manifestação das bandas de vibração entre 570 - 578 cm^{-1} e em torno de 400 cm^{-1} , respectivamente. Além disso, os modos de vibração dos nitratos e da água não desapareceram mesmo com o aumento da temperatura de calcinação.

Finalmente, a microscopia eletrônica por varredura concedeu informações bastante interessantes quanto à morfologia. Em todas as amostras os grãos constituíram-se de forma aglomerada. O aumento da temperatura foi responsável pela maior concessão de energia para a formação e crescimento dos grãos e, portanto, pela mudança da energia de contorno total de cada amostra, repercutindo em formatos diferentes das partículas. Mormente, da primeira à última amostra o tamanho médio variou de 50 nm à cerca de 300 nm. Para

uma temperatura de calcinação de 600 °C, as NP's mais arredondadas, muitas ainda em sua fase embrionária, não se formaram em quantidade considerável, resultando numa área superficial relativamente alta. Para as amostras de 700 °C e 800 °C verificaram-se maior heterogeneidade e formatos mais poligonais e irregulares dos grãos. Já para a temperatura de tratamento de 900 °C as amostras tornaram-se ainda mais heterogêneas, devido o mecanismo de maturação de Ostwald, atingindo também formatos alongados e curvados.

8 Perspectivas

Neste trabalho, focou-se em analisar a microestrutura da ferrita de cobalto com relação a sua temperatura de calcinação. Feito isso, é de grande interesse, para melhor entender a correlação da microestrutura com as manifestações das propriedades magnéticas, caracterizar as amostras quanto ao seu magnetismo e ocupação dos sítios pelos cátions metálicos na estrutura usando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e a espectroscopia Mössbauer, respectivamente.

Pode-se dizer que o estudo teórico foi fundamental para o entendimento de materiais magnéticos aplicados à nanotecnologia. Analisar as características, processo de síntese e caracterização das NPM's permitiu uma visão interessante no que tange às possibilidades de aperfeiçoamento e controle da sua morfologia, tamanho e entre outras, visando uma determinada aplicação. Seja na medicina, onde as partículas também precisam ter biocompatibilidade com o corpo humano, ou em dispositivos eletrônicos, onde o tamanho e morfologia são fundamentais para manifestação de certas propriedades e efeitos.

Em suma, este trabalho possibilitou uma série de perspectivas futuras concernentes ao estudo e trabalho de:

- Outros métodos de síntese de nanopartículas;
- Outros métodos de caracterização;
- Síntese de nanomateriais dopados com elementos metálicos e terras raras;
- Controle de forma das nanoestruturas;
- Biocompatibilidade dos nanomateriais magnéticos;
- Estabilização de nanopartículas: eletrostática e estérica;
- Outros mecanismos de diminuição de energia.

Referências

- AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering C*, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 31.
- AMOREIRA, L. J. M.; JESUS, M. E. P. de. *Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Universidade da Beira Interior, 2006. Citado na página 35.
- ANDRADE, H. R. de C. S. *Estudo de filmes finos nanocompósitos de titanato de bário/ferrita de cobalto produzidos pelo processo sol-gel*. 2012. Tese (Doutorado) — UFMG, Belo Horizonte. Citado 7 vezes nas páginas 2, 27, 28, 29, 30, 31 e 33.
- AYYAPPAN, S. et al. Effect of digestion time on size and magnetic properties of spinel CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry C*, v. 113, p. 590–596, 2008. Citado na página 55.
- BASSALO, J. M. F. A crônica da física do estado sólido: Iv. magnetismo. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 16, p. 1–4, 1994. Citado na página 4.
- CAI, B. et al. Bioinspired formation of 3d hierarchical CoFe_2O_4 porous microspheres for magnetic-controlled drug release. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 7, n. 2, p. 1327–1333, 2015. Citado na página 21.
- CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução*. 7. ed. [S.l.]: Ed. Guanabara, 2008. 589 p. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.
- CAMILO, R. L. *Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia*. 2006. Tese (Doutorado) — USP, São Paulo. Citado 12 vezes nas páginas 1, 2, 6, 7, 12, 13, 15, 16, 17, 22, 24 e 28.
- CAO, D. et al. Investigation on the structures and magnetic properties of carbon or nitrogen doped cobalt ferrite nanoparticles. *Scientific Reports*, 2018. Citado na página 38.
- CARARA, M. A. *Dinâmica de paredes de domínios magnéticos: um estudo através da impedanciometria*. 2001. Dissertação (Mestrado) — UFRGS, Porto Alegre. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 11.
- CHAKRADHARY, V. et al. Synthesis and characterization of nickel cobalt ferrite nanoparticles via heat treatment method. *Adv. Mater. Proc*, p. 76–80, 2016. Citado na página 41.
- CULLITY, B. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: Addison Wesley Publishing Company, 1972. Citado 7 vezes nas páginas 5, 6, 7, 8, 13, 16 e 30.

- FARIA, D. L. A. et al. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *J. Raman Spectroscopy*, v. 28, p. 873–878, 1997. Citado na página 55.
- FIGUEIREDO, W. *Magnetização nos materiais ferromagnéticos*. 1987. 91-97 p. Citado na página 10.
- FRANCISQUINI, E. et al. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. In: BEATRIZ, A.; ALVES, W. A. (Ed.). *Química Supramolecular E Nanotecnologia*. São Paulo: Editora Atheneu, 2014. cap. 14, p. 268–289. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- FRENKEL, J.; DORFMAN, J. Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies. *Nature*, v. 126, n. 3173, p. 274–275, 1930. Citado na página 19.
- GORE, S. et al. Influence of bi³⁺-doping on the magnetic and mössbauer properties of spinel cobalt ferrite. *Dalton Transactions*, v. 44, n. 14, p. 6384–6390, 2015. Citado na página 39.
- GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles of biomedical applications. *Biomaterials*, v. 26, p. 3995–4021, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.
- HUETTEL, S. et al. *Functional Magnetic Resonance Imaging*. 2. ed. [S.l.]: Sunderland: Sinauer, 2009. 542 p. Citado na página 21.
- JACINTHO, G. V. de M. *Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe₂O₄ (M = Fe e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais*. 2007. Dissertação (Mestrado) — UnB, Brasília. Citado na página 36.
- JUNIOR, J. V. *Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua Caracterização Microestrutural e de Propriedades Magnéticas*. 2015. Dissertação (Mestrado) — UFRGS, Porto Alegre. Citado 3 vezes nas páginas 17, 18 e 55.
- KAURA, H. et al. Structural, thermal and magnetic investigations of cobalt ferrite doped with zn²⁺ and cd²⁺ synthesized by auto combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 474, p. 505–511, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- LANTZ, M. A. et. al. *123 Gbit/in² Recording Areal Density on Barium Ferrite Tape*. 2015. 1111-3219 p. Citado na página 24.
- LEE, E. J. H. *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de óxido de estanho (SnO₂) a partir de suspensões coloidais*. 2004. Dissertação (Mestrado) — UFSCAR, São Carlos. Citado na página 59.
- LEITE, R. C. *Coercividade e anisotropia magnética e magneto-ópticas em nanocolóides magnéticos*. 2011. Dissertação (Mestrado) — UnB, Brasília. Citado na página 14.
- LU, A.-H. et al. *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*. 2007. 1222-1244 p. Citado na página 19.
- MAAZ, K. et al. Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Physica B: Condensed Matter*, v. 404, n. 21, p. 3947–3951, 2009. Citado na página 41.
- MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise*. [S.l.]: Laboratório de Materiais, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.

MCCARTHY, J. R. The future of theranostic nanoagents. *Nanomedicine*, v. 4, p. 639–695, 2009. Citado na página 20.

MORAIS, E. A. de. *Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos*. 2002. Dissertação (Mestrado) — USP, São Carlos. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 34.

MURUGESAN, C.; CHANDRASEKARAN, G. Impact of gd³⁺ substitution on the structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrite nanoparticles. *RSC Advances*, v. 5, n. 90, p. 73714–73725, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 44, 45, 46, 47 e 53.

NAIK, M. et al. Multifunctional properties of microwave-assisted bioengineered nickel doped cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, p. 1–18, 2019. Citado na página 42.

NOVAK, M. A. *Introdução ao magnetismo*. 2004. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>>. Citado na página 4.

OMELYANCHIK, A. et al. Tunable magnetic properties of ni-doped coFe₂O₄ nanoparticles prepared by the sol-gel citrate self-combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p. 387–391, 2019. Citado na página 42.

PIRES, M. J. M. *Avaliação da Anisotropia Magnética de Filmes Finos por Ressonância Ferromagnética*. 2002. Dissertação (Mestrado) — IFGW-Unicamp, Campinas. Citado na página 15.

RAUT, A. et al. Synthesis, structural investigation and magnetic properties of zn²⁺ substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 358-359, p. 87–92, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 42, 43 e 44.

REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 2. ed. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004. Citado 9 vezes nas páginas 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14 e 15.

RODRIGUES, A. D. G. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Física*, v. 34, n. 4, p. 4309/1 – 4309/9, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.

RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006. Citado na página 53.

SARGENTELLI, V.; FERREIRA, P. Nanopartículas magnéticas: O cobalto. *The name of the journal*, v. 35, n. 4, p. 153–163, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 2.

SAVIGNANO, V. *Artigo em destaque: Engenharia precisa na fabricação de válvulas de spin*. 2014. Disponível em: <<https://www.sbpmat.org.br/pt/artigo-em-destaque-engenharia-precisa-na-fabricacao-de-valvulas-de-spin/>>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

SHARIFIANJAZI, F. et al. Magnetic coFe₂O₄ nanoparticles doped with metal ions: A review. *Ceramics International*, 2020. Citado 5 vezes nas páginas 27, 30, 31, 32 e 39.

SILVA, J. B. et al. Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. *Materials science Engineering B*, v. 112, p. 182–187, 2004. Citado na página 56.

SOUZA, C. G. S. de. *Nanopartículas magnéticas multifuncionais: síntese e propriedades visando aplicação em diagnóstico e terapia em biomedicina*. 2011. Dissertação (Mestrado) — USP, São Carlos. Citado 3 vezes nas páginas 11, 12 e 20.

SPEAKMAN, S. A. *Basics of X-Ray Powder Diffraction*. Último acesso: 9 de maio de 2021. Disponível em: <prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

SRINIVASAMURTHY, K. et al. Tuning of ferrimagnetic nature and hyperfine interaction of ni doped cobalt ferrite nanoparticles for power transformer applications. *Ceramics Internacional*, v. 44, n. 8, p. 9194–9203, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 39, 40 e 41.

TARTAJ, P. et al. *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. 2003. R182-R197 p. Citado 5 vezes nas páginas 19, 20, 22, 23 e 24.

UFC. *A Magnetorresistência Gigante*. Disponível em: <<https://seara.ufc.br/pt/tintim-por-tintim/tecnologia/a-magnetorresistencia-gigante/>>. Citado na página 25.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. *Phys. Rev.*, v. 99, n. 6, 1955. Citado na página 55.

WANG, Z. et al. High-pressure x-ray diffraction and raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel CoFe_2O_4 . *Physical Review B*, v. 68, n. 094101, 2003. Citado na página 54.