

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais – PPGE3M**

**Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua  
Caracterização Microestrutural e de Propriedades  
Magnéticas**

*Janio Venturini Junior*

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

Março 2015

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais - PPGE3M**

**Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua  
Caracterização Microestrutural e de Propriedades  
Magnéticas**

*Janio Venturini Junior*

Bacharel em Química

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2015

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Profa. Dra. Nadir Ana Wiederkehr

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Doutor Carlos Pérez Bergman.

À Professora Doutora Annelise Kopp Alves.

Ao Professor João Batista e ao Laboratório de Magnetismo.

Aos Professores da banca.

Aos colegas de LACER.

Aos que me aguentam deste lado, na falta dos de lá.

Aos do outro lado, que me aguentavam quando os de cá faziam falta.

*Possunt quia posse videntur*

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>4</b>
3.1 FERRITAS.....	4
3.2 FERRITA DE COBALTO.....	7
3.3 ELETROMAGNETISMO.....	8
3.4 TIPOS DE MAGNETISMO .....	9
3.5 SÍNTESE SOL-GEL .....	13
3.6 ESPECTROSCOPIA MÖßBAUER .....	15
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>18</b>
4.1 MATERIAIS .....	18
4.2 MÉTODOS .....	18
4.2.1 <i>Síntese do Óxido de Ferro e Cobalto</i> .....	18
4.2.2 <i>Caracterização das Ferritas Sintetizadas</i> .....	20
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>23</b>
5.1 OBTENÇÃO DA FERRITA DE COBALTO .....	23
5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	24
5.2.1 <i>Avaliação das fases e cristalinidade das ferritas</i> .....	24
5.2.2 <i>Espectroscopia Raman</i> .....	26
5.2.3 <i>Morfologia das ferritas sintetizadas</i> .....	27
5.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	32
5.3.1 <i>Curvas de histerese magnética</i> .....	32
5.3.2 <i>Espectroscopia Mößbauer</i> .....	35
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>41</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>42</b>

REFERÊNCIAS ..... 43

Figura 1.1. Número de artigos indexados no ScienceDirect contendo o termo “magnetic nanoparticles” em 26/Nov/14.....	2
Figura 3.1. À esquerda, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em sua forma encontrada na natureza. À direita, dispositivos magnéticos feitos a partir deste material. Adaptados de <sup>3</sup> .....	4
Figura 3.2. Estrutura do espinélio $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , material protótipo do grupo espacial do espinélio ( $\text{Fd}3\text{m}$ ). Esta estrutura compõe-se de um retículo cfc de ânion $\text{O}^{2-}$ (vermelho), com as posições tetraédricas ocupadas pelo $\text{Mg}^{2+}$ (amarelo) e as octaédricas pelo $\text{Al}^{3+}$ (azul). Adaptado de <sup>14</sup> . .....	5
Figura 3.3. Estrutura da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , um espinélio misto. Neste material, o ferro ocupa tanto posições octaédricas, quanto tetraédricas. Adaptado de <sup>18</sup> .....	6
Um esquema dos possíveis alinhamentos dos momentos magnéticos dentro de um cristal está exposto na Figura 3.4. ....	11
Figura 3.5. Representação dos alinhamentos dos momentos magnéticos em diferentes tipos de magnetismo. Adaptado de <sup>42</sup> .....	11
A condensação também pode proceder com a eliminação de uma molécula de etanol. Com o tempo, estes dímeros também irão reagir até que uma rede polimérica se forme (Figura 3.6), conferindo à mistura a viscosidade característica dos processos sol-gel. ....	14
Figura 3.7. À esquerda, estrutura do monômero de TEOS; à direita, um exemplo de estrutura intermediária provável durante os primeiros passos da formação da estrutura reticular do gel (após hidrólise completa do TEOS). ....	14
Figura 3.8. Esquema das interações magnéticas quantizadas analisadas em espectroscopia Mößbauer.....	17
Figura 4.1. Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho para as etapas de síntese e caracterização dos produtos. ....	18
Figura 4.2. (a) Xerogel obtido após a secagem do gel a $110^\circ\text{C}$ por 12 h, (b) Produto obtido após tratamento térmico. ....	19
Figura 5.1. Análise termogravimétrica (ATG) do xerogel submetido a um pré-tratamento térmico à temperatura de $300^\circ\text{C}$ . ....	23



Figura 5.2. Difratogramas das amostras de ferrita de cobalto tratadas termicamente a diferentes temperaturas. O asterisco (*) corresponde a uma reflexão relacionada à hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). .....	24
Figura 5.3. Espectros de Raman ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) das amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ tratadas a $750^\circ\text{C}$ , $800^\circ\text{C}$ e $850^\circ\text{C}$ . .....	26
Figura 5.4. Volume de $\text{N}_2$ adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) para a amostra tratada a $750^\circ\text{C}$ . .....	27
Figura 5.5. Volume de $\text{N}_2$ adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) para a amostra tratada a $800^\circ\text{C}$ . .....	28
Figura 5.6. Volume de $\text{N}_2$ adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) para a amostra tratada a $850^\circ\text{C}$ . .....	28
Figura 5.7. Imagens de MEV da ferrita de cobalto tratada a $750^\circ\text{C}$ em diferentes ampliações.....	30
Figura 5.8. Imagens de MEV da ferrita de cobalto tratada a $800^\circ\text{C}$ em diferentes ampliações.....	30
Figura 5.9. Imagens de MEV da ferrita de cobalto tratada a $850^\circ\text{C}$ . À esquerda, uma região de morfologia similar às anteriores. À direita, região onde as partículas se encontram menos aglomeradas.....	31
Figura 5.10. Curva de histerese magnética da amostra tratada termicamente a $750^\circ\text{C}$ . .....	32
Figura 5.11. Curva de histerese magnética da amostra tratada termicamente a $800^\circ\text{C}$ . .....	33
Figura 5.12. Curva de histerese magnética da amostra tratada termicamente a $850^\circ\text{C}$ . .....	33
Figura 5.13. Espectro Mößbauer da amostra tratada termicamente a $750^\circ\text{C}$ (linha preta) com o resultado do ajuste para seus componentes. ....	35
Figura 5.14. Espectro Mößbauer da amostra tratada termicamente a $800^\circ\text{C}$ (linha preta) com o resultado do ajuste para seus componentes. ....	36
Figura 5.15. Espectro Mößbauer da amostra tratada termicamente a $850^\circ\text{C}$ (linha preta) com o resultado do ajuste para seus componentes. ....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Materiais magnéticos comuns e suas faixas de coercividade ( $H_c$ ). Adaptado de <sup>2; 44; 45; 46; 47; 48</sup> .....	13
Tabela 5.1. Parâmetros de rede e limite mínimo do tamanho médio de cristalito para diferentes temperaturas de tratamento térmico de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtidos pelo emprego da equação de Scherrer.....	25
Tabela 5.2. Área específica e tamanho médio estimado de aglomerado para a ferrita de cobalto tratada a diferentes temperaturas.....	29
Tabela 5.3. Dados das curvas de histerese magnética da ferrita de cobalto tratada termicamente a diferentes temperaturas.....	34
Tabela 5.4. Parâmetros hiperfinos para diferentes posições do ferro, obtidos através do ajuste dos espectros Mößbauer ( $\text{Fe}_{\text{Oh}}$ – posição octaédrica; $\text{Fe}_{\text{Td}}$ – posição tetraédrica; $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ – ferro em hematita; Fe SP – ferro superparamagnético). .....	37
Tabela 5.5. Porcentagem de ocupação das posições pelo ferro em diferentes ambientes obtida a partir de espectroscopia Mößbauer para diferentes temperaturas de tratamento (. .....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET – Brunauer-Emmett-Teller

$B_{\text{Hf}}$  – campo hiperfino

CitOH – ácido cítrico

$\delta$  – deslocamento Isomérico

DRX – difração de Raios X

emu – unidade eletromagnética

EQ – desdobramento quadrupolar

EtOH - etanol

$\text{Fe}_{\text{Oh}}$  – ferro em posição octaédrica

$\text{Fe}_{\text{Td}}$  – ferro em posição tetraédrica

Fe SP – ferro superparamagnético

Fe/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – ferro em hematita

$H_C$  - coercividade

MEV – microscopia Eletrônica de Varredura

$M_r$  – magnetização remanente

$M_s$  c magnetização de saturação

mmol – milimol

ATG – Análise termogravimétrica

$\tau$  - tamanho médio dos domínios cristalinos

$K$  – fator de forma

$\lambda$  – comprimento de onda

$\beta$  – alargamento da reflexão na metade da intensidade máxima

$\theta$  – ângulo de Bragg

$r$  – raio das partículas

$m$  – massa total

$A_s$  – área superficial

$\rho$  – densidade

$X$  – fração relativa de íons

## RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a síntese por sol-gel da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), variando-se a temperatura de tratamento térmico do xerogel. Nitrato de ferro e nitrato de cobalto foram utilizados como fonte de cátions e ácido cítrico como mineralizador. Os produtos obtidos, tratados a 750, 800 e 850°C, tiveram sua microestrutura e propriedades magnéticas investigadas no intuito de encontrar correlações entre as condições de síntese, as posições ocupadas pelos cátions dentro da estrutura espinélio do composto e as propriedades magnéticas medidas. Estudos de difratometria de raios X exibiram reflexões características da estrutura espinélio, o que sugere que o tratamento térmico não afetou significativamente a estrutura cristalina do material. Uma fração secundária de hematita também foi observada. As ferritas apresentaram área superficial específica (por BET) de aproximadamente  $4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Imagens por MEV indicam que o material apresenta-se aglomerado. Quanto às propriedades magnéticas, um máximo de coercividade de 1405.2 Oersted foi encontrado para a amostra tratada a 800°C. Espectros Mößbauer indicaram um baixo grau de inversão nos espinélios formados, o que é incomum para a ferrita de cobalto. Subtraindo do espectro obtido por Mößbauer o excesso de ferro na forma de hematita, há um forte indicativo que a ferrita foi sintetizada de maneira sub-estequiométrica deficiente em ferro.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto, síntese por sol-gel, nanopartículas magnéticas, espectroscopia Mößbauer.

## ABSTRACT

We herein report a study on the sol-gel synthesis of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) and the effect of treatment temperature on the product outcome. Iron nitrate and cobalt nitrate were used as cation sources and citric acid as mineralizer. Products treated at 750, 800 and 850°C had their microstructure and magnetic properties assessed in order to correlate their synthesis conditions, the positions in which the cations are inserted in the spinel structure and the magnetic behavior displayed by the ferrites. X-ray diffractometry studies exhibit the characteristic reflections of spinel group materials, suggesting that the thermal treatment does not sensibly affect the crystalline structure of the material. A secondary fraction of hematite was also observed. The ferrites exhibit a specific surface area (from BET) of approximately  $4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . SEM images indicate the material forms agglomerates. As to the magnetic properties, a maximum of 1405.2 Oersted was achieved for the sample treated at 800°C. Mößbauer spectra indicate a fairly low inversion degree in the synthesized materials, which is rather unusual for cobalt ferrite. After deducting the iron fraction present in the form of hematite, there are strong indications that cobalt ferrite was synthesized as a substoichiometric iron-deficient spinel.

Keywords: Cobalt ferrite, sol-gel synthesis, magnetic nanoparticles, Mößbauer spectroscopy.

# 1 INTRODUÇÃO

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais funcionais é um dos grandes focos de grupos de pesquisa ao redor do mundo. A revolução das tecnologias de informação, iniciada nas últimas décadas com a popularização de computadores e similares, pressiona agressivamente os cientistas na busca de novos materiais que possibilitem maiores avanços neste setor.

Dentre as categorias de materiais de grande importância para computação, destacam-se os materiais magneticamente ativos. Estes materiais são aplicados nas mais diversas áreas, do armazenamento de informação à leitura e ao processamento desta.

Devido ao menor controle de dopagem e a vazamentos de corrente por tunelamento, os limites teóricos de eficiência de semicondutores tradicionais de silício estão sendo paulatinamente alcançados com sua miniaturização. Novos materiais que permitam uma maior velocidade de processamento de informações vêm sendo incansavelmente procurados. Uma alternativa ascendente é o campo da spintrônica, que busca explorar ambos a carga fundamental e o momento magnético dos elétrons, ou seja, seu spin, em dispositivos de estado sólido.

Desenvolvimentos na área de materiais magneticamente ativos iniciaram uma revolução na área de controle de coerência de spin (e.g. válvulas de spin, memórias RAM magnetoresistivas, discos rígidos). Particularmente, a descoberta da magnetoresistência gigante (GMR), que rendeu o Nobel de Física de 2007 para A. Fert e P. Grünberg, permitiu a criação de vários dispositivos para esse novo tipo de computação de dados.

Além de suas funções mais óbvias no armazenamento de informação, a miniaturização dos materiais magnéticos os torna aplicáveis em vários novos campos. A utilização de nano-ímas em tratamentos de hipertermia é uma destas funcionalidades recentes. Estudos promissores mostram que estes magnetos são altamente efetivos na destruição localizada de células cancerígenas, quando submetidos a irradiação por micro-ondas.

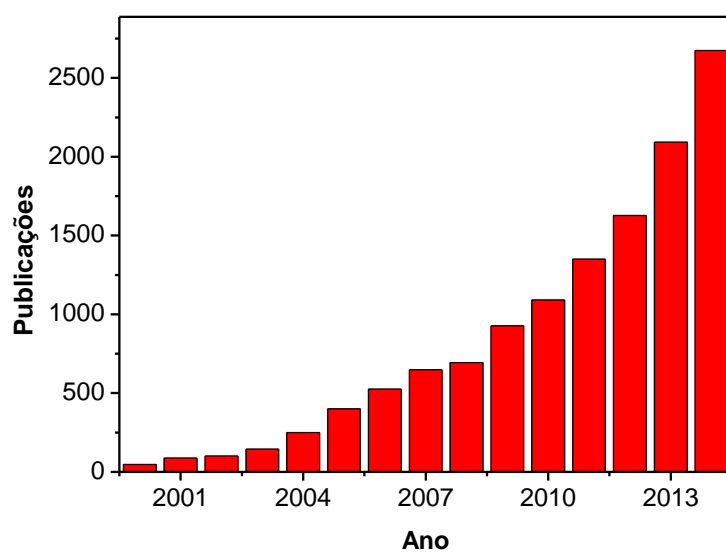


Figura 1.1. Número de artigos indexados no ScienceDirect contendo o termo “magnetic nanoparticles” em 26/Nov/14.

A partir desta constatação, torna-se evidente para a indústria de alta tecnologia a importância de materiais magnéticos cada vez mais aptos para aplicações de alto valor agregado. Assim, a pesquisa e desenvolvimento de novos compostos magnéticos têm por base não só sua síntese, mas o controle da relação entre os parâmetros processuais, a formação da microestrutura e as propriedades magnéticas a esta associadas. É nesse contexto que se insere este trabalho.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho consiste na síntese de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por sol-gel, e sua caracterização microestrutural e de propriedades magnéticas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Para alcançar o objetivo geral proposto, é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os efeitos da temperatura de tratamento térmico do xerogel sobre a ferrita de cobalto preparada pelo método sol-gel;
- Caracterizar os produtos através das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , magnetometria e espectroscopias Raman e Mößbauer.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Ferritas

As ferritas são uma classe de materiais magnéticos baseados em óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e um ou mais metais de transição.<sup>1</sup> Amplamente utilizadas na indústria, estes materiais são geralmente ferrimagnéticos e isolantes, características que poucos materiais apresentam simultaneamente.<sup>2</sup> A magnetita – óxido de ferro (II),(III) – é o protótipo destes compostos.



Figura 3.1. À esquerda, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em sua forma encontrada na natureza. À direita, dispositivos magnéticos feitos a partir deste material. Adaptados de <sup>3</sup>.

As ferritas têm sido amplamente utilizadas como materiais magnéticos para aplicações em baixa e alta frequência.<sup>2</sup> Atualmente, esta classe de materiais tem sido extensivamente estudada para futuras aplicações em spintrônica.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  são fortes candidatos para materiais de filtros de *spin*: recentemente, a ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) demonstrou uma eficiência de 22% nesta função.<sup>4; 5</sup>

Várias ferritas também demonstram elevada atividade catalítica em reações de decomposição de compostos orgânicos, o que possibilita aplicações na área de tratamento de resíduos industriais e domésticos. Em literatura, encontra-se uma ampla gama de compósitos de ferritas que se mostram cataliticamente eficientes e de alta reciclabilidade, além de ambientalmente inócuas.<sup>6; 7; 8; 9; 10; 11; 12</sup>

As ferritas podem demonstrar magnetismo tanto duro, quanto mole. A maior parte das ferritas de interesse comercial apresenta magnetismo de fácil inversão. Devido a este caráter, muitas são aplicadas no processamento de sinais eletrônicos: elas podem filtrar, transformar, absorver ou concentrar sinais.

Estes compostos normalmente cristalizam em estruturas do grupo espacial do espinélio ( $A^2+B_2^3+O_4$ ,  $Fd\bar{3}m$ , nº 267). Nesta estrutura, o ânion  $O^{2-}$  forma um sub-retículo cúbico de face centrada, com os cátions divalentes A ocupando um oitavo das posições tetraédricas e os trivalentes, B, metade dos interstícios octaédricos.<sup>13</sup> Um exemplo desta estrutura está demonstrado na Figura 3.2, onde se apresenta a estrutura comum ao grupo espinélio.

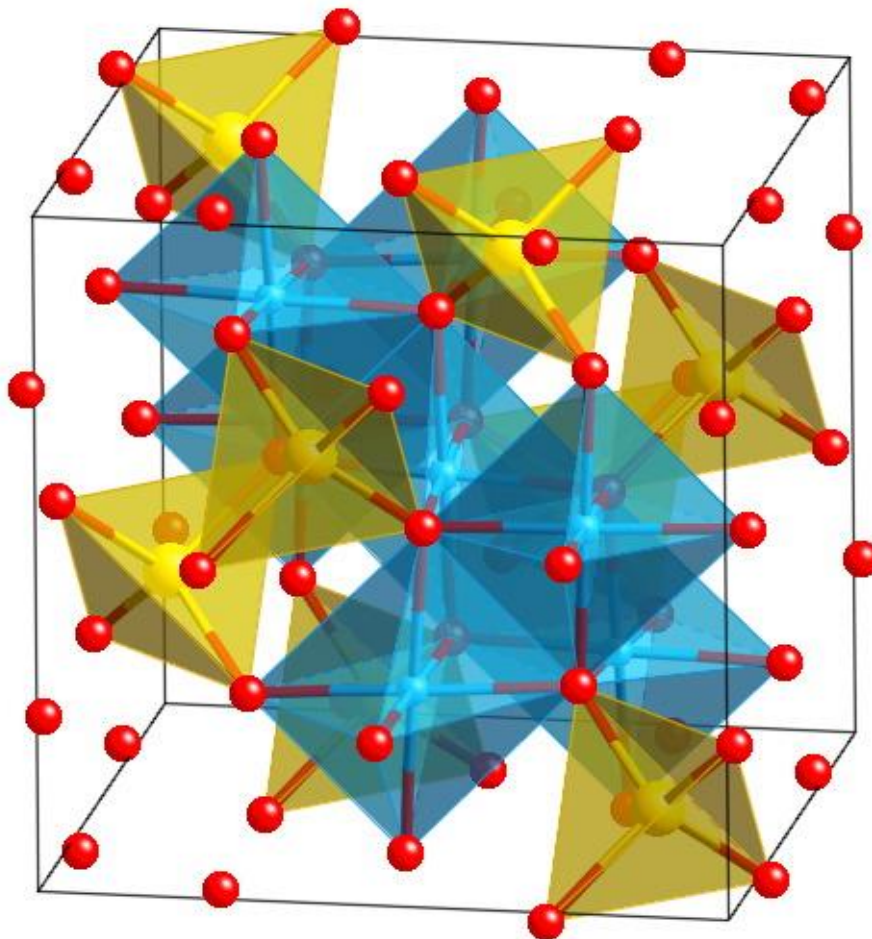


Figura 3.2. Estrutura do espinélio  $MgAl_2O_4$ , material protótipo do grupo espacial do espinélio ( $Fd\bar{3}m$ ). Esta estrutura compõe-se de um retículo cfc de ânion  $O^{2-}$  (vermelho), com as posições tetraédricas ocupadas pelo  $Mg^{2+}$  (amarelo) e as octaédricas pelo  $Al^{3+}$  (azul). Adaptado de <sup>14</sup>.

Ao contrário da magnetita, algumas ferritas se cristalizam numa estrutura de espinélio invertido. Nesta estrutura, o ânion  $O^{2-}$  continua formando um sub-retículo cúbico de face centrada; entretanto, as posições tetraédricas são agora ocupadas pelo cátion trivalente, enquanto as octaédricas (metade das disponíveis) são ocupadas pelos cátions divalentes e trivalentes restantes.<sup>15</sup> Sua estrutura química é definida por  $(Fe^{3+})(M^{2+}Fe^{3+})O_4$  e pode ser encontrada naturalmente no  $CuFe_2O_4$ . Esta modificação costuma ser explicada pelas energias de estabilização do campo cristalino. A preferência natural de alguns cátions de metais de transição por posições octaédricas ou tetraédricas, causada pela estrutura de seus orbitais  $d$ , pode levar a essa inversão de estrutura em alguns espinélios.<sup>16</sup> A estrutura do espinélio invertido pode também ser visualizada na Figura 3.2, se trocarmos os ânions nos tetraedros por metade dos ânions nos octaedros.

Várias ferritas também apresentam uma estrutura intermediária entre espinélio normal e invertido. Estes são ditos espinélios mistos e também são comumente encontrados na natureza. Espinélios mistos podem ser entendidos pela fórmula  $A_{1-x}B_x(A_xB_{2-x})O_4$ , com  $x$  definindo o grau de inversão do espinélio.<sup>17</sup> Na realidade, a maior parte dos materiais apresenta algum grau de inversão; alguns, entretanto, exibem uma forte tendência a  $x=0$  (espinélio normal) ou  $x=1$  (espinélio misto). Uma estrutura de espinélio misto está exposta na Figura 3.3.

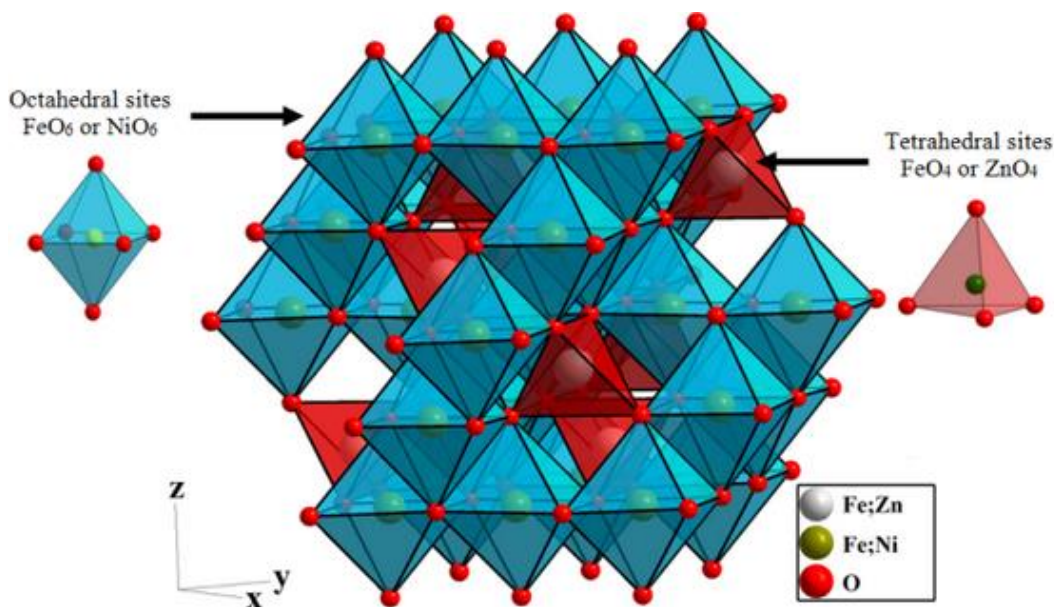


Figura 3.3. Estrutura da ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , um espinélio misto. Neste material, o ferro

ocupa tanto posições octaédricas, quanto tetraédricas. Adaptado de <sup>18</sup>.

Dentre as ferritas magnéticas, um material apresenta grande importância industrial e científica: a ferrita de cobalto.

### 3.2 Ferrita de Cobalto

O óxido duplo de ferro e cobalto ( $\text{Co}^{2+}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$ ) tem atraído considerável interesse devido às várias características interessantes apresentadas por este composto. Como outras ferritas em geral, o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresenta elevada estabilidade química e térmica.<sup>19</sup> Entretanto, diferente das ferritas comuns, a ferrita de cobalto apresenta coercividades elevadas e uma forte anisotropia magnetocristalina (derivada do íon  $\text{Co}^{2+} 3d^7$ ),<sup>20</sup> que a tornam excelente candidata para utilização em ímãs permanentes, meios de gravação e fluidos magnéticos.

Devido às características demonstradas acima, este material tem sido estudado para variadas aplicações. As mais promissoras se encontram na área de medicina.<sup>21</sup> Partículas dispersas de ferrita de cobalto fornecem geração de calor efetiva e controlada em tratamentos de hipertermia.<sup>22</sup> Além disso, a alta relação entre taxas de relaxação nuclear  $T_1$  e  $T_2$  fizeram deste material um foco de pesquisas como possível contraste na área de ressonância magnética, possibilitando a observação de células cancerígenas metastáticas. Ainda dentro das ciências médias, partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  têm sido estudadas como suportes mais eficientes na separação de DNA genômico, substituindo os atuais suportes de sílica. Entrega localizada de medicamentos, biossensores e magnetofecção baseados em ferrita de cobalto também têm sido amplamente estudados.<sup>21</sup>

Também na área industrial, este composto encontra larga aplicação. Catalisadores baseados neste material mostraram-se eficazes na oxidação de compostos orgânicos comumente encontrados em águas residuais.<sup>23; 24</sup> Seu magnetismo inerente também facilita a separação do catalisador da solução reagida, visto que essa pode ser feita passando-se um simples ímã pelo reator. A ferrita de cobalto também é empregada industrialmente na produção de ferrofluidos e meios de gravação, entre outros.<sup>25</sup>

Na área de novas tecnologias, o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tem sido estudado como material de ânodo em baterias de íon-lítio, substituindo a onipresente grafita.<sup>26; 27; 28</sup> A ferrita

de cobalto apresenta capacidades específicas até três vezes maiores que o material utilizado atualmente, o que possibilitaria uma revolução na área de dispositivos móveis e de automóveis elétricos.<sup>26; 29</sup> Também na área de tecnologias sustentáveis, vários grupos de pesquisa ao redor do mundo têm estudado o óxido de ferro e cobalto como catalisador na produção de hidrogênio.<sup>30</sup>

A ferrita de cobalto apresenta uma estrutura cristalina relativamente complexa.<sup>31</sup> Ela geralmente não se cristaliza com espinélio normal, nem como invertido. Em vez destes, o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tende a formar uma estrutura de espinélio misto, com os interstícios tetraédricos e octaédricos sendo ocupados randomicamente pelos cátions di e trivalente.<sup>32</sup> Sua fórmula pode ser definida como  $(\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})(\text{Co}_x^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+})\text{O}_4$ , com uma tendência predominantemente inversa ( $x$  tendendo a um).<sup>33</sup> Sendo a ferrita de cobalto um material ferrimagnético, esta ocupação de posições intersticiais é de suma importância na determinação do momento magnético líquido apresentado pelo material.

A termodinâmica dita que um terço das posições tetraédricas seja ocupado pelo cobalto, num arranjo  $\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{2/3}(\text{Co}_{2/3}\text{Fe}_{4/3})\text{O}_4$ , para maximizar a entropia configuracional do retículo cristalino.<sup>33</sup> Entretanto, a cinética de cristalização da ferrita tem um papel muito mais importante na definição da estrutura, principalmente no caso do óxido de ferro e cobalto, no qual a dependência térmica do arranjo catiônico é pronunciada.<sup>34</sup> Os parâmetros térmicos utilizados durante a síntese já foram demonstrados como sendo de extrema importância no arranjo tridimensional dos cátions dentro da estrutura espinélio do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .<sup>35; 36; 37</sup>

Para uma compreensão mais aprofundada do surgimento das propriedades magnéticas desta ferrita, faz-se necessária uma breve introdução sobre o eletromagnetismo.

### 3.3 Eletromagnetismo

O Eletromagnetismo é uma das quatro forças fundamentais da Natureza. Para o conhecimento atual, esta interação surgiu aproximadamente  $10^{-12}$  segundos após o *Big Bang*, antes mesmo da formação de prótons e nêutrons, quando a força eletrofraca se separa em eletromagnetismo e força nuclear fraca.<sup>38</sup>

Seu nome composto vem do grego e expressa as duas facetas desta força. A palavra ἤλεκτρον, *ēlektron*, significa âmbar, um material conhecido desde a Antiguidade por atrair materiais leves quando atritado (fenômeno conhecido hoje como eletricidade estática). Magnetismo vem da palavra μαγνήτης λίθος, *magnítis líthos*, uma variedade magnética de minério de ferro encontrada na região de Magnésia, na Grécia.

A força eletromagnética determina os principais comportamentos de átomos e moléculas. Todos os processos da Química, que governa as interações entre elétrons e seus átomos, podem ser reduzidos ao estudo de interações eletromagnéticas. Outro aspecto importante desta força é que uma grande parte dos fenômenos comuns de transferência de energia é intermediada por ela através de sua partícula associada, o fóton.<sup>39</sup> O eletromagnetismo é uma força de curta distância, entretanto é considerada a segunda mais forte dentre as forças fundamentais: basta notar que um pequeno ímã de cozinha consegue vencer a atração gravitacional de todo o planeta.

O Magnetismo é um dos aspectos ligados a essa interação fundamental. Cargas elétricas em movimento ou momentos magnéticos fundamentais associados a partículas elementares criam um campo magnético, que por sua vez interage com outras correntes ou partículas.<sup>39</sup> Todo ímã tem dois polos inseparáveis\*: o norte, de onde por definição saem as linhas de campo, e o sul, onde estas linhas retornam.

A interação de um corpo com o campo magnético local é ditada pelo arranjo dos elétrons em seu interior. Estas relações podem apresentar diversas formas, como apresentado a seguir.

### 3.4 Tipos de Magnetismo

Absolutamente todos os materiais interagem com campos magnéticos. Elétrons circulando o núcleo de um átomo, quando inseridos em um campo magnético, são afetados pela força de Lorentz e criam um campo induzido de

---

\* Cabe ressaltar que a procura por monopolos magnéticos, uma das predições de certas teorias de unificação e de supercordas, tem se mostrado infrutífera até o momento.

sentido oposto ao original, sendo efetivamente repelidos pelo campo aplicado<sup>†</sup>. Este efeito universal é chamado de diamagnetismo. Os materiais que não apresentam nenhuma outra interação magnética são denominados diamagnéticos.

Materiais que apresentam orbitais (atômicos ou moleculares) incompletos interagem de modo diverso com o campo eletromagnético. O Princípio de Exclusão de Pauli requer que elétrons emparelhados apresentem momentos inversos, que se cancelam mutuamente; entretanto, elétrons desemparelhados têm liberdade para alinhar seu spin em qualquer direção.<sup>40</sup> Sob ação de um campo magnético, estes elétrons se alinham numa direção paralela à do campo aplicado. Tal fenômeno é chamado de paramagnetismo e é apresentado por vários complexos de coordenação – com orbitais atômicos incompletos – e pela molécula de O<sub>2</sub>, com orbitais moleculares incompletos. Este efeito é várias ordens de magnitude mais forte que o diamagnetismo.<sup>40</sup>

Certos materiais apresentam magnetização espontânea, ou seja, seus spins já se encontram alinhados mesmo sem ação de um campo externo. Caso todos os spins no cristalito estejam apontando uma mesma direção, os momentos magnéticos excedentes se somam e um efeito macroscópico muito forte pode ser observado. Este é o fenômeno do ferromagnetismo e é uma das mais intensas formas de interação com o campo magnético. Poucos materiais apresentam o ferromagnetismo verdadeiro, dentre eles ferro, cobalto e algumas terras raras.<sup>41</sup>

Existem formas particulares de ferromagnetismo onde os spins excedentes estão alinhados periodicamente de forma antiparalela. Caso os momentos magnéticos sejam de mesma intensidade e se anulem macroscopicamente, observa-se o antiferromagnetismo. Tal comportamento é raro na natureza e tende a aparecer somente a baixas temperaturas.<sup>40</sup>

Se os momentos tiverem intensidades diferentes (e.g. dois íon magnéticos diferentes na mesma célula unitária), a magnetização líquida é diferente de zero. Materiais que apresentam tal comportamento são chamados ferrimagnéticos. A magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), o primeiro material conhecido a demonstrar propriedades magnéticas, é um exemplo de estrutura ferromagnética. Os sub-retículos dos íons Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> estão arranjados de forma antiparalela; entretanto, como seus momentos

---

<sup>†</sup> Para uma descrição mais completa, torna-se necessária uma visão através da mecânica quântica.



magnéticos são diferentes, estes não se anulam e uma acentuada magnetização resultante pode ser observada.<sup>40</sup>

Um esquema dos possíveis alinhamentos dos momentos magnéticos dentro de um cristal está exposto na Figura 3.4.

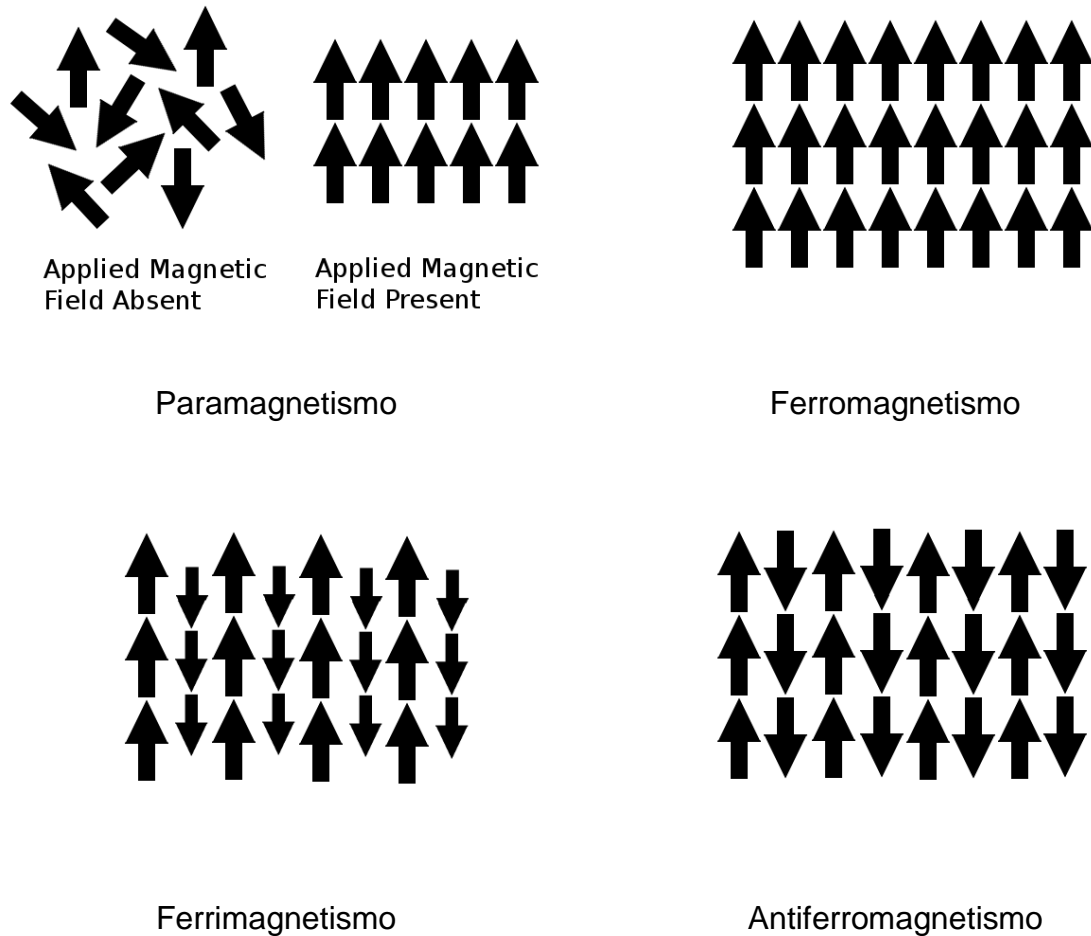


Figura 3.5. Representação dos alinhamentos dos momentos magnéticos em diferentes tipos de magnetismo. Adaptado de <sup>42</sup>.

Quando partículas ferro ou ferrimagnéticas são pequenas o suficiente para serem compostas por um único domínio magnético<sup>‡</sup>, surge o fenômeno do superparamagnetismo. Os spins eletrônicos rapidamente variam seu alinhamento sob influência da temperatura, devido à ausência de paredes de domínio. Caso o

<sup>‡</sup> Região do cristal em que todos os momentos magnéticos apontam na mesma direção e sentido.

tempo de medição do magnetismo seja longo o suficiente, estas partículas apresentam magnetização líquida nula.<sup>41</sup>

As formas de magnetismo apresentadas anteriormente são todas dependentes da temperatura em que se analisa o material. O ferromagnetismo, por exemplo, existe somente abaixo de uma temperatura limite, a Temperatura de Curie, acima da qual o alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos é perdido.

Materiais que apresentam magnetização espontânea podem ser ainda classificados em outras duas categorias, baseando-se na dificuldade em se desmagnetizar estes materiais. Este fator, chamado de coercividade ( $H_C$ ), é dado pela intensidade do campo necessário para zerar o magnetismo do material após este ter sido levado à saturação ( $M_S$ ). Materiais de coercividade alta (i.e. magnetização “permanente”) são ditos magneticamente duros e são aplicados, por exemplo, em gravação de dados. Por outro lado, materiais que facilmente perdem sua magnetização são ditos magnetos moles e são utilizados principalmente em aplicações que necessitam de inversão fácil de sentido de magnetização (e.g. núcleos de transformadores).<sup>40</sup>

Um exemplo de curvas de histerese típicas de materiais magnéticos está exposto na Figura 3.5. Valores de coercividade de materiais comuns encontram-se na Tabela 3.1.

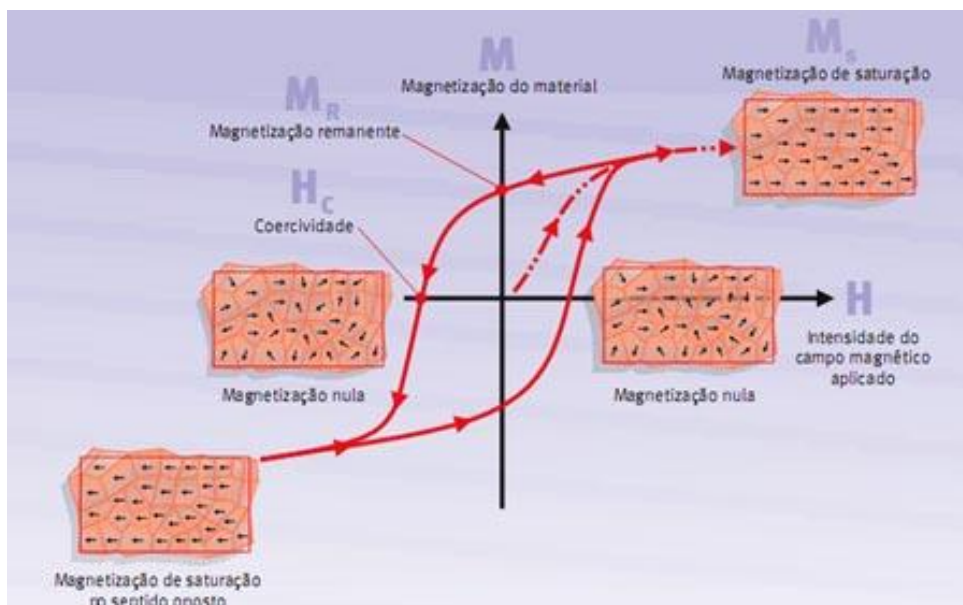


Figura 3.5. Diagrama demonstrando o comportamento e os parâmetros presentes numa curva de histerese magnética. Adaptado de <sup>43</sup>.

Tabela 3.1. Materiais magnéticos comuns e suas faixas de coercividade ( $H_c$ ). Adaptado de <sup>2</sup>: 44; 45; 46; 47; 48

Material	$H_c$ (Oe)	Material	$H_c$ (Oe)
FeNi <sub>4</sub>	10 <sup>-2</sup> - 1	AlNiCo	500 - 2000
Níquel	2-290	NdFeB	10000 - 25000
Ferritas	10 - 4000	SmCo	500 - 70000

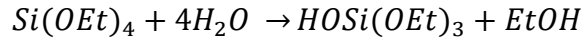
No intuito de controlar as posições ocupadas pelos cátions dentro da estrutura da ferrita de cobalto – e logo, seu magnetismo –, vários métodos de síntese já foram aplicados. Um deles se sobressai devido ao grande número de parâmetros que podem ser controlados para a obtenção de variados produtos: o método sol-gel.

### 3.5 Síntese sol-gel

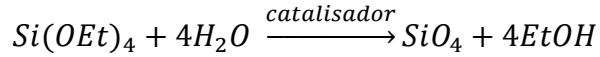
O método sol-gel é uma rota química úmida utilizada na síntese de suspensões coloidais de materiais inorgânicos ou híbridos. Ele é amplamente utilizado na ciência de materiais, principalmente na produção de cerâmicas, e é um dos métodos mais comuns na síntese de óxidos metálicos complexos, materiais metaestáveis e compostos híbridos orgânico-inorgânicos. As baixas temperaturas envolvidas e a homogeneidade em pequenas escalas são as principais vantagens deste processo.<sup>49</sup>

Apesar de existirem vários modos nos quais este método pode ser implementado, existem passos básicos compartilhados por todos: Um “sol” (solução) dos precursores evolui gradualmente para um gel através da condensação das moléculas contidas na mistura. Os precursores são tipicamente alcóxidos ou sais orgânicos e inorgânicos de metais, dissolvidos em meio aquoso ou em solventes. Muito comumente, catalisadores, aditivos – tais como surfactantes e polímeros – e agentes gelantes (e.g. ácidos carboxílicos) podem ser adicionados à mistura no intuito de direcionar a reação para formatos ou tamanhos finais desejados.

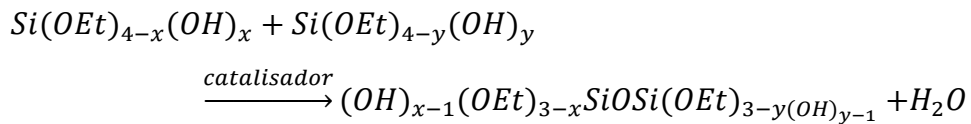
Um exemplo comum de processo sol-gel é a síntese de nanopartículas de sílica a partir do tetraetilortossilicato (TEOS). O grupo alcóxido é rapidamente hidrolisado na presença de água, de acordo com a seguinte equação <sup>49</sup>:



Em excesso de água ou na presença de catalisador, a reação pode seguir até estar completa:



Estas espécies parcial ou completamente hidrolisadas se condensam, liberando água:



A condensação também pode proceder com a eliminação de uma molécula de etanol. Com o tempo, estes dímeros também irão reagir até que uma rede polimérica se forme (Figura 3.6), conferindo à mistura a viscosidade característica dos processos sol-gel.

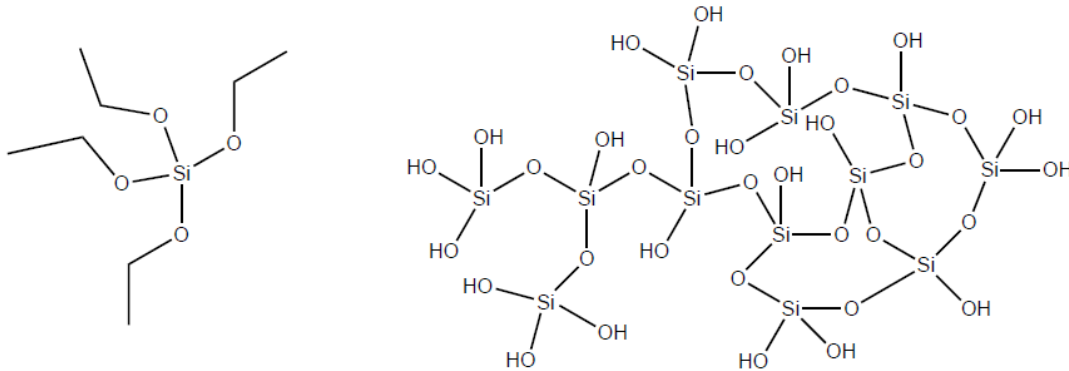


Figura 3.7. À esquerda, estrutura do monômero de TEOS; à direita, um exemplo de estrutura intermediária provável durante os primeiros passos da formação da estrutura reticular do gel (após hidrólise completa do TEOS).

Para remover solventes e produtos secundários desta estrutura, uma etapa de secagem é necessária, geralmente através do aquecimento do gel. A estrutura final do material é fortemente influenciada por esta etapa; aerogéis, por exemplo, tem sua estrutura definida na secagem, que ocorre por passagem de fluidos supercríticos. Para a maior parte dos materiais, a secagem por si só não é suficiente para um produto de alta qualidade. Um tratamento térmico adicional também é

necessário para uma policondensação completa, elevando a cristalinidade do material final.<sup>49</sup>

A condensação do TEOS é um exemplo de como outros agentes afetam o resultado da reação. Em meio ácido, os íons  $H^+$  direcionam a síntese para um produto polimérico com ligações cruzadas, visto que a hidrólise e a condensação acontecem simultaneamente. Por outro lado, sob concentração alta de íons hidroxilas, a reação tende a formar nanopartículas esféricas homogêneas, já que a hidrólise ocorre a uma taxa muito mais alta que a da condensação.

Além de sílica, o processo citado também pode ser aplicado para a síntese de óxidos de metais de transição – mais especificamente para o presente trabalho, de  $CoFe_2O_4$ . Devido à sua importância industrial, a síntese sol-gel das ferritas de arranjo espinélio foi extensivamente estudada. Entretanto, um estudo completo da influência dos parâmetros de síntese sol-gel de  $CoFe_2O_4$  ainda não pode ser encontrado em literatura.

Para analisar as posições atômicas ocupadas por cada cátion dentro de ferrita de cobalto sintetizada por métodos sol-gel, a difratometria de raios X mostra-se relativamente infrutífera. Os tamanhos dos íons ferro e cobalto são muito semelhantes, o que dificulta uma análise matemática dos difratogramas obtidos. Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que costuma ser útil na resolução de estruturas, não pode ser utilizada devido ao magnetismo apresentado pela ferrita. Para contornar tal problema, outra técnica se mostra muito mais proveitosa: a espectroscopia Mößbauer.

### **3.6 Espectroscopia Mößbauer**

A espectroscopia Mößbauer é uma técnica de espectrofluorescência nuclear baseada no efeito Mößbauer, utilizada principalmente como uma análoga da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), porém aplicável a átomos de ferro.

O efeito Mößbauer foi descrito pelo alemão Rudolf Mößbauer em 1957, o que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Física de 1961. Também chamado de *recoilless nuclear resonance fluorescence* (fluorescência ressonante nuclear sem recuo), este efeito envolve a conservação de momento quando da absorção de raios gama por um núcleo.<sup>50</sup>

Em fluidos, núcleos estão livres para recuar quando emitem radiação gama, para que o momento total do sistema seja conservado. Em um cristal sólido, entretanto, núcleos que absorvem radiação não possuem essa liberdade e dispersam a energia de recuo na forma de vibrações de conjuntos de átomos (fônons). O físico alemão descobriu que certa parte da energia de recuo é emitida como um movimento do cristal como um todo, com perda praticamente nula de energia.

A espectroscopia baseada nesse efeito consiste na irradiação de uma amostra com raios gama do mesmo isótopo e a medição da quantidade de fótons transmitidos a um detector. Como os ambientes químicos ao redor de cada núcleo são diferentes para cada composto, a energia absorvida é diferente para diferentes materiais, em uma maneira análoga à do RMN.<sup>50</sup>

Para prover os diferentes comprimentos de onda passíveis de absorção, utiliza-se do efeito Doppler. A fonte de raios gama é acelerada dentro do equipamento, o que resulta numa banda de emissão ao redor da emissão natural do isótopo utilizado. Esta velocidade de varredura costuma ser baixa: para o  $^{57}\text{Fe}$ , por exemplo, utiliza-se uma faixa de  $\pm 11 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Devido à relação entre a velocidade da fonte e a energia absorvida, espectros Mößbauer costumam ser apresentados com valores de velocidade no eixo das abscissas.

Vários fatores costumam afetar os espectros obtidos. Os três mais importantes estão descritos a seguir:

- Deslocamento isomérico ( $\delta$ ) é uma medida do deslocamento do espectro em relação à velocidade da fonte. Este parâmetro é dependente do estado de oxidação do íon e da sua vizinhança próxima.

- Desdobramento quadrupolar (EQ) é resultado da distribuição não esférica de cargas ao redor do íon estudado. Para o íon ferro, ele causa o surgimento de um dubleto ao redor do valor do deslocamento isomérico.

- Campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) relaciona-se com a interação do momento magnético do íon analisado com o campo proveniente da vizinhança ou aplicado. No caso do ferro, esta interação resulta num sexteto.

As possíveis interações analisadas em espectroscopia Mößbauer são apresentadas na Figura 3.7.

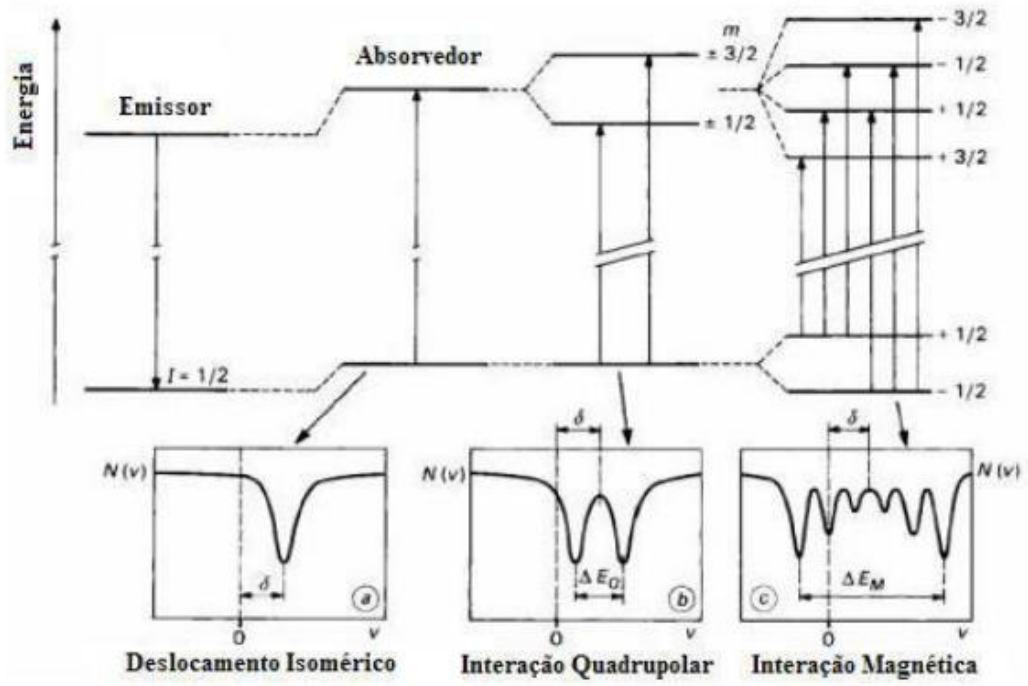


Figura 3.8. Esquema das interações magnéticas quantizadas analisadas em espectroscopia Mössbauer.

## 4 METODOLOGIA

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma representativo da metodologia empregada neste estudo.

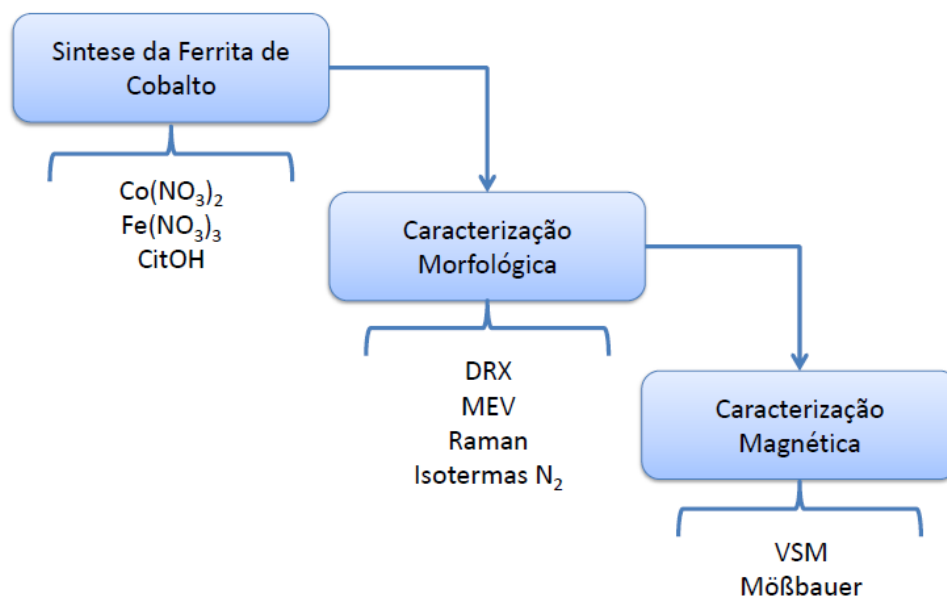


Figura 4.1. Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho para as etapas de síntese e caracterização dos produtos.

### 4.1 Materiais

Para a síntese da ferrita de cobalto, foram utilizados nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Vetec, mínimo 98,0%), nitrato de cobalto hexaidratado ( $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica, mínimo 98%) e ácido cítrico anidro ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Dinâmica, mínimo 99,5%). A água utilizada como meio reacional foi previamente deionizada.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Síntese do Óxido de Ferro e Cobalto

Para a produção de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , foram utilizados os nitratos destes metais como fonte de cátions. Quantidades de 0,8733 g (3 mmol) de nitrato de cobalto



hexahidratado, 2,4240 g (6 mmol) de nitrato de ferro nonahidratado e 1,7217g (9 mmol) de ácido cítrico anidro, numa razão de 1:2:3 de Co:Fe:CitOH, foram dissolvidas em 20 mL de água deionizada dentro de um béquer de 100 mL. A mistura foi colocada sob agitação magnética à temperatura ambiente até a dissolução total dos componentes. A solução obtida foi então aquecida em banho-maria a 85°C, ainda sob agitação magnética, por 1,5 h até que esta se tornasse um gel alaranjado.

Nesta etapa, o gel úmido foi transferido para um forno mufla (Sanchis) com saída para gases no qual passou por um processo de secagem a 110°C por 12 horas. O xerogel marrom-escuro obtido foi então cominuído e transferido para um cadinho de alumina (25 mL).

Este cadinho foi levado ao forno para tratamento térmico. A partir da temperatura ambiente, o material foi aquecido a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup> até atingir 750, 800 ou 850°C. O patamar foi mantido por 4 horas, após as quais o forno foi resfriado sob condições ambientes. O sólido preto resultante foi subsequentemente moído com graal e pistilo e submetido a caracterização.

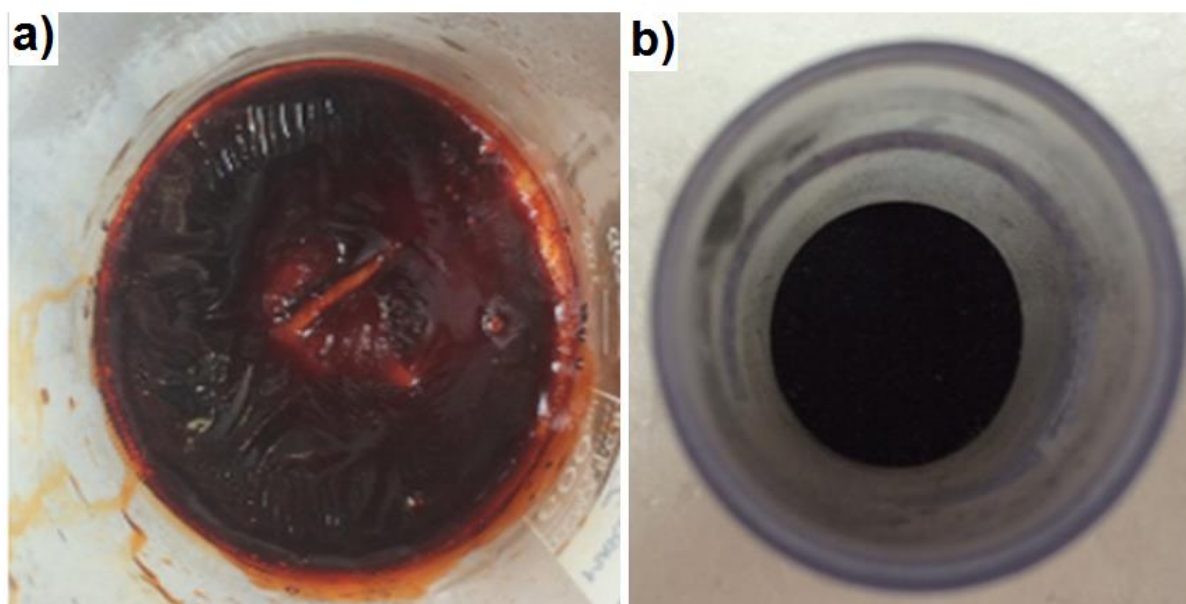


Figura 4.2. (a) Xerogel obtido após a secagem do gel a 110°C por 12 h, (b) Produto obtido após tratamento térmico.

## 4.2.2 Caracterização das Ferritas Sintetizadas

### 4.2.2.1 Caracterização Morfológica

A análise morfológica das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) empregou um microscópio JEOL, modelo JSM-6060, operado a 15 kV. A preparação da amostra consistiu em depositar o pó sintetizado sobre uma fita de carbono amorfo, previamente anexada a um porta amostras de alumínio. Um filme fino de ouro foi depositado sobre as amostras para tornar o material condutor.

### 4.2.2.2 Cristalinidade e Fases

A cristalinidade das ferritas obtidas foi avaliada pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram realizadas em uma faixa  $2\theta$  de  $5^\circ$ - $80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ/s$ , com radiação Cu-K $\alpha$ . Os difratogramas foram analisados e comparados ao banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Para a determinação do limite mínimo da média de tamanho de cristalito, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 4.1).

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde:

$\tau$  é o tamanho médio dos domínios cristalinos,

$K$  é um fator de forma (0,9 para esferas),

$\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X utilizados,

$\beta$  é o alargamento da reflexão na metade da intensidade máxima (FWHM) e

$\theta$  é o ângulo de Bragg desta reflexão.

Utilizou-se para este cálculo a reflexão de maior intensidade da ferrita de cobalto, a de geometria (311).

#### 4.2.2.3 Espectroscopia Raman

A técnica de caracterização da espectroscopia Raman foi utilizada para analisar as energias vibracionais dos materiais produzidos. Utilizou-se uma faixa de frequências de 50 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento utilizado foi um espectrômetro Raman modelo Renishaw inVia Spectrometre, com um laser incidente de 532 nm. As leituras foram conduzidas à temperatura ambiente.

#### 4.2.2.4 Isotermas de adsorção

Para a determinação da área superficial, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de dessorção. Os materiais passam 24 h em uma estufa a 110°C e, posteriormente, 2 h a 300°C sob pressão reduzida.

Os experimentos foram realizados em um equipamento Nova 1000e (Quantachrome) utilizando nitrogênio como adsorbato à temperatura de -195,8°C. O método BET foi aplicado sobre as isotermas para o cálculo das áreas superficiais. A estimativa do tamanho dos aglomerados foi calculada levando-se em conta uma forma esférica isolada, segundo a Equação 4.2.

$$r = \frac{\frac{3m}{4\pi\rho}}{\frac{A_s m}{4\pi}} = \frac{3}{A_s \rho} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde:

$r$  é o raio das partículas,

$m$  é a massa total,

$A_s$  é a área superficial, e

$\rho$  é a densidade do material.

A densidade da ferrita de cobalto utilizada foi de 5,2957  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , calculada a partir de um volume de célula unitária de 588,48  $\text{\AA}^3$  e 8 moléculas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por célula.<sup>51</sup>

#### *4.2.2.5 Análise Termogravimétrica*

Na análise termogravimétrica (ATG), o material foi inserido em cadinho de platina e suspenso em uma balança de platina-ródio, onde foi aquecido a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Nenhum pré-tratamento de secagem foi aplicado nas amostras. Utilizou-se o equipamento ATG/SATD 851e, produzido pela Mettler Toledo.

#### *4.2.2.6 Caracterização magnética*

As medidas de magnetometria foram realizadas no Laboratório de Magnetismo – LAM, do Instituto de Física da UFRGS.

Utilizou-se de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) MicroSense, com tempos de leitura (loop de histerese completo) de 40 minutos.

#### *4.2.2.7 Espectroscopia Mößbauer*

Os espectros de Mößbauer foram obtidos com o apoio do Laboratório de Espectroscopia Mößbauer do Instituto de Física da UFRGS.

Uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$ , com atividade nominal de 50mCi, foi utilizada para a emissão de raios gama. A calibração foi feita com uma folha de ferro metálico de alta pureza. Os parâmetros hiperfinos foram obtidos através da análise dos espectros pelo método dos mínimos quadrados.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Obtenção da ferrita de cobalto

A Figura 5.1 apresenta a análise térmica do xerogel obtido na reação entre os precursores nitrato de cobalto e nitrato de ferro, após tratamento térmico a 300°C durante 4 horas. Este pré-tratamento teve como intuito decompor os nitratos e material orgânico remanescentes nos produtos da reação que seriam potencialmente explosivos durante a análise termogravimétrica. Portanto, considerou-se somente a perda de massa após 300°C na análise térmica, conforme o gráfico da Figura 5.1.

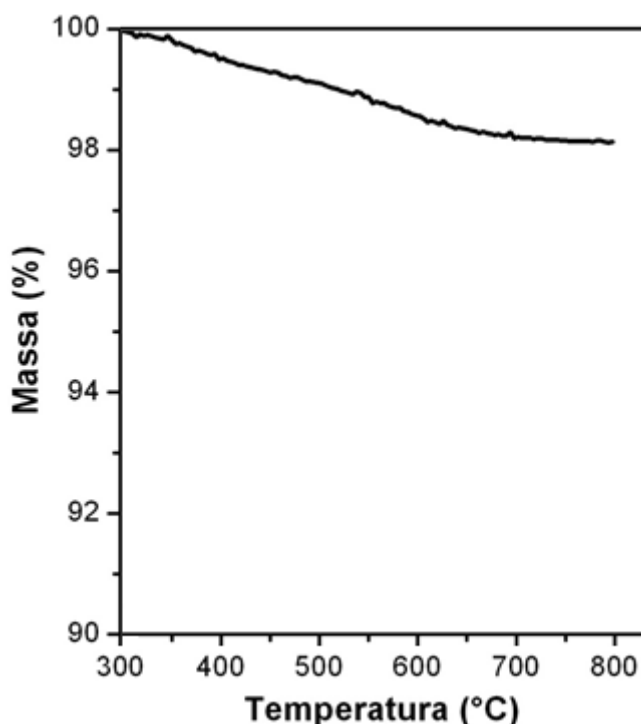


Figura 5.1. Análise termogravimétrica (ATG) do xerogel submetido a um pré-tratamento térmico à temperatura de 300°C.

Observa-se uma perda muito pequena de massa em todo o espectro de temperatura investigado. Como a amostra não foi submetida previamente à desorção de gases, a pequena perda de massa pode ser relacionada à água de

hidratação, restos de reagente ou mesmo à continuação da polimerização do xerogel.

De acordo com o gráfico da Figura 5.1, a massa da amostra se estabiliza por volta de 700°C. Assim, definiu-se os tratamentos térmicos a temperaturas acima desse patamar (750, 800 e 850°C). A definição de tratamentos térmicos a 3 diferentes temperaturas teve por base a busca de um ponto ideal entre uma maior cristalinidade e um menor tamanho médio de partícula.

## 5.2 Caracterização microestrutural

### 5.2.1 Avaliação das fases e cristalinidade das ferritas

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos após tratamento térmico indicam a presença majoritária de uma fase espinélio (n° 227,  $Fd\bar{3}m$ ), condizente com a fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , como descrito na ficha JCPDS n° 791744. A Figura 5.2 apresenta os difratogramas dos produtos tratados a 750, 800 e 800°C, com suas reflexões principais indexadas às apresentadas pela ferrita de cobalto.

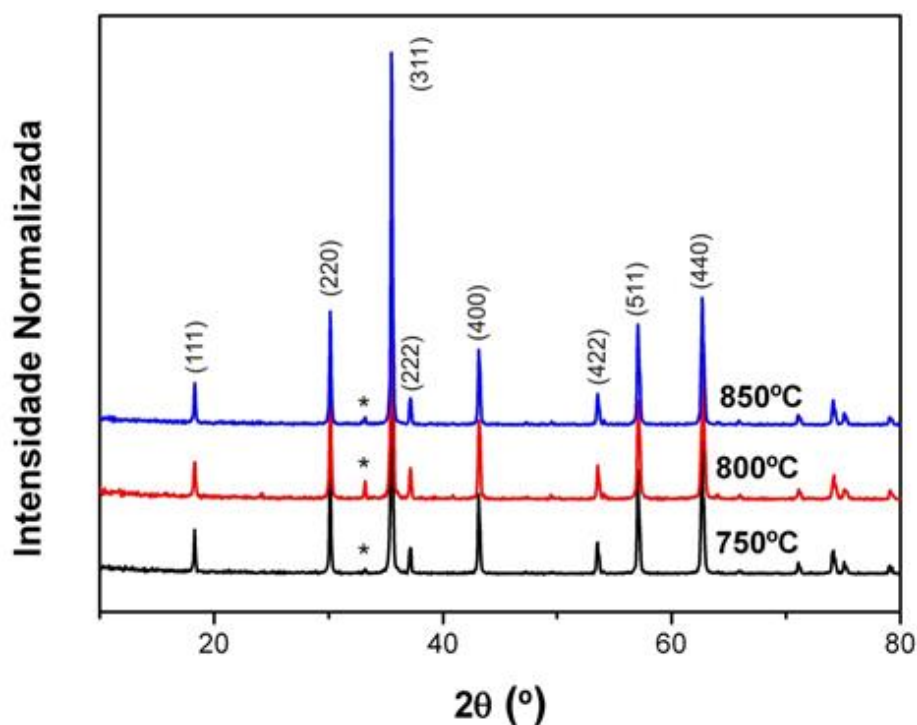


Figura 5.2. Difratogramas das amostras de ferrita de cobalto tratadas termicamente a diferentes temperaturas. O asterisco (\*) corresponde a uma reflexão relacionada à hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

O ajuste do difratograma para o grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  resulta em um parâmetro  $a = 8,3765(7)$  Å e volume de célula unitária de  $587,76$  Å<sup>3</sup> para amostra tratada a 750°C. As amostras tratadas a 800 e 850°C exibem parâmetros  $a$  de  $8,3709(6)$  e  $8,3760(9)$  Å e volumes de  $586,58$  e  $587,67$  Å<sup>3</sup>, respectivamente. Todos os valores obtidos são similares, confirmando uma síntese de produtos relativamente homogêneos quanto à sua estrutura cristalina. Entretanto, a amostra tratada a 800°C apresenta um ligeiro desvio para célula unitária mais compacta que as demais.

Os valores obtidos pelo emprego da equação de Scherrer (Equação 4.1) para a geometria dos planos (311) encontram-se na Tabela 5.1, junto aos parâmetros de rede discutidos anteriormente. Os valores são muito similares para todas as amostras investigadas.

Tabela 5.1. Parâmetros de rede e limite mínimo do tamanho médio de cristalito para diferentes temperaturas de tratamento térmico de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtidos pelo emprego da equação de Scherrer.

$T_{\text{calc}}$ (°C)	$a$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$\tau$ (nm)
750	8,3765(7)	587,7	42,1
800	8,3709(6)	586,6	39,5
850	8,3760(9)	587,7	42,3

Uma fase secundária, correspondente a uma quantidade minoritária de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , n° 167,  $R\bar{3}c$ ) também pode ser observada em todos os experimentos, porém com intensidades variando com a temperatura de tratamento empregada. A amostra tratada à temperatura intermediária apresentou uma maior relação entre os picos da hematita e da ferrita, indicando possivelmente uma maior fração de hematita ou uma cristalinidade mais baixa da ferrita.

As reflexões relacionadas à hematita são indicadas por um asterisco na Figura 5.2. O surgimento desta fase secundária também foi reportado em várias publicações, através de variados métodos de síntese. Provavelmente, sua baixa intensidade faz com que a presença desta fase seja ignorada em artigos que versam sobre o comportamento magnético da ferrita de cobalto.

## 5.2.2 Espectroscopia Raman

As ferritas obtidas sob diferentes condições de tratamento térmico também foram submetidas a ensaios de espectroscopia Raman. Os resultados obtidos com um laser de 532 nm estão exibidos na Figura 5.3.

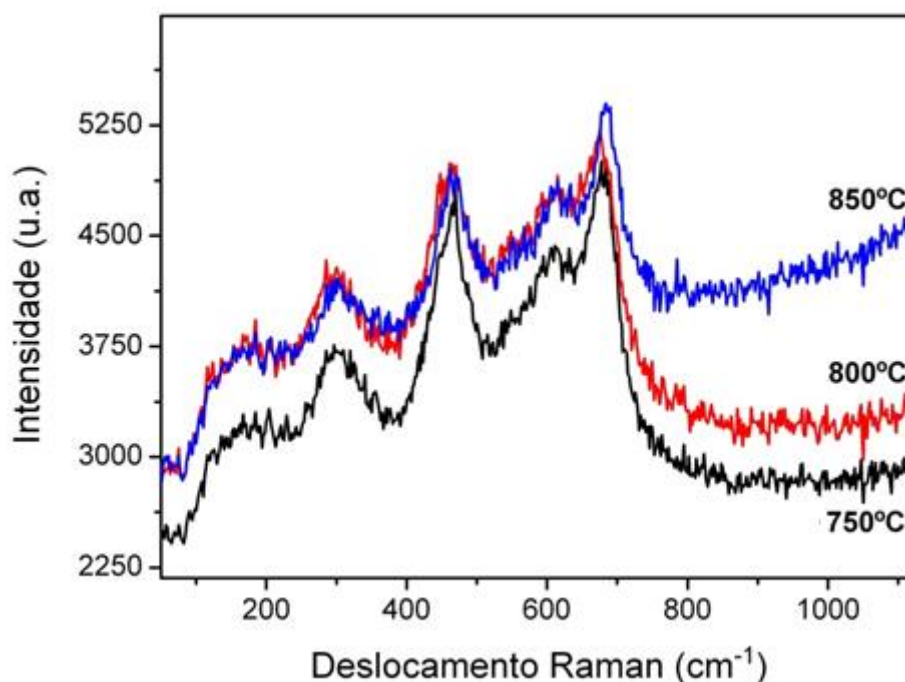


Figura 5.3. Espectros de Raman ( $\lambda = 532$  nm) das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratadas a 750°C, 800°C e 850°C.

Observa-se que as amostras analisadas apresentam perfis de espectro Raman muito semelhantes. A variação na linha de base pode ser associada às diferentes condições ambientes ou à pontualidade espacial da leitura dos espectros. Nenhuma outra vibração foi observada na faixa de 1200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

O espectro Raman obtido é um indicativo da obtenção de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , já que os modos vibracionais relacionados ao espinélio podem ser distinguidos. Dos 42 modos vibracionais possíveis para a ferrita de cobalto, apenas 5 são ativos em Raman ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  e 3  $T_{2g}$ ). Os picos observados experimentalmente se relacionam às da fase maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ferrita espinélio,  $P2_13$ ), porém deslocados para comprimentos de onda mais curtos, devido ao maior peso atômico do cobalto.<sup>34</sup>

Os picos em 109 e 306  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos modos  $T_{2g}$  e  $E_g$ , respectivamente. O pico em 459  $\text{cm}^{-1}$  indica um modo  $T_{2g}$  relacionado à vibração de



$\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  na posição octaédrica da ferrita. O dublete  $A_{1g}$  em  $624$  e  $680\text{ cm}^{-1}$ , região em que uma única banda seria esperada para formas de maior simetria, aparece devido a operações de redução de simetria presentes em  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .<sup>34</sup>

A presença de hematita levaria ao aparecimento de picos pronunciados entre  $200$  e  $300\text{ cm}^{-1}$ ; porém, o espectro obtido não apresenta nenhuma vibração que não possa ser indexada aos modos naturais da ferrita de cobalto. Entretanto, a intensidade dos sinais é relativamente baixa quando comparada ao ruído e ao *background*. Logo, nenhuma consideração pode ser feita quanto à presença de uma fase secundária no material sintetizado com base no espectro Raman obtido.

### 5.2.3 Morfologia das ferritas sintetizadas

As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  para as amostras sintetizadas a  $750$ ,  $800$  e  $850^\circ\text{C}$  estão exibidas nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, respectivamente.

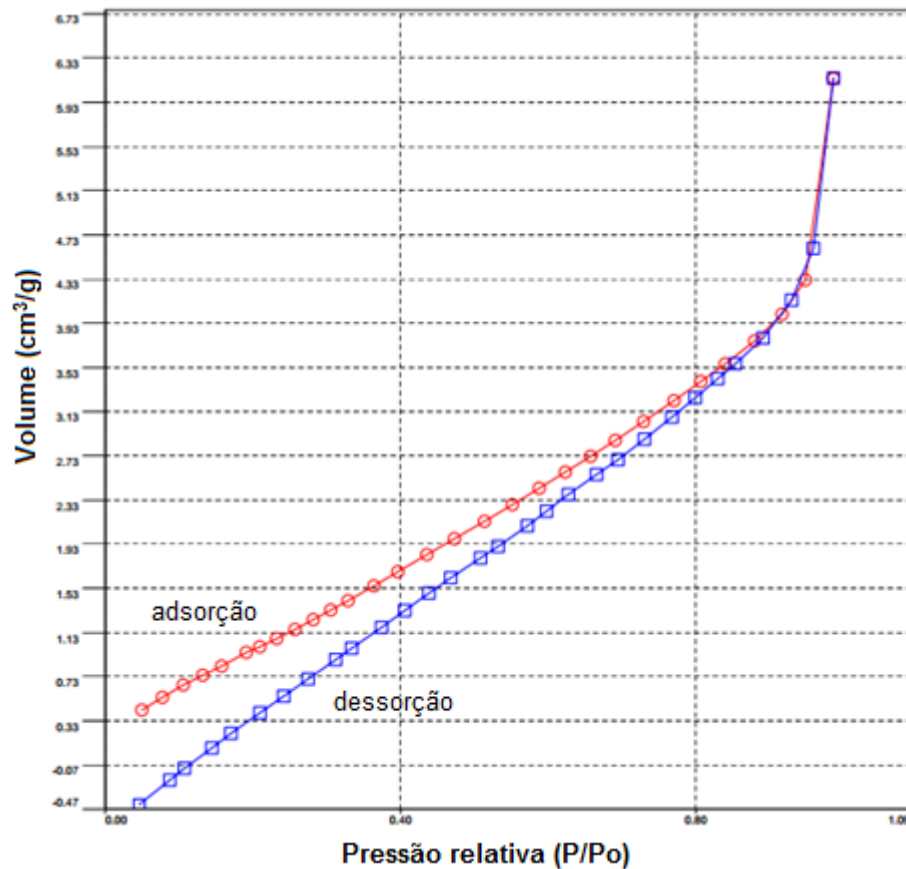


Figura 5.4. Volume de  $\text{N}_2$  adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) para a amostra tratada a  $750^\circ\text{C}$ .

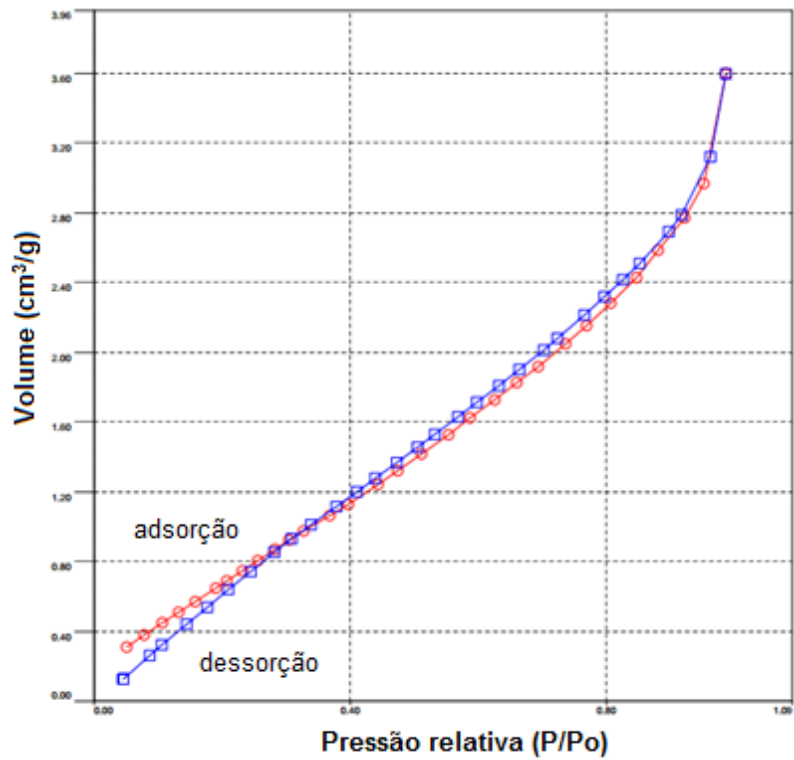


Figura 5.5. Volume de  $N_2$  adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_o$ ) para a amostra tratada a  $800^\circ C$ .

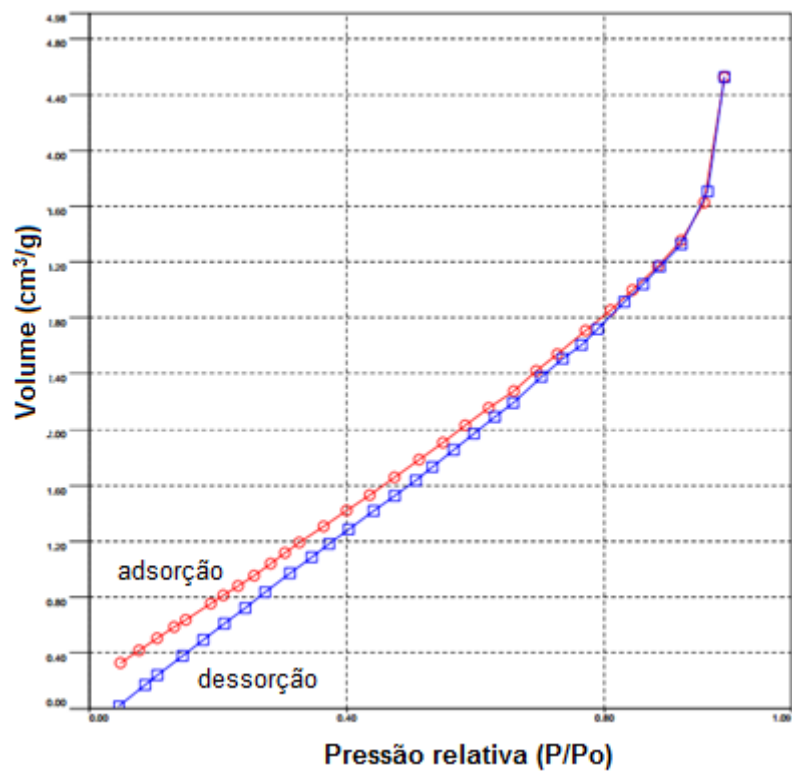


Figura 5.6. Volume de  $N_2$  adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_o$ ) para a amostra tratada a  $850^\circ C$ .

A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos para a área superficial específica segundo o modelo BET e o tamanho médio dos aglomerados estimados a partir da Equação 4.2, para a ferrita de cobalto tratada termicamente a 750, 800 e 850°C.

Tabela 5.2. Área específica e tamanho médio estimado de aglomerado para a ferrita de cobalto tratada a diferentes temperaturas.

$T_{\text{calc}}$ (°C)	Área específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Tamanho médio (nm)
750	4,88	231
800	3,41	332
850	4,27	265

As áreas específicas são relativamente baixas, como era de se esperar de nanopartículas magnéticas após tratamento térmico. Uma diminuição da área superficial com o aumento da temperatura seria o esperado normalmente em síntese de nanopartículas. Uma maior temperatura de tratamento aumenta os coeficientes de difusão dos íons presentes, facilitando o crescimento dos grãos, causando um decréscimo global na energia superficial do material.

Além do processo espontâneo de redução da energia livre pela redução da área superficial das partículas, a interação magnética entre estas provavelmente atua no sentido de intensificar a formação e estabilização desses aglomerados.

Observa-se novamente um desvio de linearidade para a amostra tratada à temperatura intermediária. Um aumento na temperatura de tratamento térmico de 750 para 800°C reduz a área específica da ferrita de cobalto de 4,884 para 3,409  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Já uma posterior elevação de 50°C nas condições de tratamento térmico leva a um aumento de área específica para 4,226  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Imagens de MEV da amostra tratada a 750°C são apresentadas na Figura 5.7. É possível observar uma estrutura composta de grãos heterogêneos e altamente aglomerados, como indicado anteriormente pela análise de área superficial disponível. Cabe ressaltar que a interação magnética entre o material analisado e o feixe de elétrons utilizado pelo microscópio causa grande perda de qualidade nas imagens obtidas em MEV.

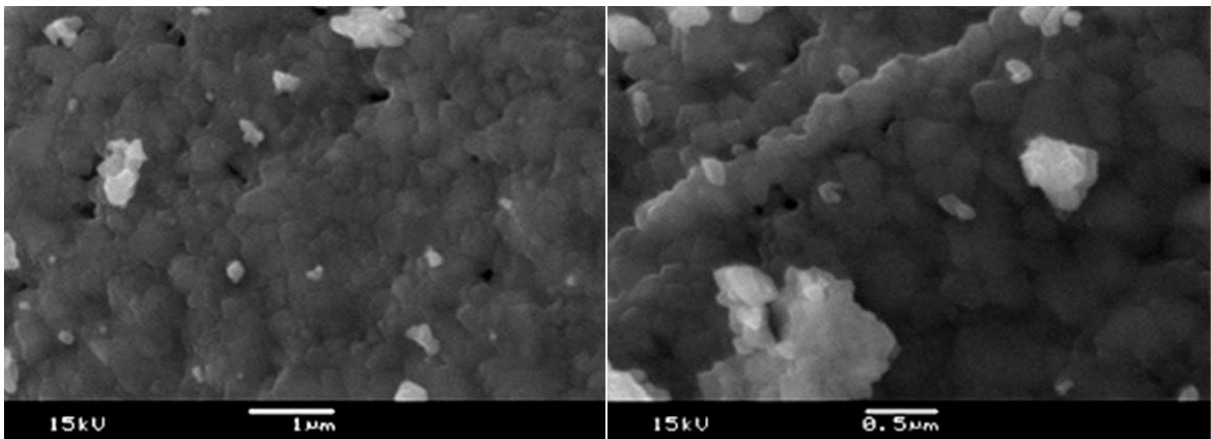


Figura 5.7. Imagens de MEV da ferrita de cobalto tratada a 750°C em diferentes magnificações.

O tratamento térmico do xerogel a 800°C aparentemente não alterou a morfologia da ferrita de cobalto sintetizada. A morfologia destas amostras, apresentadas nas imagens de MEV na Figura 5.8, é muito similar à encontrada nas amostras tratadas termicamente a temperatura mais baixa. O tamanho das partículas é visivelmente maior, o que explica a ligeira diminuição na área superficial específica determinadas através das isotermas de adsorção.

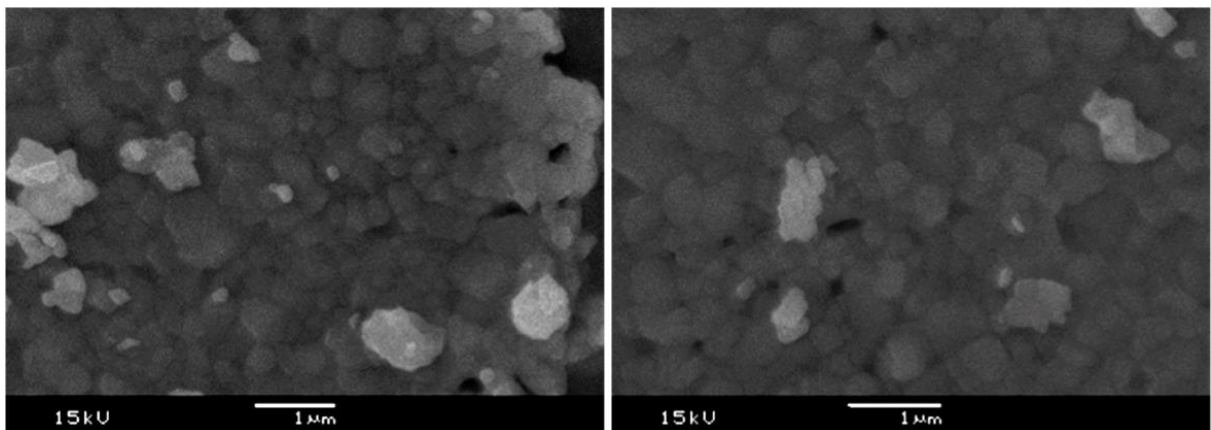


Figura 5.8. Imagens de MEV da ferrita de cobalto tratada a 800°C em diferentes magnificações.

A amostra tratada a 850°C, entretanto, apresenta uma microestrutura marcadamente diferente das anteriores. Enquanto a morfologia de algumas áreas da

amostra continua heterogênea e aglomerada, várias regiões observadas sugerem um arranjo de partículas mais separadas mutuamente.

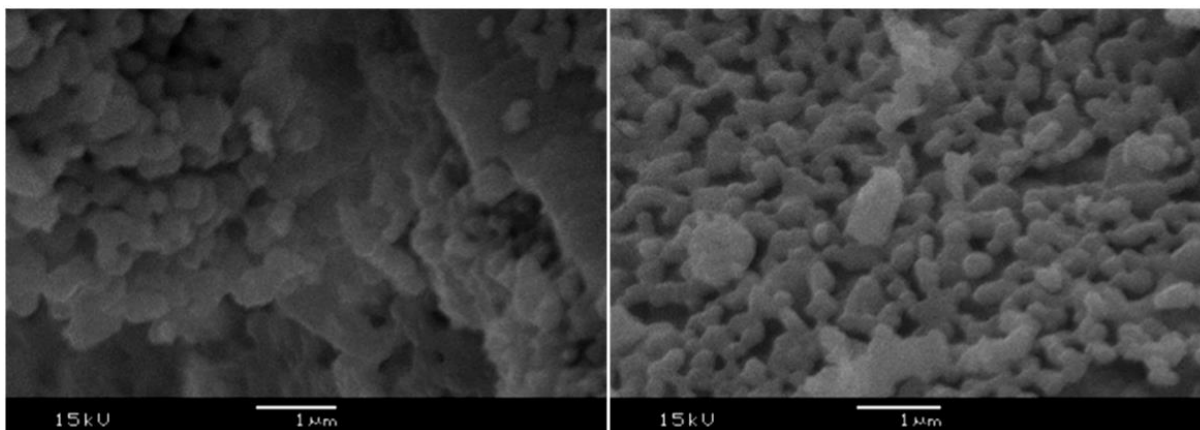


Figura 5.9. Imagens de MEV da ferrita de cobalto tratada a 850°C. À esquerda, uma região de morfologia similar às anteriores. À direita, região onde as partículas se encontram menos aglomeradas.

A nova morfologia observada pode ter surgido através do efeito de *maturação de Ostwald* ou *Ostwald ripening*. Neste processo, partículas maiores efetivamente absorvem as partículas menores, diminuindo a área específica total do material e, conseqüentemente, sua energia superficial. Uma maior temperatura de tratamento térmico leva a maiores coeficientes de difusão dos átomos no material, o que precipita o crescimento das partículas maiores à custa do desaparecimento das menores. A maior homogeneidade observada na imagem à direita na Figura 5.9 também é uma consequência natural deste processo. O subsequente resfriamento do material pode ter impedido as partículas de se reajustarem estéricamente, causando a porosidade observada.

O surgimento destas regiões menos aglomeradas pode explicar a área superficial obtida pelas isotermas de adsorção. Apesar de uma maior temperatura de tratamento térmico inculcir geralmente em um crescimento dos cristalitos – e logo, uma diminuição da área específica –, tal efeito é contrabalanceado pela aparição destas áreas onde as partículas apresentam maior distância entre si, levando a um aumento na área disponível para processos de adsorção.

## 5.3 Caracterização Magnética

### 5.3.1 Curvas de histerese magnética

As Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam respectivamente as curvas de histerese magnética das amostras tratadas a 750, 800 e 850°C. Os dados de propriedades magnéticas extraídos das curvas apresentadas estão dispostos na Tabela 5.3.

Observou-se na caracterização magnética que a ferrita tratada termicamente à temperatura intermediária não apresenta novamente um comportamento linear em relação à ferrita de cobalto tratada termicamente a 750 e 850°C.

Quanto às suas coercividades, a amostra sintetizada a 750°C apresenta valor de 1056 Oersted. Este valor sobe para 1405,2 Oe para a amostra sintetizada a 800°C e novamente desce para 1147,9 Oe com um aumento de 50°C na temperatura de tratamento térmico. Essa maior dificuldade de remover o alinhamento magnético na amostra de 800°C pode estar relacionada a uma cristalinidade mais baixa, como indicado na seção 5.1.

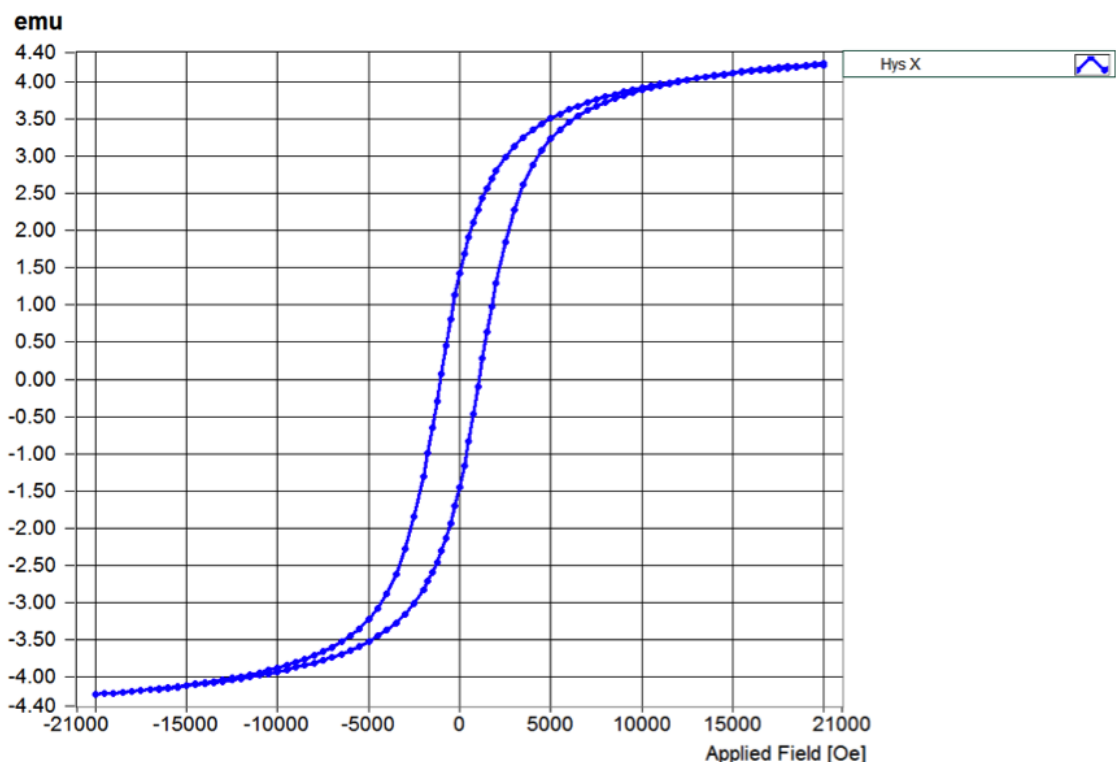


Figura 5.10. Curva de histerese magnética da amostra tratada termicamente a 750°C.

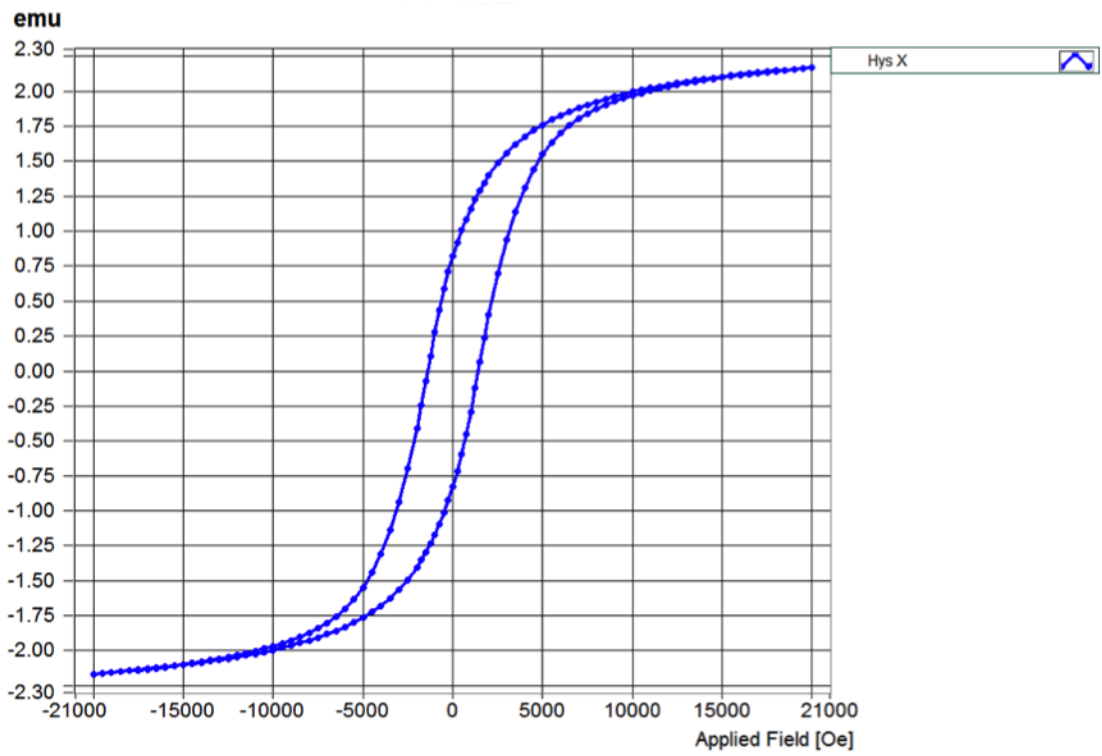


Figura 5.11. Curva de histerese magnética da amostra tratada termicamente a 800°C.

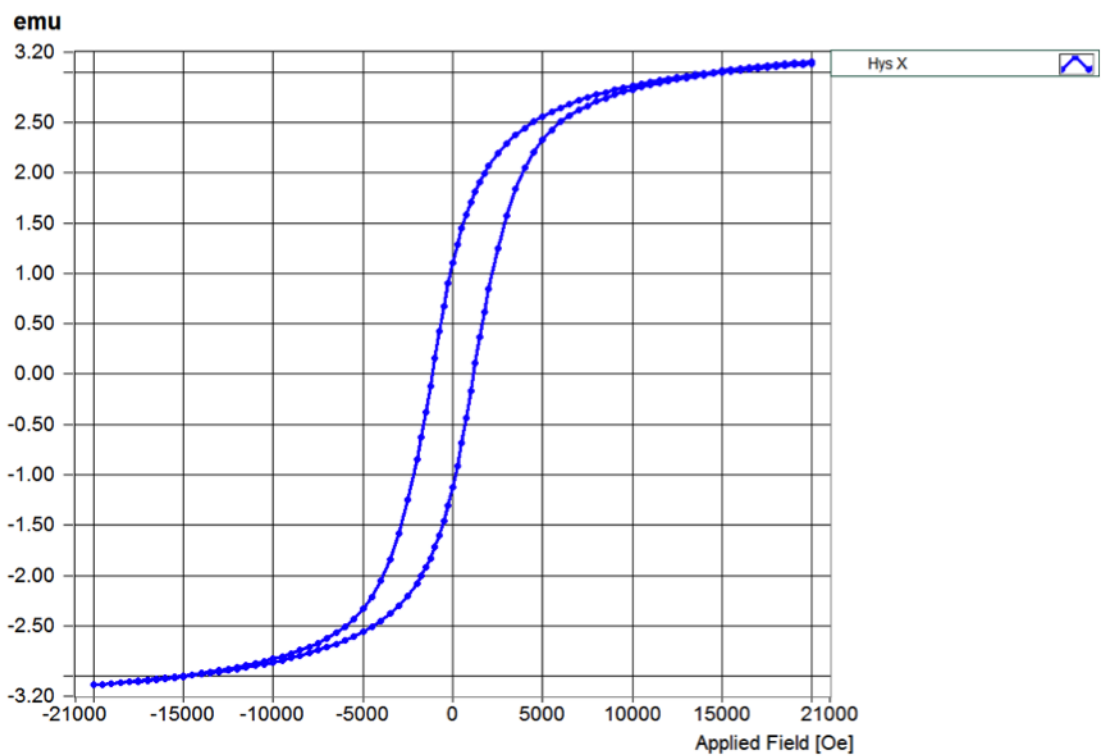


Figura 5.12. Curva de histerese magnética da amostra tratada termicamente a 850°C.

Tabela 5.3. Dados das curvas de histerese magnética da ferrita de cobalto tratada termicamente a diferentes temperaturas.

$T_{\text{calc}}$ (°C)	Coercividade (Oe)	Magnetização Remanente ( $\text{emu.g}^{-1}$ ) <sup>§</sup>	$M_s$ ( $\text{emu.g}^{-1}$ )	Squareness
750	1056,0	24,07	70,90	0,339
800	1405,2	16,36	45,00	0,381
850	1147,9	21,67	60,16	0,360

Defeitos e uma maior quantidade de paredes de domínio magnético dificultam um realinhamento dos *spins* quando sob aplicação de um campo externo, o que resulta em uma coercividade mais alta. O menor tamanho de cristalito indicado pela equação de Scherrer na Seção 5.1 também pode levar a um aumento de coercividade. Valores de literatura indicam que o máximo de coercividade para a ferrita de cobalto é encontrado aproximadamente em 40 nanômetros. Pequenas variações ao redor deste valor, tanto para tamanhos menores quanto maiores, podem se expressar como grandes perdas na coercividade.<sup>52</sup> Além disto, tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas costumam causar aumentos significativos na coercividade, o que explicaria a tendência observada nas ferritas de cobalto tratadas termicamente a temperaturas mais baixas.

Quanto à remanência, as amostras apresentaram um comportamento inverso ao apresentado pelos valores de coercividade. A amostra tratada a 750°C apresenta altos valores de magnetização remanescente e magnetização de saturação, 24,07 e 70,90  $\text{emu.g}^{-1}$ , respectivamente. O tratamento térmico a 800°C reduz ambos estes valores para 16,36 e 45,00  $\text{emu.g}^{-1}$ , uma queda acentuada quando comparada à amostra anterior. Um posterior aumento na temperatura de tratamento térmico produz valores de  $M_r$  e  $M_s$  de 21,67 e 60,16  $\text{emu.g}^{-1}$ , revertendo a tendência de queda apresentada anteriormente.

A relação inversa entre coercividade e remanescência na ferrita de cobalto também é comumente reportada em literatura para nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .<sup>53</sup> Um menor valor de magnetização de saturação para a amostra a 800°C também

<sup>§</sup> No sistema CGS,  $\text{emu.g}^{-1}$  é a unidade de momento magnético específico e equivale a 1  $\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$  no Sistema Internacional.



pode estar relacionado a uma maior fração mássica de hematita, diminuindo a quantidade do material livre para se alinhar na direção do campo.

Também na Tabela 5.3 encontram-se os valores de *Squareness*, uma figura de mérito utilizada na área de materiais magnéticos e definida pela razão  $M_r/M_s$ . Este valor adimensional indica quanto o *loop* de histerese se aproxima da forma de um quadrado e varia de 0 a 1 (quadrado perfeito). Para ímãs permanentes, por exemplo, uma taxa próxima da unidade é desejada.

Entre as três amostras analisadas, a tratada a 800°C apresenta maior valor de *squareness* em seu *loop* de histerese. Apesar de ter a menor remanência na faixa de temperaturas utilizada, sua magnetização de saturação apresenta uma queda ainda mais acentuada, resultando numa aproximação maior de uma forma quadrada.

### 5.3.2 Espectroscopia Mößbauer

No intuito de analisar os sítios ocupados pelo ferro dentro da estrutura espinélio do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , as amostras foram submetidas à espectroscopia Mößbauer. Os espectros obtidos estão expostos nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

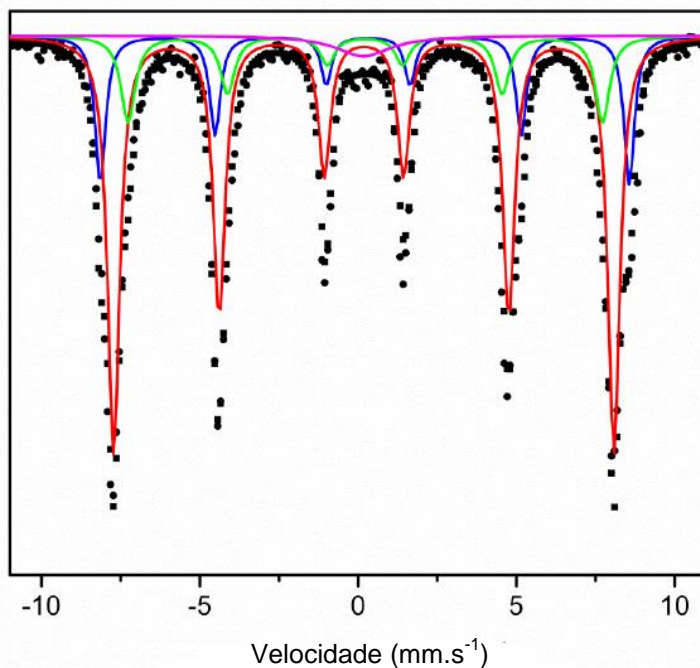


Figura 5.13. Espectro Mößbauer da amostra tratada termicamente a 750°C (pontos) com o resultado do ajuste para seus componentes (linhas).

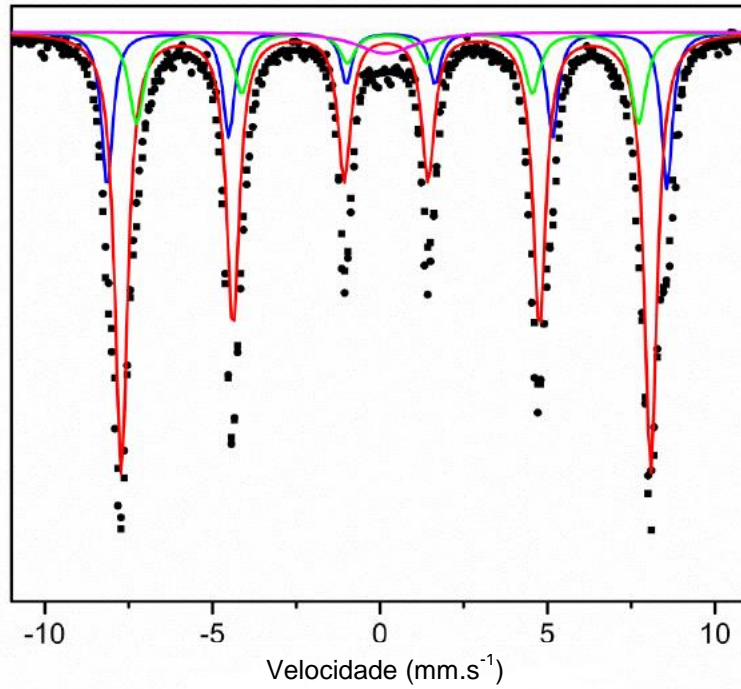


Figura 5.14. Espectro Mößbauer da amostra tratada termicamente a 800°C (pontos) com o resultado do ajuste para seus componentes (linhas).

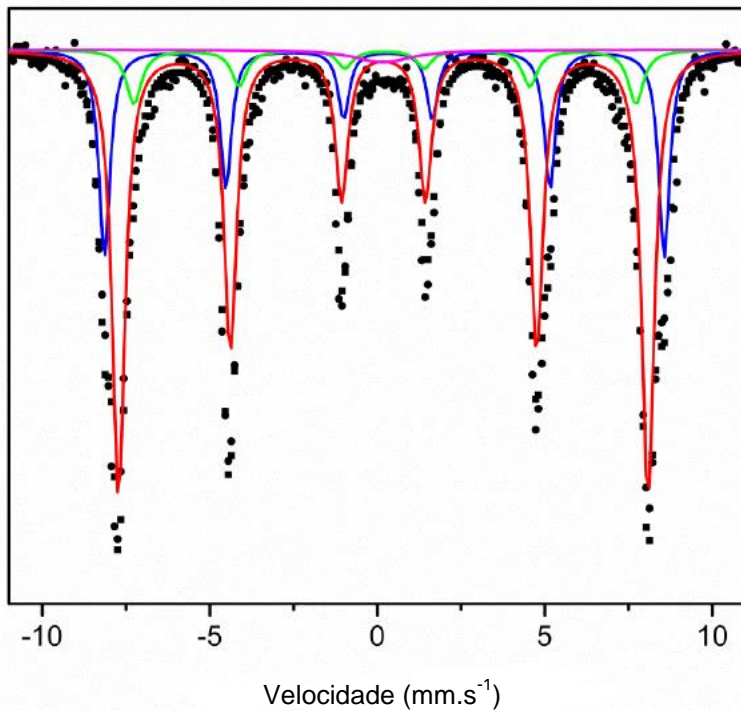


Figura 5.15. Espectro Mößbauer da amostra tratada termicamente a 850°C (pontos) com o resultado do ajuste para seus componentes (linhas).

Estas curvas foram ajustadas para quatro diferentes espécies de íons ferro. Em campo hiperfino de 51,8 Teslas, observa-se sexteto do ferro proveniente da hematita. As posições tetraédrica e octaédrica do ferro na estrutura espinélio são encontradas em 46,5 e 49 T, respectivamente. Uma pequena quantidade de dubleto de ferro superparamagnético, com valores de campo muito acima dos anteriores, foi observada em todas as amostras. Tais valores de campo são condizentes com outros apresentados previamente em literatura.<sup>54</sup> Os valores de parâmetros obtidos pelo ajuste encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Parâmetros hiperfinos para diferentes posições do ferro, obtidos através do ajuste dos espectros Mößbauer ( $Fe_{Oh}$  – posição octaédrica;  $Fe_{Td}$  – posição tetraédrica;  $Fe/Fe_2O_3$  – ferro em hematita;  $Fe\ SP$  – ferro superparamagnético).

<b>Posição</b>	<b><math>B_{hf}</math> (T)</b>	<b><math>EQ</math> (<math>mm.s^{-1}</math>)</b>	<b><math>\delta</math> (<math>mm.s^{-1}</math>)</b>
<b><math>Fe_{Oh}</math></b>	49,06934	0,11	0,18
<b><math>Fe_{Td}</math></b>	46,52791	0,11	0,22
<b><math>Fe/Fe_2O_3</math></b>	51,87659	0,01	0,26
<b><math>Fe\ SP</math></b>	0	0,05	0,16

As quantidades relativas das posições ocupadas pelo ferro obtidas a partir do ajuste matemático dos espectros Mößbauer encontram-se na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Porcentagem de ocupação das posições pelo ferro em diferentes ambientes obtida a partir de espectroscopia Mößbauer para diferentes temperaturas de tratamento (

<b><math>T_{calc}</math></b>	<b><math>Fe_{Oh}</math></b>	<b><math>Fe_{Td}</math></b>	<b><math>Fe/Fe_2O_3</math></b>	<b><math>Fe\ SP</math></b>	<b><math>Fe_{Oh}/Fe_{Td}</math></b>
<b>750</b>	62,02%	15,25%	19,24%	3,48%	4,06
<b>800</b>	58,34%	16,40%	22,73%	2,53%	3,56
<b>850</b>	63,37%	9,09%	25,51%	2,02%	6,97

A proporção de íons ferro em hematita é mais elevada do que seria esperado analisando os difratogramas das amostras, como expostos na Seção 5.1. Em razão mássica, observa-se uma fração de 14% da massa do material encontrada em

hematita para a amostra tratada termicamente a 750°C. Esta quantidade sobe para 17 e 19% para as amostras tratadas termicamente a 800 e 850°C, respectivamente.

Tal quantidade foi inesperada frente à quantidade de hematita secundária observada em difração de raios X, onde a relação entre os picos de hematita é baixa se comparada à intensidade das reflexões da ferrita de cobalto. Além disso, a hematita foi detectada com maior intensidade para a amostra de 750°C. Uma possível explicação para esta discrepância entre técnicas é uma baixa cristalinidade do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  quando tratado nas temperaturas inferiores. Uma maior cristalinidade do material tratado a 850°C pode ter mascarado esta maior fração de hematita dentro do produto.

Esta alta concentração de hematita pode ter sua origem questionada. Como o material foi sintetizado em proporção estequiométrica (1:2 em razão mássica de Co:Fe), tem-se duas possibilidades de explicação para sua origem, não excludentes.

A primeira possível explicação envolve o cobalto excedente se transformando em um de seus óxidos. Entretanto, nenhum outro pico foi observado em difratometria de raios X, o que indicaria a presença deste presumido óxido. Nenhuma banda entre 20 e 30° foi observada, o que seria esperado caso uma quantidade do material tivesse permanecido amorfa nas condições de síntese. Neste caso, a possibilidade de formação de subprodutos oxidados de cobalto foi descartada.

Outra explicação seria a formação de uma ferrita não-estequiométrica. Tais materiais já foram descritos em literatura<sup>55; 56</sup> e envolveriam dois cenários. O cobalto pode ter se oxidado e estar ocupando posições que normalmente seriam ocupadas pelo ferro(III). Por outro lado, o material formado pode ter se cristalizado em uma estrutura com muitos defeitos, com as posições do ferro transformadas em vacâncias. Nestas duas situações, a distinção por difratometria de raios X entre ferrita estequiométrica e sub- ou não-estequiométrica seria custosa. Tal decorre do fato de os tamanhos e comportamentos de ambos os cátions envolvidos serem muitos similares.

A hematita apresenta interação magnética muito baixa quando comparada à ferrita de cobalto.<sup>57</sup> Logo a presença desta fase secundária não invalida a relação entre as posições no espinélio com o magnetismo da amostra.

A diminuição na quantidade de íons ferro presentes em partículas superparamagnéticas pode ser analisada como uma consequência natural da elevação da temperatura de tratamento térmico. As partículas superparamagnéticas, de tamanhos da ordem de poucos nanômetros, tendem a desaparecer com o aumento da temperatura. Esta seria outra consequência do processo de maturação de Ostwald observado nas amostras.

No que concerne à ocupação dos sítios dentro da estrutura espinélio da ferrita, as amostras apresentaram grande divergência de valores. Os íons ferro encontram-se distribuídos em razões 4,06, 3,56 e 6,97 entre posições octaédricas e tetraédricas para as amostras tratadas termicamente a 750, 800 e 850°C, respectivamente (Tabela 5.5). Em nenhuma delas observou-se a tendência natural do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de formar um espinélio inverso, no qual esta taxa se aproximaria da unidade. O equilíbrio entrópico também não foi atingido, o que resultaria numa razão de 2.

As ferritas sintetizadas apresentam graus de inversão  $x$  equivalentes a 0,40, 0,44 e 0,25 para as amostras tratadas termicamente a 750, 800 e 850°C respectivamente. Como as amostras não seguiram o comportamento esperado para o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , infere-se que o equilíbrio termodinâmico não foi atingido nas condições de tratamento térmico utilizadas. Em todas as temperaturas analisadas, a ferrita de cobalto cristalizou-se em forma de espinélio normal, contrariando o comportamento geralmente demonstrado por este material.

Além disso, a maior temperatura aplicada apresentou o menor grau de inversão. Um aumento de temperatura no tratamento térmico já foi demonstrado como sendo um método efetivo na diminuição de caráter espinélio inverso do material estudado. Entretanto, trabalhos anteriores<sup>33; 58</sup> apontam que maiores temperaturas influenciam a estrutura na direção do aumento de entropia configuracional.

Ferritas de cobalto com estas baixas relações de área entre os picos do ferro costumam ser relacionadas a ferritas sub-estequiométricas, com deficiência de ferro nas posições octaédricas.<sup>55; 59</sup> Tal estrutura, da forma  $\text{CoFe}_{2-y}\text{O}_\delta$ , explicaria o surgimento da hematita sem o aparecimento de um produto de oxidação do cobalto, como ocorrido neste estudo.

Retirando-se a frações superparamagnética e de hematita e considerando-se todo o cobalto inserido no espinélio, a estrutura sub-estequiométrica obtida equivale aproximadamente à fórmula  $\text{CoFe}_{1,5}\text{O}_\delta$ . Recalculando-se os graus de inversão a partir desta estrutura, chega-se a valores de 0,30, 0,33 e 0,19 para as amostras tratadas termicamente a 750, 800 e 850°C, respectivamente. Estes valores equivalem às estruturas  $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{1,2})\text{O}_\delta$ ,  $(\text{Co}_{0,67}\text{Fe}_{0,33})(\text{Co}_{0,33}\text{Fe}_{1,27})\text{O}_\delta$  e  $(\text{Co}_{0,81}\text{Fe}_{0,19})(\text{Co}_{0,19}\text{Fe}_{1,31})\text{O}_\delta$ , respectivamente.

O magnetismo observado macroscopicamente na seção anterior pode então ser relacionado à densidade ocupacional catiônica dos interstícios tetraédricos e octaédricos.

A alta coercividade observada para a amostra tratada a 800°C pode ser uma expressão do maior grau de inversão desta. O íon  $\text{Co}^{2+}$  apresenta anisotropia muito mais pronunciada quando encontrado em posições octaédricas, o que resulta num aumento da coercividade do material.<sup>15</sup> A maior fração de cobalto em interstícios tetraédricos é um dos fatores que causa a perda de coercividade nas amostras tratadas a 750 e 850°C.

A remanência das amostras seguiu uma tendência inversa à da coercividade, como geralmente observado para a ferrita de cobalto. O produto produzido a 800°C sugere uma menor capacidade de reter seu magnetismo quando não há um campo magnético agindo sobre ele. Apesar de esta configuração inversa ser mais acentuada na amostra tratada à temperatura mais alta, uma maior fração mássica de hematita pode estar contribuindo para uma maior perda líquida de magnetização remanente, visto que este valor é definido em fração mássica do material.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

- O método sol-gel a partir dos nitratos metálicos pode ser utilizado com sucesso na síntese de ferrita de cobalto.

- O surgimento de hematita como fase secundária foi observado para todas as temperaturas de tratamento térmico utilizadas no estudo.

- As ferritas sintetizadas por este método apresentam baixo caráter de inversão, ao contrário do comportamento observado para o material *bulk*.

- Diferentes tratamentos térmicos afetam marcadamente as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas do material analisado.

- Um máximo de coercividade de 1405,2 Oersted foi obtido com o tratamento térmico a 800°C. O material tratado termicamente a 750°C exibiu o valor máximo em magnetização remanescente observado, de 24,07 emu.g<sup>-1</sup>.

- O grau de inversão na estrutura de espinélio pode ser relacionado às propriedades magnéticas observadas macroscopicamente para a ferrita de cobalto.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Observar efeitos de variados parâmetros do método sol-gel (e.g. solvente, quantidade de combustível, aditivos) sobre os produtos formados.
- Utilizar outros métodos de análise quantitativa na determinação da fração de hematita presente no produto e da estequiometria da ferrita de cobalto obtida pelo método sol-gel utilizado.
- Observar a possível atividade catalítica dos materiais sintetizados em reações de Fenton para oxidação de matéria orgânica.



## REFERÊNCIAS

- 1 SOOHOO, R. F. **Theory and Application of Ferrites**. 1960.
- 2 MAGNETICS. **A critical comparison of ferrites with other magnetic materials** 2000.
- 3 MAJRPRODUCTS. **Ferrites 7000 series Datasheet** 2014.
- 4 PÉNICAUD, M. et al. Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 103, n. 1–2, p. 212-220, 1992. ISSN 0304-8853.
- 5 LÜDERS, U. et al. Spin filtering through ferrimagnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tunnel barriers. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 8, p. 082505, 2006.
- 6 FU, Y. et al. Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, n. 0, p. 280-287, 2012. ISSN 0926-3373.
- 7 YAO, Y. et al. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Graphene Hybrids: Facile Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 17, p. 6044-6051, 2012/05/02 2012. ISSN 0888-5885.
- 8 YAO, Y. et al. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles attached to graphene oxide and its use as an adsorbent. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 379, p. 20 - 26, 2012.

- <sup>9</sup> YAO, Y. et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ graphene nanocomposite. **Chem. Eng. J.**, v. 184, p. 326 - 332, 2012.
- <sup>10</sup> CHEN, C.-H.; LIANG, Y.-H.; ZHANG, W.-D. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs composite with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n. 1, p. 168-172, 2010. ISSN 0925-8388.
- <sup>11</sup> SINGHAL, S. et al. Enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using /MWCNT Composite Synthesized by Hydrothermal Method. **Indian Journal of Materials Science**, 2013.
- <sup>12</sup> XIONG, P. et al. Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, n. 0, p. 149-157, 2012. ISSN 1385-8947.
- <sup>13</sup> SZOTEK, Z. et al. Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles. **Physical Review B**, v. 74, n. 17, p. 174431, 2006.
- <sup>14</sup> SHOBANA, N. S. **Solid State: Perovskites and Spinel**. ' Queen Mary's College 2014.
- <sup>15</sup> GIRI, A. K. et al. Photomagnetism and structure in cobalt ferrite nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 13, p. 2341-2343, 2002.
- <sup>16</sup> BURDETT, J. K.; PRICE, G. D.; PRICE, S. L. Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 1, p. 92-95, 1982/01/01 1982. ISSN 0002-7863.
- <sup>17</sup> CHINNASAMY, C. N. et al. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Physical Review B**, v. 63, n. 18, p. 184108, 2001.

- <sup>18</sup> JOB, A. E. Utilization of Composites and Nanocomposites Based on Natural Rubber and Ceramic Nanoparticles as Control Agents for *Leishmania braziliensis*. In: (Ed.). **Leishmaniasis - Trends in Epidemiology, Diagnosis and Treatment**, 2014. cap. 18,
- <sup>19</sup> XIAO, S. H. et al. Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, n. 1, p. 82-87, 2007. ISSN 0254-0584.
- <sup>20</sup> RONDINONE, A. J.; SAMIA, A. C. S.; ZHANG, Z. J. Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 24, p. 3624-3626, 2000.
- <sup>21</sup> AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 1, p. 1-8, 2013. ISSN 0928-4931.
- <sup>22</sup> LEE, S. W. et al. Self-heating characteristics of cobalt ferrite nanoparticles for hyperthermia application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2, Part 3, p. 2868-2870, 2007. ISSN 0304-8853.
- <sup>23</sup> AI, L.; LI, M.; LI, L. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Activated Carbon/Cobalt Ferrite/Alginate Composite Beads: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 8, p. 3475-3483, 2011/08/11 2011. ISSN 0021-9568.
- <sup>24</sup> SHARMA, R.; SINGHAL, S. Photodegradation of textile dye using magnetically recyclable heterogeneous spinel ferrites. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 5, p. 955-962, 2014. ISSN 1097-4660.

- 25 TOURINHO, F. et al. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids. In: BOTHOREL, P. e DUFOURC, E. J. (Ed.). **Trends in Colloid and Interface Science III**: Steinkopff, v.79, 1989. cap. 22, p.128-134. (Progress in Colloid & Polymer Science). ISBN 978-3-7985-0831-6.
- 26 LI, Z. H. et al. High capacity three-dimensional ordered macroporous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as anode material for lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 15, p. 4594-4598, 2010. ISSN 0013-4686.
- 27 XIONG, Q. Q. et al. Ascorbic acid-assisted synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) hierarchical flower-like microspheres with enhanced lithium storage properties. **Journal of Power Sources**, v. 256, n. 0, p. 153-159, 2014. ISSN 0378-7753.
- 28 ZHANG, Z. et al. Mesoporous CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres cross-linked by carbon nanotubes as high-performance anodes for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 25, p. 7444-7450, 2013. ISSN 2050-7488.
- 29 LAVELA, P. et al. <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy Study of the Electrochemical Reaction with Lithium of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co and Cu) Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 46, p. 20081-20087, 2009/11/19 2009. ISSN 1932-7447.
- 30 GAIKWAD, R. S. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 729141, 2011.
- 31 ROOKSBY, H. P.; WILLIS, B. T. M. Crystal Structure and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite at Low Temperatures. **Nature**, v. 172, n. 4388, p. 1054-1055, 1953.

- 32 KUMAR, L. et al. Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 1-12, 2013/02/12 2013. ISSN 2008-9295.
- 33 DE GUIRE, M. R.; O'HANDLEY, R. C.; KALONJI, G. The cooling rate dependence of cation distributions in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 8, p. 3167-3172, 1989.
- 34 AYYAPPAN, S.; PHILIP, J.; RAJ, B. Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of Spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 2, p. 590-596, 2009/01/15 2008. ISSN 1932-7447.
- 35 SAWATZKY, G. A.; VAN DER WOUDE, F.; MORRISH, A. H. Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 2, p. 1204-1205, 1968.
- 36 NA, J. G. et al. Mössbauer study on the distribution change and charge conversion of cations in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, n. 6, p. 361-362, 1993/01/01 1993. ISSN 0261-8028.
- 37 KODAMA, R. H. et al. Surface Spin Disorder in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 2, p. 394-397, 1996. .
- 38 SPICHER, A. J. **The Big Bang, Matter, and Space**. UNIVERSITY, P. S. 2011.
- 39 BETHGE, K. **Elementarteilchen und ihre Wechselwirkungen: Eine Übersicht**. Wiley-VCH, 2006.
- 40 CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. Wiley, 2013.

- 41 **Magnetism: Fundamentals, Materials and Applications.** Springer, 2002.
- 42 **Gravity and Magnetism Exploration.**  
[http://gravmag.ou.edu/mag\\_rock/mag\\_rock.html](http://gravmag.ou.edu/mag_rock/mag_rock.html). Acessado em 04/02/2015.
- 43 <http://cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/histerese-magnetica-perdas-e-ganhos>. Acessado em 04/02/2015.
- 44 HERZER, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. **Magnetics, IEEE Transactions on**, v. 26, n. 5, p. 1397-1402, 1990. ISSN 0018-9464.
- 45 MILLER, M. S. et al. Influence of rf magnetron sputtering conditions on the magnetic, crystalline, and electrical properties of thin nickel films. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 10, p. 5779-5781, 1994.
- 46 VASIN, G. P.; POVOLOTSKII, E. G. Tempering of high-coercivity Alnico alloys. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 12, n. 8, p. 679-682, 1970/08/01 1970. ISSN 0026-0673.
- 47 BAI, G. et al. Study of high-coercivity sintered NdFeB magnets. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 1, p. 20-23, 2007. ISSN 0304-8853.
- 48 LIU, Y. et al. High coercivity SmCo<sub>5</sub> synthesized by chemical reduction during mechanical alloying. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 116, n. 3, p. L320-L324, 1992. ISSN 0304-8853.
- 49 CAO, G. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications.** Imperial College Press, 2004.

- 50 GÜTLICH, P. B., E; TRAUTWEIN AX. **Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry**. Springer, 2011.
- 51 RAFFERTY, A.; PRESCOTT, T.; BRABAZON, D. Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 15-21, 2008. ISSN 0272-8842.
- 52 CHINNASAMY, C. N. et al. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 1, p. 80-83, 2003. ISSN 0021-9797.
- 53 MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 2, p. 289-295, 2007. ISSN 0304-8853.
- 54 RUSANOV, V. et al. Detailed Mössbauer study of the cation distribution in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. In: KUZMANN, E. e LÁZÁR, K. (Ed.). **ISIAME 2008**: Springer Berlin Heidelberg, 2009. cap. 52, p.397-404. ISBN 978-3-642-01369-0.
- 55 FAN, X. A. et al. Low-Temperature Synthesis, Magnetic and Microwave Electromagnetic Properties of Substoichiometric Spinel Cobalt Ferrite Octahedra. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2010, n. 3, p. 419-426, 2010. ISSN 1099-0682.
- 56 SALAZAR-ALVAREZ, G. et al. Enhanced Coercivity in Co-Rich Near-Stoichiometric Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4+δ</sub> Nanoparticles Prepared in Large Batches. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 20, p. 4957-4963, 2007/10/01 2007. ISSN 0897-4756.

- 57 LIU, Q. The magnetism of micro-sized hematite explained. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 183, p. 387-397, 2010.
- 58 CONCAS, G. et al. Inversion degree and saturation magnetization of different nanocrystalline cobalt ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 12, p. 1893-1897, 2009. ISSN 0304-8853.
- 59 HAMDEH, H. H. et al. Mössbauer evaluation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 6, p. 064310, 2005.