

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Preparação e Caracterização de Compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$

Sara Alves Maciel

Orientadora: Prof^a Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto

Coorientador: Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior

Goiânia

2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: Sara Alves Maciel

Título do trabalho: Preparação e Caracterização de Compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do (a) autor (a)

Data: 22 / 07 / 16

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Preparação e Caracterização de Compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$

Sara Alves Maciel

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto

Coorientador: Dr. Adolfo Franco Júnior

Goiânia

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Alves Maciel, Sara

Preparação e Caracterização de Compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$
[manuscrito] / Sara Alves Maciel. - 2016.
lxxxiv, 84 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto; co
orientador Dr. Adolfo Franco Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2016.
Bibliografia. Anexos.

Inclui siglas, abreviaturas, gráfico, lista de figuras, lista de tabelas.

1. materiais magnéticos. 2. compósitos. 3. ferrita de cobalto. 4. óxido
de zircônio. I. Pommé Confessori Sartoratto, Patrícia, orient. II. Título.

CDU 546

Folha de Aprovação

Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela discente Sara Alves Maciel, em 05/04/2016:



Prof. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto (UFG)



Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior (UFG)



Prof. Dr. Sebastião William da Silva (UNB)



Prof. Dra. Danielle Cangussu de Castro Gomes (UFG)

“O especialista é um homem que sabe cada vez mais sobre cada vez menos, e por fim acaba sabendo tudo sobre nada”.

George Bernard Shaw

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida e por me capacitar, me dar ânimo e colocar em mim persistência e força mediante os desafios da vida;

À minha família, principalmente ao meu pai, que mesmo não tendo ideia da real importância deste título na vida de alguém, me apoiou, sempre me incentivando e fornecendo subsídios para que eu pudesse ter a formação profissional ele não pôde ter;

Ao meu esposo, por aceitar o desafio de duas pessoas fazendo Mestrado sob o mesmo teto, por me compreender em minha ausência em prol deste trabalho, por me auxiliar em tudo quanto eu necessitei, pela companhia nas noites de insônia, pelo apoio incondicional;

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto, pela orientação, incentivo e confiança, por compartilhar comigo seu amplo e rico conhecimento, por me auxiliar no crescimento e formação como pesquisadora;

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior, pela atenção, por dividir comigo seus conhecimentos e por ceder seu laboratório para a realização de parte deste trabalho;

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia (LabMic) pelas análises de microscopia de transmissão;

Ao Centro Regional Tecnológico para o Desenvolvimento e Inovação (CRTI), pelas análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MEV-FEG);

Ao Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte do IF-UFG, pelas análises de Magnetometria de Amostra Vibrante;

Aos colegas da Central Analítica do Instituto de Química da UFG pelas análises de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica;

Aos meus queridos colegas de laboratório, Breiner, Eli, Anna Flávia, Ana Caroline, Chelry, Kely, Paulo, Karol, Gustavo, Matheus, Lucas, Vitor, enfim, a todos, pelos momentos de descontração, por serem tão receptivos sempre, por sofrerem comigo a cada síntese em grande escala do projeto, pelas discussões calorosas e enriquecedoras, pelo “chocolatezinho nosso de cada dia”, enfim, obrigada pela amizade.

Aos colegas do LabSim, pelas conversas e amizade, que direta ou indiretamente, contribuíram para que a caminhada fosse mais fácil.

À Eletronorte e à FAPEG, pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2. Ferritas.....	5
2.1. Estrutura cristalina	5
2.2. Propriedades magnéticas	6
2.3. Ferrita de cobalto.....	13
2.4. Obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto	15
2.5. Óxido de zircônio	17
2.6. Obtenção de zircônia.....	20
2.7. Compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio	22
CAPÍTULO 3. METODOLOGIA	24
3.1. Reagentes utilizados.....	25
3.2. Otimização dos parâmetros de síntese das nanopartículas da.....	26
ferrita de cobalto	26
3.3. Síntese do óxido de zircônio	29
3.4. Preparação dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de	30
zircônio pelo método da mistura mecânica dos pós.....	30
3.5. Caracterização dos materiais obtidos	34

3.5.1. Difração de Raios X (DRX).....	34
3.5.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AA)	35
3.5.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTA)	35
3.5.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	36
3.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EED)	37
3.5.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	37
3.5.7. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV).....	38
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. Otimização da síntese da ferrita de cobalto: estrutura e composição das nanopartículas	41
4.1.1. Análise estrutural do sólido de ferrita de cobalto sob tratamento térmico.....	48
4.2. Caracterização do óxido de zircônio	51
4.3. Caracterização dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio	55
4.4. Difração de Raios X (DRX).....	56
4.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV)	59
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EED)	61
4.7. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV).....	66
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES.....	72
CAPÍTULO 6. PERSPECTIVAS FUTURAS	75
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação da célula unitária da estrutura do tipo espinélio.	5
Figura 2.2. Representação esquemática dos materiais diamagnéticos (a) na ausência e (b) na presença de um campo magnético externo.....	6
Figura 2.3. Representação esquemática dos materiais paramagnéticos (a) na ausência e (b) na presença de um campo magnético externo.....	7
Figura 2.4. Representação esquemática dos materiais ferromagnéticos na presença de um campo magnético externo.	8
Figura 2.5. Representação esquemática dos materiais antiferromagnéticos na presença de um campo magnético externo.	8
Figura 2.6. Representação esquemática dos momentos magnéticos em Fe_3O_4 , um material ferrimagnético.	9
Figura 2.7. Representação esquemática dos domínios magnéticos e da ordenação dos momentos magnéticos na parede de domínio.	10
Figura 2.8 Esquema da estrutura de multidomínios, onde o diâmetro da partícula do material (D) é maior que o diâmetro crítico (D_c), e de monodomínios, onde o diâmetro da partícula é menor que o crítico.	10
Figura 2.9. (a) Representação da orientação dos domínios no sentido do campo; (b) curva de histerese magnética	12
Figura 2.10. Curva de histerese magnética de materiais magnéticos moles e duros	13
Figura 2.11. Esquema do momento magnético resultante por célula unitária da ferrita de cobalto.	14
Figura 2.12. Mecanismo genérico das reações de condensação dos (a) aquahidroxocomplexos e dos (b) oxohidroxocomplexos, com as respectivas formações dos dímeros em ponte hidroxó e oxo	16
Figura 2.13. Representação da célula unitária da fase cúbica do óxido de zircônio	18
Figura 2.14. Representação da célula unitária da fase monoclínica do óxido de zircônio.....	19
Figura 2.15. Representação da célula unitária da fase tetragonal do óxido de zircônio.....	19
Figura 2.16. Formação do anel entre o dietilenoglicol e o propóxido de zircônio ..	21
Figura 3.1. Condições do tratamento térmico do óxido de zircônio a $400^\circ C$	29

Figura 3.2. Representação das condições de tratamento térmico da amostra Zr11000.	30
Figura 3.3. Representação das condições de tratamento térmico dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio.	32
Figura 4.1. Difractogramas de Raios X dos sólidos obtidos nas sínteses de ferrita de cobalto.	42
Figura 4.2. Difractogramas de Raios X das amostras FeCo1, FeCo2, FeCo3 e da mistura FeCoM.	44
Figura 4.3. Imagens de TEM da amostra FeCoM em (a) alta magnificação e (b) baixa magnificação.	47
Figura 4.4. Histograma de distribuição de tamanho, obtido por MET, da amostra FeCoM.	48
Figura 4.5. Difractogramas de Raios X da ferrita de cobalto (FeCoM) sem tratamento e com tratamento térmico a 350, 700 e 1000°C.	49
Figura 4.6. Curvas TG/DTA da amostra FeCoM.	50
Figura 4.7. Difractogramas de raios X das amostras Zr1 e Zr11000.	52
Figura 4.8. Curva TG/DTA do gel precursor da amostra Zr1.	53
Figura 4.9. Imagem de MET da amostra Zr1.	54
Figura 4.10. Histograma de distribuição de tamanho, obtido por MET, da amostra Zr1.	55
Figura 4.11. Fotografia das pastilhas P10, P27, P55 e P79.	55
Figura 4.12. Difractogramas de Raios X da amostra Zr1 submetida a tratamento térmico a 1000°C e dos compósitos P10, P27, P55 e P79, com tratamento térmico na mesma temperatura.	57
Figura 4.13. Difractogramas de raios X dos compósitos P10, P27, P55 e P79 referente ao pico do plano (111) do óxido de zircônio.	59
Figura 4.14. Espectros de infravermelho das amostras FeCo1000, Zr11000 e dos compósitos P10, P27 e P55 e P79.	60
Figura 4.15. Imagens de MEV dos compósitos (a) P10 e (b) P55.	62
Figura 4.16. Espectros de EDS da amostra P10.	64
Figura 4.17. Espectros de EDS da amostra P55.	65
Figura 4.18. Diâmetro médio obtido pelas imagens de MET das amostras (a) e (b) P10, (c) e (d) P55.	66
Figura 4.19. Curvas de histerese das amostras FeCo1000, Zr11000 e dos compósitos P10, P27, P55 e P79.	67
Figura 4.20. Saturação magnética da amostra FeCo1000.	68
Figura 4.21. Saturação magnética dos compósitos versus teor de ferrita.	70
Figura 4.22. Magnetização remanescente dos compósitos versus teor de ferrita. ...	71

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Reagentes utilizados na realização dos experimentos.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 2. Condições reacionais utilizadas na síntese de CoFe_2O_4: concentração das soluções de Fe^{3+}, de Co^{2+} e de OH^-, velocidade de agitação, taxa de adição dos sais e tempo de digestão.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 3. Condições do tratamento térmico da ferrita de cobalto nas temperaturas de 350°C, 700°C e 1000°C.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4. Massas de ferrita de cobalto e de óxido de zircônio utilizadas na confecção dos compósitos.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 5. Condições de aquecimento utilizadas nas análises termogravimétricas...</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 6. Razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ das amostras obtidas nas sínteses da ferrita de cobalto.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 7. Diâmetro médio e parâmetro de rede dos cristalitos de ferrita de cobalto.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 8. Diâmetro médio dos cristalitos, parâmetro de rede e razão molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ das ferritas de cobalto preparadas.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 9. Diâmetro médio dos cristalitos e parâmetro de rede da ferrita de cobalto (FeCoM) sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 350, 700 e 1000°C .</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 10. Variação de massa (Δm), intervalo de temperatura e natureza dos eventos da curva TG/DTA do gel precursor da amostra Zr1.....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 11. Valores de fração volumétrica e de fração mássica de CoFe_2O_4 nos compósitos preparados.....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 12. Parâmetros de rede da fase de zircônia das amostras P10, P27, P55 e P79.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 13. Parâmetros de rede da fase de ferrita de cobalto para as amostras P10, P27, P55 e P79.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 14. Bandas encontradas nos espectros de infravermelho das amostras FeCo1000, Zr11000 e dos compósitos P10, P27, P55 e P79 e suas atribuições.</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 15. Coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanescente da ferrita de cobalto tratada a 1000°C e dos compósitos.....</i>	<i>69</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

μ_B	Magneto de Bohr
a, b, c	Parâmetros de rede
AA	Espectrometria de Absorção Atômica
B	Fator de correção devido a fatores experimentais na análise por difração de raios X
B	Largura a meia altura do pico de difração da amostra
b	Largura a meia altura do pico de difração do padrão
Cfc	Cúbica de face centrada
CRTI	Centro Regional Tecnológico para o Desenvolvimento e Inovação
D	Diâmetro mais provável
D_c	Diâmetro Crítico
D_M	Diâmetro Médio das Partículas
D_{MET}	Diâmetro obtido por Microscopia Eletrônica de Transmissão
DRX	Difratometria de Raios X

DTA	Análise Térmica Diferencial
EED	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FUNMINERAL	Fundo de Fomento à Mineração
h	Constante de Planck
H	Campo magnético externo
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
LabMic	Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução
m	Massa do elétron
M	Magnetização
MAV	Magnetometria de Amostra Vibrante
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M_r	Magnetização remanescente
P	Distribuição de tamanho das partículas
rpm	Rotações por minuto
S_N2	Substituição nucleofílica bimolecular
D_{DRX}	Diâmetro médio dos cristalitos por difração de raios X
TG	Análise termogravimétrica
ZrP	Propóxido de zircônio
θ	Ângulo de difração de Bragg
Λ	Comprimento de onda da radiação de raios X
Σ	Índice de polidispersão
e	Carga do elétron

RESUMO

Neste trabalho, foram avaliadas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas de compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio, preparados via mistura mecânica dos pós. Os pós de ferrita de cobalto foram obtidos pelo método da coprecipitação, tendo seus parâmetros de síntese otimizados, tais como velocidade de agitação, concentração das soluções de base e dos metais, a fim de se obter ferritas estequiométricas ($\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 2:1$) ou próximas disso. Os pós de óxido de zircônio foram sintetizados via sol-gel. Os compósitos foram analisados por Absorção Atômica, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo e Espectroscopia por Energia Dispersiva, Difratometria de Raios X, Espectroscopia na Região do Infravermelho e por Magnetometria de Amostra Vibrante. Foi observada a migração de cátions entre as estruturas da ferrita e da zircônia como consequência da alta difusão entre as fases devido ao tratamento térmico. A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo e Espectroscopia por Energia Dispersiva permitiu verificar as diferentes microestruturas dos agregados presentes nos compósitos e o diâmetro médio dos grãos. A inserção de uma fase magnética em uma matriz não magnética provocou aumento na magnetização de saturação e na magnetização remanescente, além de uma diminuição na coercividade à medida que o teor de ferrita de cobalto aumenta.

ABSTRACT

In this work, structural, morphological and magnetic properties of cobalt ferrite/zirconium oxide composites prepared via mechanical mixing of the powders were evaluated. Cobalt ferrite powders were obtained by coprecipitation, and some synthesis parameters were optimized, such as the speed of stirring, the concentration of base and metal solutions, in order to obtain stoichiometric ferrites ($\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 2:1$) or near to it. Zirconium oxide powders were synthesized via sol-gel. The composites were analyzed by Atomic Absorption, Field Emission Scanning Electron Microscopy and Spectroscopy Dispersive Energy, Diffraction of X-rays, Infrared Spectroscopy and Vibrating Sample Magnetometry. It was observed the migration of cations between the ferrite and zirconia structures as a result of high diffusion between phases due to heat treatment. The analysis by Field Emission Scanning Electron Microscopy and Spectroscopy Dispersive Energy showed the different microstructures of aggregates present in the composites and the average diameter of the grains. The insertion of a magnetic phase on a non-magnetic matrix caused an increase in the saturation magnetization and the remanent magnetization, and decrease in coercivity as the cobalt ferrite content increases.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O estudo de materiais magnéticos tem despertado grande interesse nos últimos anos devido ao enorme potencial para aplicações em diversas vertentes tecnológicas, industriais, biológicas e médicas (LEITE, 2011). A interação de dois ou mais materiais pode proporcionar a obtenção de propriedades melhoradas, não obtidas nos materiais constituintes dos compósitos quando isolados (CASTRO, *et. al.*, 2015).

Para a obtenção dos compósitos magnéticos descritos neste trabalho, foram selecionadas a ferrita de cobalto, como fase magnética, e o óxido de zircônio, como fase não magnética.

O óxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) é um material cerâmico que apresenta baixa condutividade térmica e elevada resistência à corrosão. A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) possui como características intrínsecas magnetização de saturação e coercividade altas em relação a outras ferritas, bem como estabilidade química e térmica elevadas. Além disso, podem apresentar comportamento superparamagnético, o qual pode ser influenciado pelo tamanho da partícula e pela dopagem com outros elementos (AYYAPPAN E PHILIP, 2009).

Uma das metodologias de obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto é a coprecipitação em meio básico. A coprecipitação é uma técnica simples e versátil, que envolve a ocorrência simultânea de nucleação e de crescimento das nanopartículas. A vantagem deste método é que o controle da síntese de partículas de ferrita em relação ao tamanho é mais fácil de ser obtido (MAAZ, *et. al.*, 2007).

A zircônia pode ser obtida por vários métodos, dentre os quais se destaca o sol-gel, que consiste em uma mistura inicial dos precursores, formando uma suspensão coloidal denominada sol.

Após a formação do sol, ocorre a ligação das partículas coloidais, havendo a formação do gel (LIM, et. al., 2013).

A combinação das propriedades da zircônia e da ferrita de cobalto em um compósito pode resultar em propriedades únicas para aplicações em sensores e em dispositivos ópticos, eletrônicos e elétricos (CALTUN, *et. al.*, 2007). Além disso, o estudo de compósitos do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ é relevante, uma vez que as partículas, quando submetidas a tratamento térmico, podem sofrer alterações em seu tamanho, podendo chegar a dimensões micrométrica, além da ocorrência de trocas catiônicas entre as fases, o que influencia diretamente nas propriedades estruturais e magnéticas deste novo material.

A metodologia utilizada na obtenção do compósito é a mistura física dos pós, na qual os constituintes são preparados isoladamente e misturados mecanicamente. Em seguida, essa mistura é prensada e submetida a tratamento térmico na temperatura desejada.

O presente trabalho foi realizado com o intuito de preparar compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ e estudar os efeitos da inserção de uma matriz magnética (CoFe_2O_4) em uma fase não magnética (ZrO_2) nas propriedades estruturais e magnéticas destes materiais.

OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GERAL

Os objetivos deste trabalho são a síntese da ferrita de cobalto e do óxido de zircônio a fim de serem utilizados na preparação dos compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$, além da preparação desses materiais variando-se as frações mássicas de ferrita de cobalto nos mesmos. Por fim, a caracterização dos materiais preparados.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Síntese e caracterização quanto à composição e estrutura da ferrita de cobalto;

- ii. Síntese da matriz cerâmica de óxido de zircônio;
- iii. Preparação de compósitos à base de ferrita de cobalto/óxido de zircônio;
- iv. Caracterização dos materiais obtidos quanto à composição, estrutura, morfologia e propriedades magnéticas.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2. Ferritas

2.1. Estrutura cristalina

As ferritas são óxidos cuja fórmula geral é representada por MFe_2O_4 , sendo M um cátion divalente de um metal de transição e que apresentam estruturas do tipo espinélio. Na estrutura espinélio, os 32 íons oxigênio (O^{2-}) formam uma rede cúbica de face centrada (CFC) e os cátions podem ocupar parcialmente os sítios tetraédricos e octaédricos (WEST, 2014).

Cada célula unitária da ferrita é composta por oito unidades MFe_2O_4 , o que totaliza 56 íons por célula, sendo oito sítios intersticiais tetraédricos (A) e quatro octaédricos (B). Portanto, para cada célula CFC existem 64 sítios tetraédricos, dos quais apenas 1/8 é ocupado (total de 8 sítios ocupados em A) e 32 sítios octaédricos, dos quais somente 1/2 dos sítios são ocupados, ou seja, 16 sítios em B (CHAVES, 2011). A Figura 2.1 mostra uma representação da célula e das subcélulas da estrutura cristalina do espinélio, bem como os sítios (tetraédricos e octaédricos) presentes nesta estrutura.

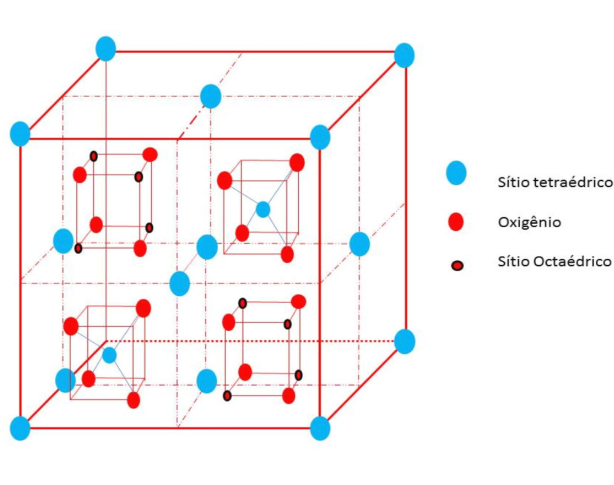


Figura 2.1. Representação da célula unitária da estrutura do tipo espinélio.

A ocupação desses sítios pelos cátions metálicos depende do tipo de espinélio, que pode ser normal ou invertido. Quando os cátions divalentes ocupam os 8 sítios tetraédricos e os íons Fe^{3+} , os 16 octaédricos, o espinélio é dito normal, ou seja, $[(\text{M}^{2+})^{\text{tet}} (\text{Fe}^{3+})_2^{\text{oct}} \text{O}_4]$. No caso do espinélio invertido, os cátions divalentes ocupam os sítios octaédricos, a metade dos cátions Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos e a outra metade sítios octaédricos, podendo ser representado por $[(\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+})^{\text{oct}} (\text{Fe}^{3+})^{\text{tet}} \text{O}_4]$ (WEST, 2014).

2.2. Propriedades magnéticas

Quanto às propriedades magnéticas, os materiais podem ser classificados como diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos (PADILHA, 2000).

Os materiais diamagnéticos não possuem magnetização na ausência de um campo magnético externo (H). Embora este tipo de material não possua momento magnético ($\mu = 0$), a presença de um campo magnético externo induz os momentos e os mesmos se alinham no sentido oposto a este campo, como demonstrado na Figura 2.2, gerando um momento magnético de baixa magnitude (PADILHA, 2000).

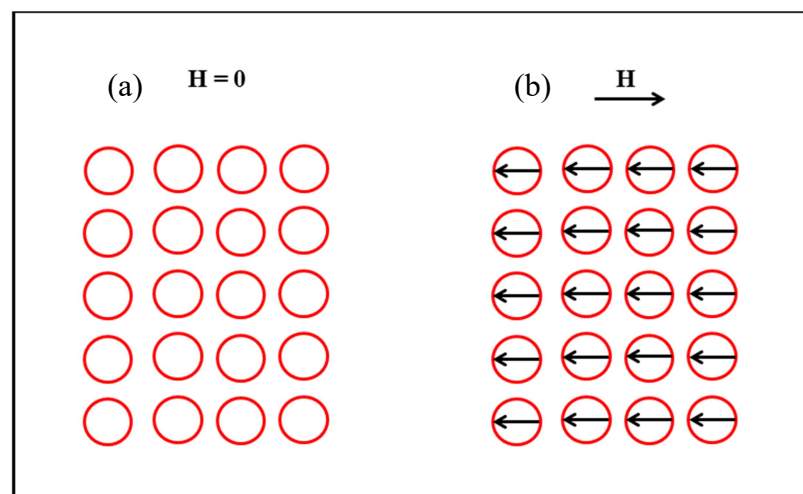


Figura 2.2. Representação esquemática dos materiais diamagnéticos (a) na ausência e (b) na presença de um campo magnético externo.

Os materiais paramagnéticos possuem momentos magnéticos intrínsecos orientados aleatoriamente de maneira que o momento magnético resultante do material é nulo. Portanto, analogamente aos materiais diamagnéticos, não possuem magnetização na ausência de um campo magnético externo. Sob a ação do campo, os momentos tendem a se alinhar na direção do campo, conforme ilustrado na Figura 2.3 (PADILHA, 2000).

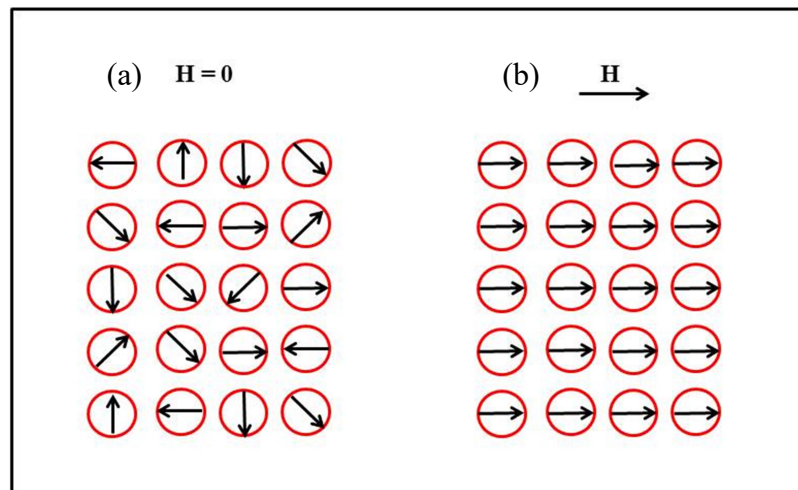


Figura 2.3. Representação esquemática dos materiais paramagnéticos (a) na ausência e (b) na presença de um campo magnético externo.

Os materiais ferromagnéticos, por sua vez, também possuem momentos magnéticos intrínsecos. Neste tipo de material, os dipolos são interagentes (e de mesmo módulo), fazendo com que eles se orientem em um alinhamento paralelo, mesmo quando o campo é retirado. Na presença de um campo magnético externo, os momentos alinham-se na direção e no sentido do campo, como demonstrado na figura 2.4, porém não se anulam ($\mu \neq 0$) (PADILHA, 2000).

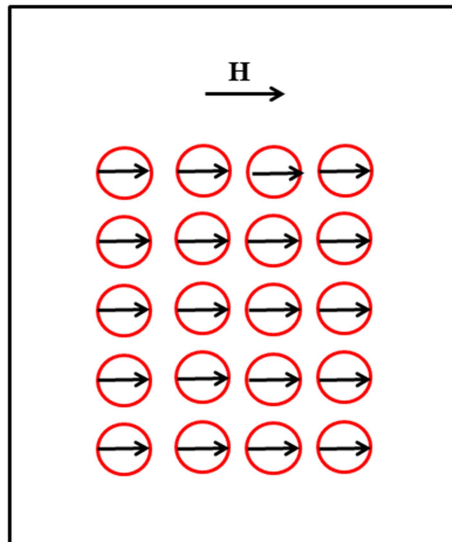


Figura 2.4. Representação esquemática dos materiais ferromagnéticos na presença de um campo magnético externo.

Já os materiais antiferromagnéticos são caracterizados por possuírem momentos magnéticos intrínsecos, interagentes entre si, antiparalelos e de mesmo módulo, ocasionando uma magnetização resultante nula. Sob influência do campo magnético externo, os momentos magnéticos alinham-se em sentidos opostos ou antiparalelos, resultando em uma magnetização resultante nula, como ilustrado na Figura 2.5. (PADILHA, 2000).

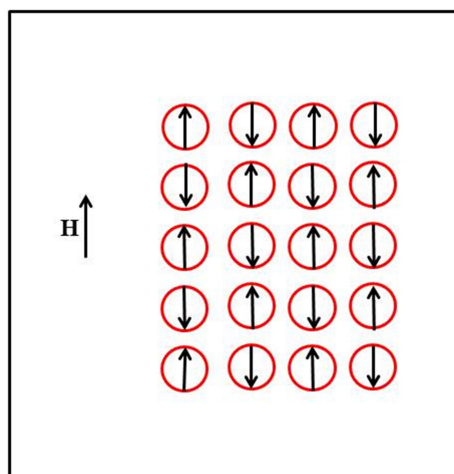


Figura 2.5. Representação esquemática dos materiais antiferromagnéticos na presença de um campo magnético externo.

Por fim, os materiais ferrimagnéticos possuem momentos magnéticos intrínsecos, interagentes entre si, que resulta em um alinhamento antiparalelo e de módulos diferentes, como é possível observar na Figura 2.6. Materiais com essa propriedade magnética apresentam elétrons desemparelhados, ocasionando uma magnetização espontânea devido ao acoplamento destes elétrons. Logo, apresentam uma resultante de momento magnético não nula na presença de um campo magnético externo como somatório dos alinhamentos paralelo e antiparalelo (PADILHA, 2000).

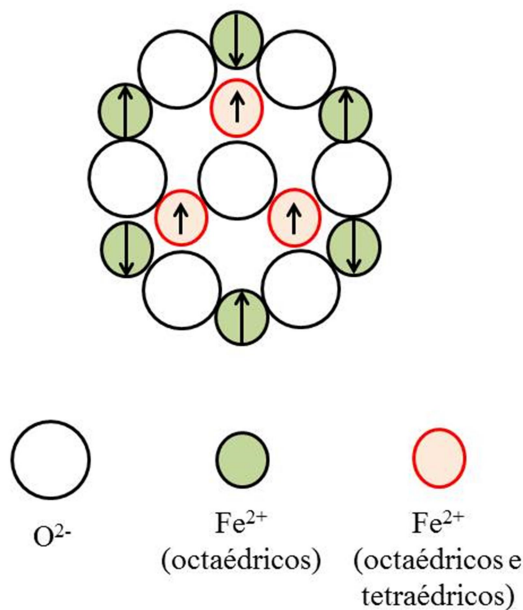


Figura 2.6. Representação esquemática dos momentos magnéticos em Fe_3O_4 , um material ferrimagnético.

Uma vez que os materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos apresentam magnetização mesmo na ausência de um campo magnético externo (H) e que os momentos magnéticos individuais podem estar orientados em uma mesma direção, no caso dos ferromagnéticos, ou de forma antiparalela, como no caso dos ferrimagnéticos. A nível microscópico, os acoplamentos destes momentos persistem ao longo de grandes regiões, denominadas *domínios magnéticos*. Domínios magnéticos são regiões em que a magnetização é uniforme e são separados pelas chamadas *paredes de domínio*, conforme ilustrado na Figura 2.7 (CALLISTER, 2007).



Figura 2.7. Representação esquemática dos domínios magnéticos e da ordenação dos momentos magnéticos na parede de domínio [JUNIOR, 2012].

Ao se aplicar um campo H , os momentos magnéticos tendem a se alinhar no sentido do campo, e as paredes de domínio se deslocam. Esta movimentação acontece com o intuito de minimizar a energia magnetostática, que é a energia oriunda da influência de um campo externo (CALLISTER, 2007). Em se tratando de materiais magnéticos em que o diâmetro (D) é inferior a um *diâmetro crítico* (D_c), a quantidade de energia para se formarem as paredes de domínio torna-se maior que a redução da energia magnetostática, tornando desfavorável a existência de domínios múltiplos, dando origem a apenas uma região com magnetização uniforme, denominada *monodomínio magnético*. O momento magnético resultante pode ser representado por apenas um vetor, conforme ilustrado na Figura 2.8.

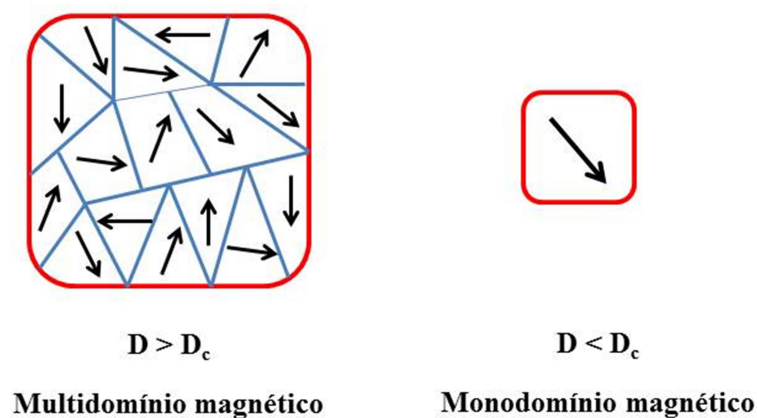


Figura 2.8 Esquema da estrutura de multidomínios, onde o diâmetro da partícula do material (D) é maior que o diâmetro crítico (D_c), e de monodomínios, onde o diâmetro da partícula é menor que o crítico.

Como dito anteriormente, quando se aplica um campo H em um material ferrimagnético desmagnetizado, os momentos magnéticos se alinham no sentido do campo e ocorre o deslocamento das paredes de domínio, no intuito de se formar um monodomínio e minimizar a energia. Porém, vale ressaltar que isto acontece até o ponto em que o material exibe magnetização máxima, denominada *magnetização de saturação* (M_s), conforme ilustrado na Figura 2.9(a). Este rearranjo dos monodomínios até à saturação também pode ser observado quando o material é submetido a uma varredura de M em função de H (Figura 2.9(b)). A partir do ponto em que a magnetização máxima (M_s) é atingida, a curva não retorna seguindo o trajeto inicial quando o campo H é reduzido, embora uma diminuição na magnetização M seja observada. Como consequência, têm-se um efeito dito *histerese* e uma magnetização residual, denominada *magnetização remanescente* (M_r). Tanto a histerese quanto a existência de uma magnetização remanescente podem ser atribuídas à resistência ao movimento das paredes de domínio. Se o campo externo H é invertido, tem-se novamente a reorganização dos momentos magnéticos em direção à inversão deste campo. Esta inversão gera uma resistência, a qual faz com que a magnetização do material não diminua tanto quanto o campo, gerando a histerese. A magnetização (M) que ainda existe no material, quando a condição em que $H = 0$ é atingida, se deve ao fato de que existe uma fração de domínios em que os momentos magnéticos ainda estão orientados, o que explica a existência da magnetização residual. Sendo assim, para que o estado em que $M = 0$ seja atingido e o material fique desmagnetizado, é necessária a aplicação de um campo, denominado *campo coercitivo* ou *coercividade* ($-H_c$) em direção oposta ao campo original. Aumentando-se a magnitude do campo aplicado na direção inversa, tem-se a saturação atingida novamente (M_s'). Removendo-se o campo, o material torna a apresentar uma magnetização remanescente ($-M_r$), sendo necessária a aplicação de um campo ($+H_c$) para desmagnetizá-lo e fechando o ciclo M em função de H , denominado curva de histerese.

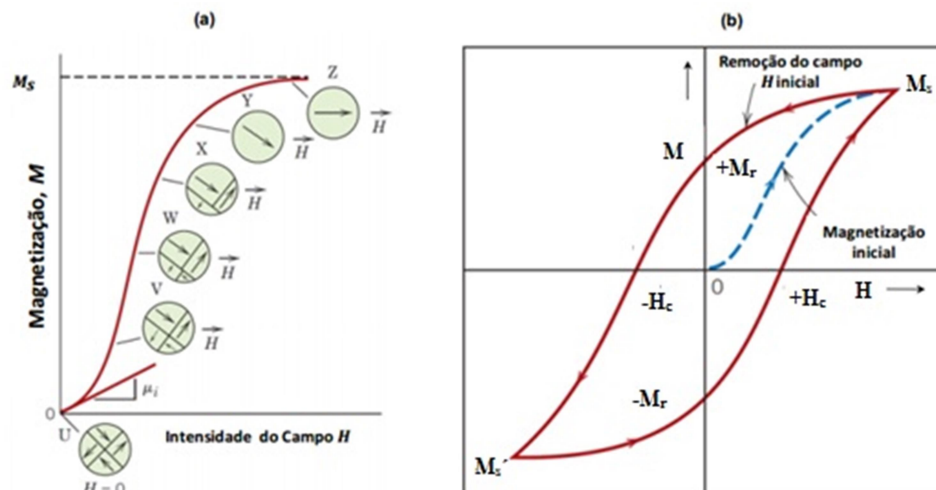


Figura 2.9. (a) Representação da orientação dos domínios no sentido do campo; (b) curva de histerese magnética [JUNIOR, 2012].

A forma e o tamanho da curva de histerese influenciam diretamente na aplicação dos materiais magnéticos, uma vez que a área dentro de um ciclo representa a perda de energia magnética por unidade de volume de um material em um ciclo onde o material é magnetizado e, em seguida, desmagnetizado. Tanto os materiais ferromagnéticos quanto os ferrimagnéticos podem ser classificados, então, em materiais magnéticos moles e duros (LEITE, 2011).

Segundo Callister (2007), os materiais magnéticos moles são aqueles que possuem baixa coercividade e que podem atingir a saturação magnética aplicando-se um campo pequeno, devido sua alta capacidade de se magnetizar/desmagnetizar. Em consequência disso, a área dentro do ciclo de histerese para esse tipo de material é pequena, sendo a curva de histerese fina, conforme Figura 2.10. Essas características permitem a utilização dos materiais magnéticos moles em determinadas aplicações que envolvem mudanças contínuas na direção de magnetização e onde as perdas de energia são baixas, como em geradores e motores elétricos. Já os materiais magnéticos duros são aqueles que apresentam alta resistência à desmagnetização. A coercividade e a magnetização remanescente são altas, e há grande perda de energia por histerese. Consequentemente, a curva de histerese deste tipo de material é larga, como analogamente ilustrado na Figura 2.10. Esses materiais, por serem dificilmente desmagnetizados, são utilizados como ímãs permanentes para aplicações em robótica, alto-falantes, telefonia, dentre outros.

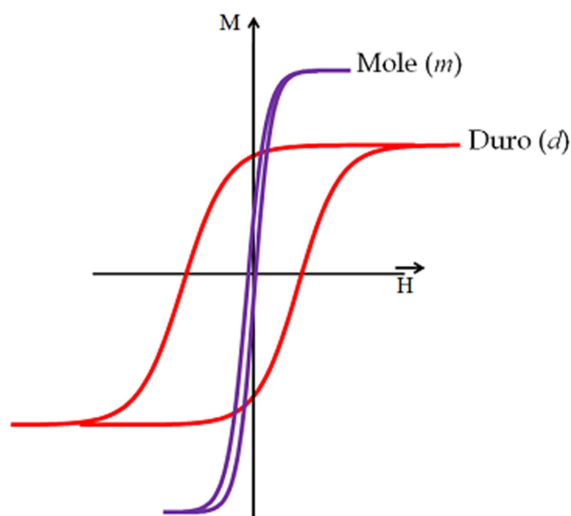


Figura 2.10. Curva de histerese magnética de materiais magnéticos moles e duros [LEITE, 2011].

2.3. Ferrita de cobalto

A ferrita de cobalto é um óxido cuja estrutura cristalina é cúbica do tipo espinélio inverso, que pode ser representada por $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4^{2-}$. Dependendo de como os spins dos elétrons desemparelhados estão alinhados, a ferrita pode apresentar comportamento ferrimagnético.

A ferrita de cobalto tem sido de grande interesse devido a suas propriedades magnéticas peculiares, dentre as quais se destacam a elevada coercividade (980 Oe), magnetização de saturação moderada (cerca de 80 emu.g^{-1}) quando material em volume (*bulk*), diâmetro crítico superparamagnético de 10 nm, além de excelente estabilidade química e dureza mecânica (NOPPAKUN, *et.al.*, 2013). Além disso, ao contrário da maioria das ferritas, a ferrita de cobalto possui a propriedade de ser um magneto duro. Estas propriedades permitem que a ferrita de cobalto seja amplamente utilizada em hipertermia, imagiologia molecular, dispositivos eletrônicos e em catálise (RUBIO, 2014). A dopagem da ferrita de cobalto com outros metais, como

Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} e Cu^{2+} possibilita variações nas suas propriedades que podem ser ajustadas a aplicações específicas (LÓPEZ-ORTEGA, *et.al.*, 2015).

Cada elétron $3d$ desemparelhado se comporta como um dipolo magnético, cujo momento magnético equivale a um magneto de Bohr (μ_B), o qual pode ser expresso pela equação 1 (CULLITY e GRAHAM, 2009).

$$\mu_B = \frac{e h}{4 \pi m} \quad (1)$$

onde, e é a carga do elétron, h é a constante de Planck e m é a massa do elétron.

Sendo assim, cada íon Fe^{3+} (d^5) possui um momento magnético de $5\mu_B$ e cada íon Co^{2+} (d^7), de $3\mu_B$. Como a ferrita de cobalto possui espinélio inverso, sob a ação de um campo magnético, os momentos dos íons pertencentes aos sítios tetraédricos e aos octaédricos se opõem. Portanto, os oito íons Fe^{3+} presentes nos sítios tetraédricos se anulam com os oito íons Fe^{3+} do sítio octaédrico, sendo apenas os cátions Co^{2+} , presentes nos sítios octaédricos, os responsáveis pelo momento magnético resultante da ferrita de cobalto por célula unitária, que possui magnitude de $24\mu_B$ (SMITH e HASHEMI, 1998), conforme ilustrado na Figura 2.11.

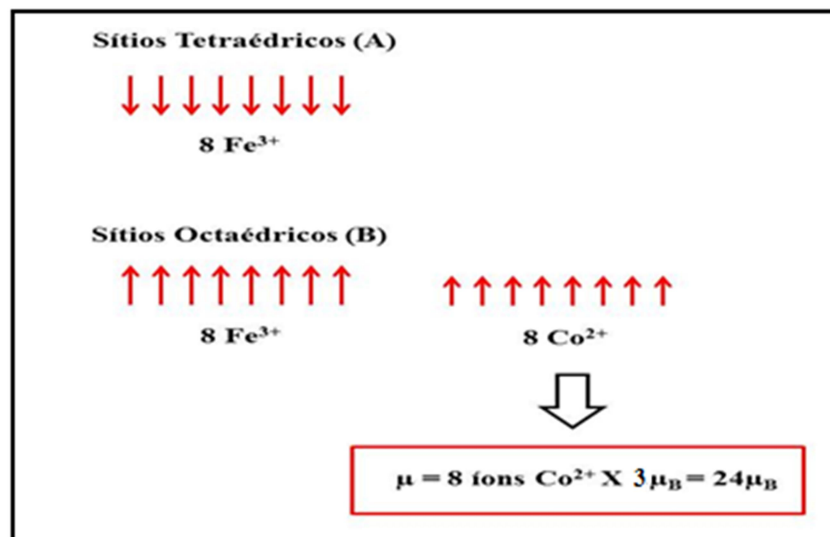


Figura 2.11. Esquema do momento magnético resultante por célula unitária da ferrita de cobalto.

2.4. Obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto

A ferrita de cobalto nanométrica pode ser preparada por diversos métodos, tais como hidrotermal (ZHAO, *et. al.*, 2008), sol-gel (SAJJIA, *et. al.*, 2014), combustão (HOUSHIAR, *et. al.*, 2014), coprecipitação química (OLSSON, *et. al.*, 2005), dentre outros descritos na literatura.

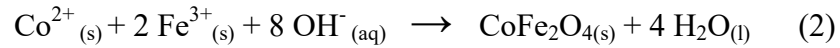
A síntese hidrotermal é muito utilizada na síntese de materiais cristalinos como, por exemplo, zeólitas e ferritas em escala nanométrica. Este método consiste em elevar a temperatura dos precursores com ou sem o uso de uma autoclave, ou em outra fonte de calor. As variáveis importantes do processo são: a concentração dos reagentes, o tempo da reação e a temperatura. Melo e colaboradores (2015) obtiveram nanopartículas de ferrita de cobalto utilizando soluções de nitrato de cobalto (II) e de ferro (III) em meio alcalino, seguido de tratamento térmico em micro-ondas. Inicialmente, ocorre a formação dos hidróxidos que, depois de submetidos à irradiação por micro-ondas, obtém-se a ferrita de cobalto.

O sol-gel é uma metodologia em que ocorre a transição de um sistema sol para um sistema gel. É muito utilizada na síntese de óxidos de metais e será discutida com mais detalhes nas seções subsequentes. Sajjia, Benyounis e Olabi (2012) prepararam a ferrita de cobalto utilizando como precursores soluções de nitrato de cobalto (II) e de ferro (III) e ácido cítrico. O ácido cítrico forma um complexo com os metais e, em seguida, com o tratamento térmico, tem-se a ferrita desejada.

A síntese via combustão envolve o aquecimento de uma solução aquosa com os sais metálicos e um combustível apropriado. Em certa temperatura, a mistura entra em ignição, ocorrendo uma reação de combustão rápida e resultando em um pó seco, geralmente cristalino e fino. Franco Junior e Zapf (2008) obtiveram ferrita de cobalto misturando-se os nitrato de cobalto (II) e de ferro (III) e uréia, em diferentes estequiometrias, e estudaram suas propriedades magnéticas.

No presente trabalho, nanopartículas de ferrita de cobalto foram preparadas via coprecipitação. A síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4 por este método consiste na precipitação simultânea de dois cátions metálicos, no caso, ferro (III) e cobalto (II), em meio alcalino, sendo que a proporção molar $\text{Fe}^{3+}:\text{Co}^{2+}$ deve ser de 2:1 para que a ferrita seja dita estequiométrica. A reação envolvida na formação da ferrita de

cobalto via coprecipitação química pode ser expressa pela equação química (2) que segue:



Embora este seja um método de síntese relativamente simples, quando se deseja obter nanopartículas com características específicas, alguns parâmetros devem ser controlados como, por exemplo, o pH do meio reacional, a taxa de adição dos sais à base, a velocidade de agitação, a concentração dos metais, sua razão molar e a temperatura de reação. Estas características influenciam nas propriedades dos materiais obtidos, como no diâmetro médio dos cristalitos, na estequiometria do sólido, no comportamento magnético e na morfologia (CAMILO, 2006).

A formação da ferritas de cobalto pelo método da coprecipitação não é direta. Os cátions metálicos em solução aquosa podem formar aquahidroxocomplexos e oxohidroxocomplexos que se condensam via substituição nucleofílica formando dímeros com ponte hidroxio (OH^-) ou oxo (O^{2-}), respectivamente, conforme ilustrado na Figura 2.12.

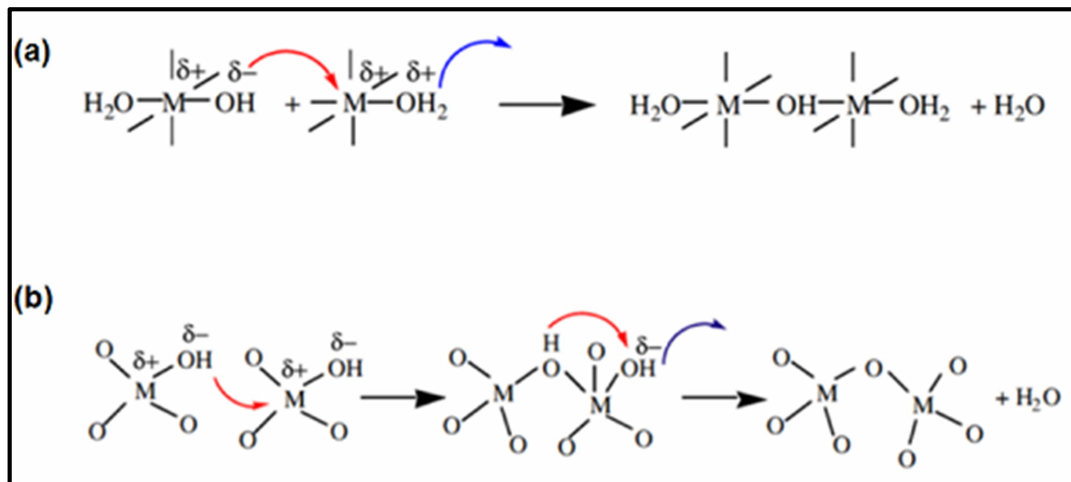


Figura 2.12. Mecanismo genérico das reações de condensação dos (a) aquahidroxocomplexos e dos (b) oxohidroxocomplexos, com as respectivas formações dos dímeros em ponte hidroxio e oxo [JOLIVET, et. al., 2008].

Após a formação desses dímeros intermediários, é necessário que haja uma etapa de digestão, onde os mesmos são aquecidos na própria solução, a fim de que os aquahidroxocomplexos e os oxohidroxocomplexos possam resultar em CoFe_2O_4 .

Existem duas etapas que regem a cinética das reações que acontecem durante a coprecipitação: a nucleação e o crescimento das partículas. A nucleação se inicia quando ocorre a supersaturação das espécies iniciais (formando-se os núcleos) e finaliza quando a concentração das mesmas se torna baixa. Durante a condensação, a etapa de nucleação é fundamental no controle do tamanho e polidispersão das amostras. Na etapa de crescimento, ocorre o crescimento desses núcleos formados, a fim de se obter partículas maiores. Se a nucleação predomina sobre o crescimento, haverá um número grande de partículas menores. Se o crescimento predomina, são esperadas partículas maiores. Vale ressaltar que estes mecanismos podem ocorrer simultaneamente (GOMES, 2007).

2.5. Óxido de zircônio

O óxido de zircônio (ZrO_2), também denominado zircônia, é um óxido com ponto de fusão de 2715°C e ponto de ebulição de 4300°C (GE, 2012). É um material cerâmico que possui importantes propriedades mecânicas e químicas, tais como boa resistência mecânica, baixa condutividade térmica e elevada resistência à corrosão (AL-HAZMI, 2005).

Essas características peculiares, além de permitirem que o óxido de zircônio seja utilizado como matriz na preparação de compósitos, favorecem sua utilização nas mais diversas áreas de aplicação, por exemplo, na catálise de reações químicas, como material de extrusão para fabricação de ferramentas de corte, como eletrólitos sólidos para células a combustível, como materiais refratários na confecção de materiais ortopédicos, próteses dentárias, dentre outros (SHUKLA E SEAL, 2005).

A zircônia, sob pressão atmosférica, apresenta três fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. A monoclinica é termodinamicamente estável até 1170°C , já a tetragonal é estável entre 1170°C e 2370°C , e a fase cúbica é encontrada acima de 2730°C até a temperatura de fusão (YOSHIMURA, *et. al.*, 2007).

A fase cúbica é a estrutura mais simples do óxido de zircônio e é baseada na estrutura da fluorita (CaF_2). Sua célula unitária consiste em cátions Zr^{4+} coordenados a oito ânions de O^{2-} , sendo que cada átomo de oxigênio está ligado a quatro átomos de zircônio numa geometria tetraédrica. Isto resulta em um arranjo cúbico de fase centrada (cfc), com oito átomos de oxigênio intersticiais e uma vacância no centro (SOUTHON, 2000). A Figura 2.13 ilustra uma célula unitária referente à fase cúbica da zircônia.

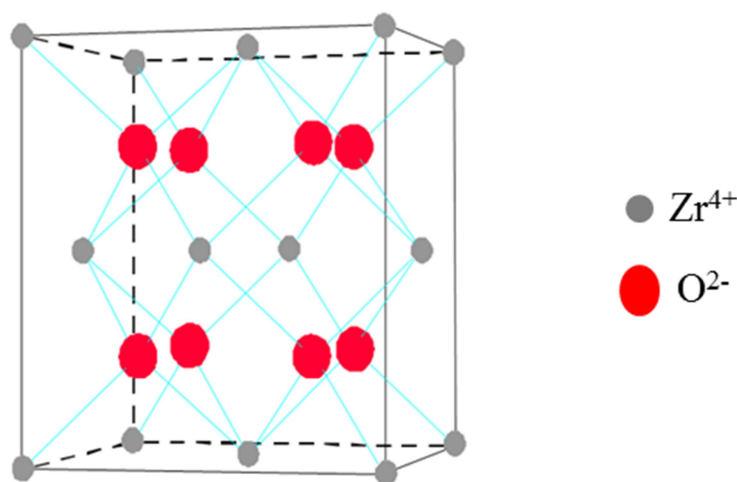


Figura 2.13. Representação da célula unitária da fase cúbica do óxido de zircônio [SOUTHON, 2000].

A fase monoclinica apresenta célula unitária em que os cátions de Zr^{4+} possuem número de coordenação sete (SOUTHON, 2000). Em sua estrutura cristalina pode-se observar a existência de dois tipos de camadas paralelas de ânions oxigênio: uma, em que o cátion Zr^{4+} está coordenado a quatro átomos de oxigênio, formando uma estrutura quadrado planar; e outra, em que o cátion Zr^{4+} encontra-se coordenado com outros três átomos de oxigênio, constituindo uma forma trigonal, conforme ilustrado na Figura 2.14. A fase tetragonal da zircônia é uma distorção da estrutura cristalina da fase cúbica, com número de coordenação igual a oito, porém com um alongamento ao longo do eixo c . Consequentemente, quatro átomos de oxigênio ficam mais próximos aos de zircônio (distância de ligação de 2,065 Å), e os outros quatro oxigênios vizinhos se afastam do zircônio, alongando as ligações entre estes dois átomos (2,45 Å). Esta diferença entre as ligações tende a minimizar a

repulsão entre os átomos de oxigênio (SOUTHON, 2000). A Figura 2.15 ilustra uma célula unitária referente à fase tetragonal da zircônia.

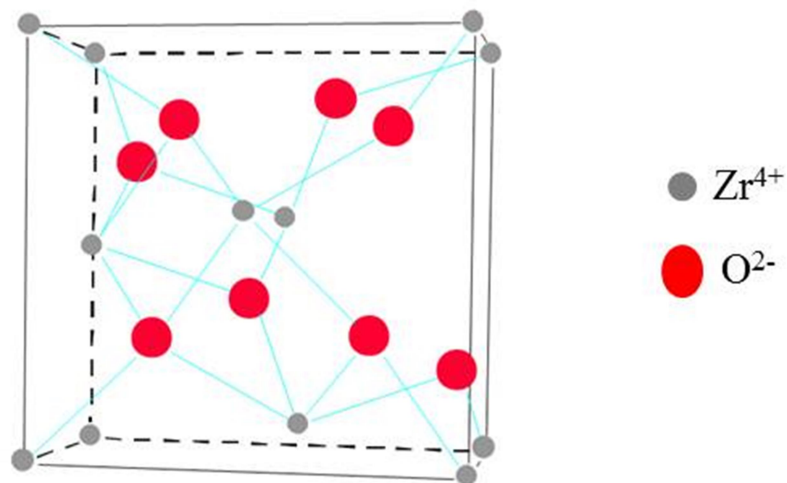


Figura 2.14. Representação da célula unitária da fase monoclinica do óxido de zircônio [SOUTHON, 2000].

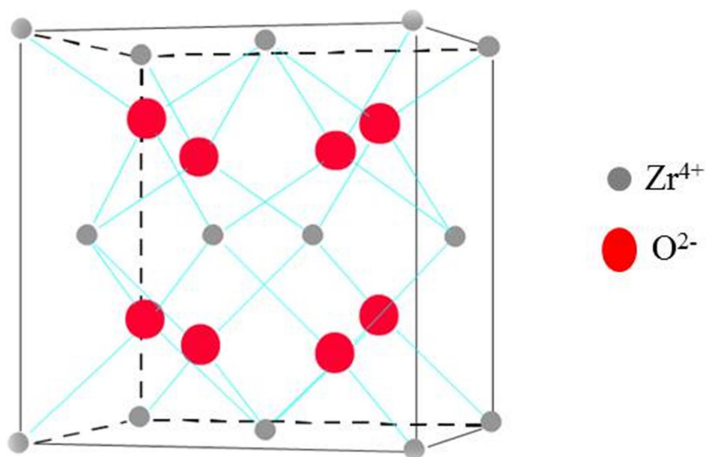


Figura 2.15. Representação da célula unitária da fase tetragonal do óxido de zircônio [SOUTHON, 2000].

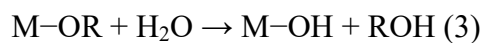
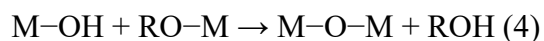
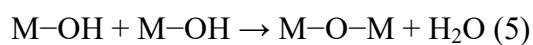
2.6. Obtenção de zircônia

Existem várias técnicas de síntese de óxido de zircônio nanométrico, sendo que as mais utilizadas têm sido os métodos da coprecipitação e sol-gel (TYAGI, *et al.*, 2006). Neste trabalho, a zircônia foi preparada via sol-gel a partir de um alcóxido de zircônio.

O método consiste, inicialmente, em fazer reagir precursores líquidos que resultam em uma suspensão de partículas coloidais denominada sol. Posteriormente, as partículas coloidais reagem entre si resultando na formação de um gel (PRAES e SILVA, 1995).

Para a síntese de óxidos metálicos via sol-gel, é necessário que o reagente precursor seja solúvel no meio reacional, o qual é, geralmente, constituído por solvente orgânico. Os precursores podem ser, por exemplo, nitratos, acetatos e alcóxidos metálicos (BRINKER e SCHERER, 1990). A alta reatividade dos alcóxidos na presença de água faz com que estes sejam muito utilizados como precursores de óxidos de certos metais, dentre eles Si, Zr, Ti e Al (PRAES e SILVA, 1995).

As reações de hidrólise e condensação do alcóxido metálico envolvidas no processo sol-gel estão representadas pelas equações 3, 4 e 5, de forma genérica, onde $M = \text{Zr}$ (BRINKER e SCHERER, 1990). Vale ressaltar que as reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente e que as velocidades de reação dependem do tipo de precursor e de outras condições como pH, temperatura e força iônica do meio (GAWEL, B.; *et. al.*, 2010). A hidrólise dos alcóxidos metálicos ocorre via mecanismo S_N2 , onde há substituição do grupo alcóxido, seguida da transferência de um próton. Os precursores hidrolisados podem reagir quer com o grupo alcóxido dos precursores (alcoxilação) ou com outros precursores hidrolisados (oxolação).

Reação de Hidrólise:**Reações de Condensação:***Alcoxolação:**Oxolação:*

A alta reatividade dos alcóxidos metálicos frente às reações de hidrólise e condensação pode comprometer a estabilidade do sol. A fim de se amenizar tal efeito, o processo sol-gel tem sido controlado com a adição de compostos orgânicos com baixo peso molecular, como ácido acético, acetilacetona ou dietilenoglicol. Este último foi utilizado neste trabalho como aditivo para a finalidade supracitada (ZHAO, *et al.*, 2000). O controle da reatividade se dá pela formação de anéis entre os aditivos e o propóxido de zircônio, como exemplificado na Figura 2.16.

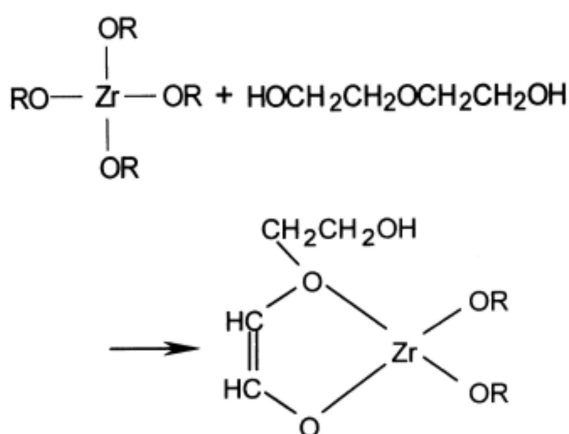


Figura 2.16. Formação do anel entre o dietilenoglicol e o propóxido de zircônio [ZHAO, *et al.*, 2000].

2.7. Compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio

Materiais compósitos são aqueles formados pela associação de dois ou mais materiais com diferentes composições, sendo a fase mais abundante chamada de matriz e a menos abundante a fase dispersa. As propriedades dos compósitos dependem de propriedades físicas dos constituintes, de sua quantidade relativa e da geometria das fases (forma, distribuição e orientação das partículas). Em geral, os constituintes da fase dispersa dos compósitos proporcionam maior resistência mecânica e rigidez, além de introduzirem novas propriedades ao material formado. Além disso, a escolha da geometria da fase dispersa está relacionada com o grau de interação que se deseja obter entre a matriz e a fase dispersa (CALLISTER, 2007).

Compósitos preparados a partir de ferritas dispersas em uma matriz cerâmica podem apresentar propriedades peculiares, como alta estabilidade química, elevada atividade catalítica e resistência mecânica. Vale ressaltar que tais propriedades dependem do tamanho das partículas e da concentração e distribuição dessas partículas na matriz (MOHALLEM, *et. al.*, 2012).

Até o presente momento, não há relatos na literatura sobre a síntese de compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio pela mistura física dos pós. Porém, os métodos de coprecipitação e sol-gel têm sido utilizados na obtenção destes compósitos. Allen e colaboradores (2013) prepararam e estudaram compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ dopados com ítrio via coprecipitação para utilização como reatores termoquímicos solares. Os materiais obtidos foram caracterizados quanto à estabilidade térmica, morfologia e cristalinidade.

Choueikani e colaboradores (2014) prepararam compósitos com ferrita de cobalto dispersa em matriz de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ via sol-gel, onde um ferrofluido contendo as nanopartículas magnéticas foi disperso no sol dos precursores da matriz. Neste caso, foram estudadas as propriedades magneto-ópticas dos materiais com a finalidade de aplicação como guias de ondas.

Embora possam proporcionar uma maior homogeneidade na dispersão das nanopartículas de ferrita de cobalto na matriz, os métodos supracitados para obtenção dos compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ não permitem que grande quantidade de nanopartículas magnéticas sejam incorporadas à matriz.

A fim de se obter compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ com maiores proporções de ferrita de cobalto, este trabalho propõe a síntese dos compósitos via mistura física dos pós. Utilizando-se desta metodologia, Castro e colaboradores (2015) prepararam nanocompósitos de $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ e avaliaram as propriedades estruturais e magnéticas dos mesmos em diferentes concentrações. A troca iônica entre as fases de ferrita e óxido de zinco foi confirmada pelas técnicas de difração de raio-X, Mössbauer e Raman. Esta substituição catiônica acarretou em alterações significativas nas propriedades magnéticas dos compósitos, tais como magnetização de saturação, magnetização remanescente e coercividade.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados na síntese da ferrita de cobalto, do óxido de zircônio e na confecção dos compósitos constam na Tabela 1. Vale ressaltar que os mesmos não foram submetidos a tratamento prévio.

Tabela 1. Reagentes utilizados na realização dos experimentos.

Reagente	Marca
Hidróxido de sódio P.A. 99%	Synth
Cloreto de ferro (III) hexahidratado P.A. 97%	Sigma-Aldrich
Cloreto de cobalto (III) hexahidratado P.A. 99%	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico P.A. (37%)	Synth
Propóxido de zircônio 70% em n-propanol	Sigma-Aldrich
Dietilenoglicol P.A. 99,5%	Carlo Erba
N-propanol P.A. 99,5%	Vetec

3.2. Otimização dos parâmetros de síntese das nanopartículas da ferrita de cobalto

As partículas de ferrita de cobalto foram preparadas por coprecipitação dos sais de Fe^{3+} e Co^{2+} utilizando-se NaOH como agente precipitante (AYYAPPAN E PHILIP, 2009). Foram realizadas 8 sínteses, conforme a metodologia descrita a seguir:

Às soluções de NaOH, cujas concentrações variaram de $0,98 \text{ mol L}^{-1}$ a $1,95 \text{ mol L}^{-1}$, aquecidas a 85°C e sob agitação mecânica controlada, foram adicionadas as soluções preparadas a partir dos sais $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As concentrações de Co^{2+} nestas soluções variaram entre $0,19 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,61 \text{ mol L}^{-1}$ e as concentrações de Fe^{3+} entre $0,37 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,94 \text{ mol L}^{-1}$. O tempo de digestão das suspensões, sob aquecimento e agitação, também foi variado. Os precipitados obtidos foram lavados até pH 7 e, em seguida, secos em estufa a 60°C por 12 horas. Para cada uma das sínteses, reservou-se uma alíquota para análise por Difractometria de Raios X (DRX) e Espectrometria de Absorção Atômica (AA). As condições das sínteses da ferrita de cobalto encontram-se discriminadas na Tabela 2.

Após a otimização do tamanho e da estequiometria das nanopartículas de ferrita, foram realizadas três sínteses, visto que a quantidade necessária para a obtenção dos compósitos não foi suficiente realizando-se apenas uma síntese. Para cada síntese de ferrita de cobalto, foram preparadas três soluções: uma contendo 20,32 g (75,2 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 160 mL de água destilada, outra com 8,92 (37,5 mmol) g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 160 mL de água e, por fim, uma contendo 15,64 g (0,391 mol) de NaOH dissolvidos em 400 mL de água destilada. À primeira solução, foram adicionados 2 mL de HCl concentrado a fim de se evitar a ocorrência de hidrólise. As soluções de Fe^{3+} e de Co^{2+} foram misturadas e gotejadas sobre a solução de NaOH, numa vazão de $46 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Esta adição ocorreu a 85°C e sob agitação mecânica de 1200 rpm. A mistura resultante permaneceu sob digestão por 90 minutos, em aquecimento e agitação. Os precipitados obtidos foram lavados até pH 7 e, em seguida, secos em estufa a 60°C por 36 horas. Os pós resultantes de cada síntese (FeCo1, FeCo2 e FeCo3) foram analisados por Difractometria de Raios X (DRX) e Espectrometria de Absorção Atômica (AA). Posteriormente, os pós de cada síntese foram misturados e essa mistura foi denominada FeCoM.

Tabela 2. Condições reacionais utilizadas na síntese de CoFe_2O_4 : concentração das soluções de Fe^{3+} , de Co^{2+} e de OH^- , velocidade de agitação, taxa de adição dos sais e tempo de digestão.

Amostra	$[\text{Co}^{2+}]$ (mol L^{-1}) ($V_{\text{solução}}/\text{mL}$)	$[\text{Fe}^{3+}]$ (mol L^{-1}) ($V_{\text{solução}}/\text{mL}$)	$[\text{OH}^-]$ (mol L^{-1}) ($V_{\text{solução}}/\text{mL}$)	Agitação (rpm)	Taxa de adição (mL min^{-1})	Tempo de digestão (min)
1B	0,19 (100)	0,37 (100)	1,50 (100)	960	80	90
2B	0,19 (100)	0,37 (100)	1,50 (100)	480	80	90
3B	0,34 (80)	0,94 (80)	1,50 (200)	1200	12	90
4B	0,34 (80)	0,94 (80)	1,50 (200)	960	22	90
5B	0,47 (40)	0,94 (40)	1,95 (100)	1200	46	90
6B	0,61 (80)	0,94 (80)	1,95 (200)	960	46	90
7B	0,47 (80)	0,94 (80)	1,95 (200)	960	46	90
8B	0,23 (80)	0,46 (80)	0,98 (200)	1200	46	90

Uma alíquota foi submetida à análise por Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e por Espectrometria de Absorção Atômica (AA).

A fim de se verificar o comportamento da ferrita pura, a amostra FeCoM foi submetida a tratamento térmico nas temperaturas de 350, 700 e 1000°C, sendo denominadas FeCo350, FeCo700 e FeCo1000, respectivamente. As condições do tratamento térmico realizado para cada amostra encontram-se na Tabela 3. As amostras foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial (TG/DTA), sendo que a amostra aquecida a 1000°C foi submetida ainda à análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).

Tabela 3. Condições do tratamento térmico da ferrita de cobalto nas temperaturas de 350°C, 700°C e 1000°C.

Amostra	Condições	
	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Patamar (temperatura/tempo)
FeCo350	2	350°C/5h
FeCo700	2	400°C/1h
		700°C/5h
FeCo1000	2	400°C/1h
		1000°C/5h

3.3. Síntese do óxido de zircônio

O óxido de zircônio foi preparado via sol-gel (ZHAO, *et al.*, 2000). O sol foi preparado a partir da mistura de 15,3 mL (48,8 mmol) de propóxido de zircônio (ZrP) ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), 30,6 mL (0,4 mol) de n-propanol e 18,6 mL (0,2 mol) de dietilenoglicol. Esta mistura foi mantida sob agitação magnética, em sistema fechado, por meia hora. Em seguida, a temperatura do sistema foi elevada a 60°C, e, à mistura, foram adicionados 10 mL de água destilada, permanecendo sob agitação e refluxo por 20-30 minutos. O gel foi obtido após a secagem do sol por 5 dias, à temperatura ambiente, foi denominado Zr1Gel e analisado por Análise Termogravimétrica (TG). Em seguida, o gel foi calcinado a 400°C por 2 horas, como mostrado na Figura 3.1, a fim de que fosse obtido um pó cristalino. O sólido tratado termicamente foi denominado Zr1 e caracterizado por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

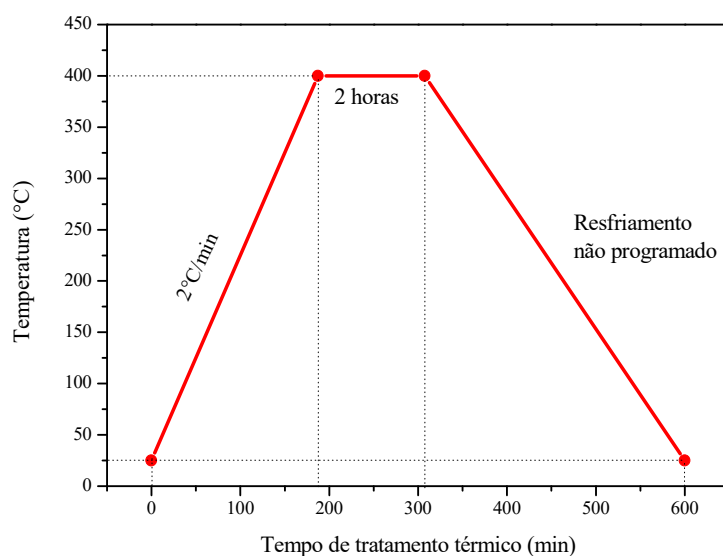


Figura 3.1. Condições do tratamento térmico do óxido de zircônio a 400°C.

Uma alíquota da amostra Zr1 foi submetida a tratamento térmico a 1000°C, com o objetivo de se observar o comportamento da zircônia pura na temperatura em que se pretendia obter os compósitos. Este sólido foi denominado Zr11000 e caracterizado pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia na

Região do Infravermelho (IV). A Figura 3.2 resume esta etapa de tratamento térmico ao qual a amostra Zr11000 foi submetida.

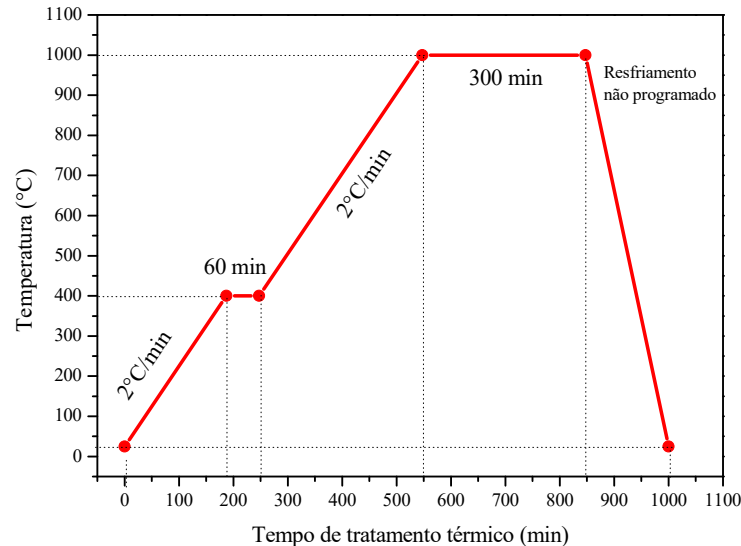


Figura 3.2. Representação das condições de tratamento térmico da amostra Zr11000.

3.4. Preparação dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio pelo método da mistura mecânica dos pós

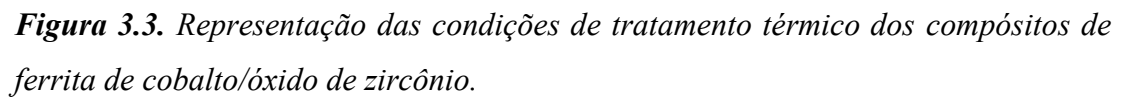
Foram preparados compósitos com quatro teores de ferrita de cobalto diferentes. A obtenção dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio se deu pela mistura dos pós da ferrita (sólido denominado FeCoM), preparada conforme descrito no item 3.2, e de zircônia (sólido denominado Zr1), preparada conforme descrito no item 3.3. Tendo-se pesado os óxidos, os mesmos foram misturados em almofariz de ágata, adicionando-se uma pequena quantidade de acetona a fim de auxiliar na homogeneização dos pós. As misturas foram colocadas em tubo vedado, contendo esferas de zircônia dopadas com ítrio, e permaneceram sob agitação

mecânica por 4 h. Após esta etapa, 600 mg de cada mistura de pós foram submetidos à prensagem uniaxial, com pressão de 4 toneladas, em prensa hidráulica Bovenau®, para se obter as quatro pastilhas com, aproximadamente, 1 cm de diâmetro. As pastilhas foram denominadas P10, P27 e P55 e P79, indicando as frações mássicas percentuais dos compósitos, determinadas a partir das análises por AA. As massas de ferrita de cobalto e de óxido de zircônio utilizadas constam na Tabela 4.

Tabela 4. Massas de ferrita de cobalto e de óxido de zircônio utilizadas na confecção dos compósitos.

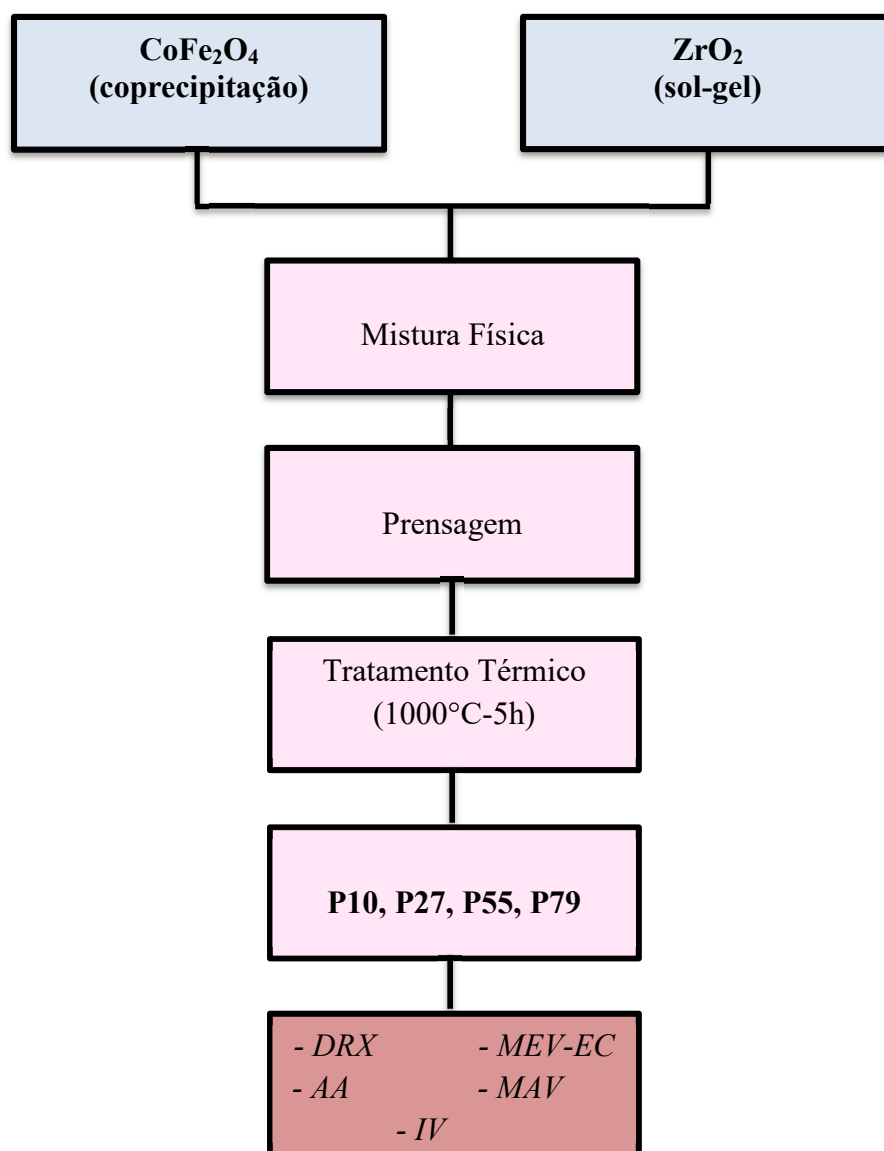
Amostra	Massa de ZrO_2 (g)	Massa de $CoFe_2O_4$ (g)
P10	1,6218	0,2325
P27	1,2574	0,5449
P55	0,772	1,0279
P79	0,4005	1,6010

Em seguida, as amostras obtidas foram submetidas a tratamento térmico. As condições utilizadas no mesmo encontram-se na demonstradas na Figura 3.3.



A rota de obtenção dos compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ está representada no fluxograma da Figura 3.4.

Figura 3.4. Representação esquemática das etapas de obtenção dos compósitos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$.



3.5. Caracterização dos materiais obtidos

3.5.1. Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram feitas em um difratômetro modelo XRD 6000, marca SHIMADZU, utilizando-se Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), 40 kV de tensão. Para todas as amostras, o ângulo de varredura (2θ) variou de 10° a 80° e a velocidade de varredura utilizada foi igual a 2 graus.min^{-1} . As medidas foram realizadas na Central Analítica, no IQ-UFG. Os sólidos foram previamente pulverizados e peneirados com o auxílio de uma peneira de 100 mesh e, em seguida, suportados em porta amostra de vidro.

Esta técnica permite identificar a fase cristalina do material obtido, bem como o cálculo do tamanho médio dos cristalitos através da equação de Scherrer (CULLITY, 1956). Esta equação se baseia na condição de que se um cristalito, dito esférico, com um diâmetro médio dos domínios cristalinos igual a **D** e com um número de planos de reflexão limitados e definidos, esse diâmetro médio (**D_{DRX}**) é dependente da largura a meia altura do pico de maior intensidade, como demonstrado na equação 6

$$D_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (6)$$

Onde **D_{DRX}** é o diâmetro médio dos cristalitos; 0,9 é um fator de correção, assumindo-se que a ferrita de cobalto e o óxido de zircônio nanométricos apresentam morfologia esférica; θ é ângulo de Bragg; λ é o comprimento de onda da radiação ($1,54056 \text{ \AA}$); e **B** é a largura a meia altura do pico de difração escolhido corrigida em relação ao alargamento instrumental (CHAVES, 2011). O valor de **B** é dado pela equação 7.

$$B = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (7)$$

onde **B** é a largura do pico de difração da amostra e **b** é a largura do pico de difração do padrão que, no caso foi o silício policristalino. Foram calculados, ainda, os

parâmetros de rede das amostras de ferrita de cobalto, de óxido de zircônio e dos compósitos. Os difratogramas foram tratados com o programa *UnitCell*®, que faz uso da equação de Bragg aplicado a cada sistema cristalino a fim de se obter os parâmetros de rede para cada amostra. Os picos utilizados tanto para o cálculo do diâmetro médio quanto para o de parâmetro de rede constam no capítulo 3.

3.5.2. Espectrometria de Absorção Atômica (AA)

A técnica de espectrometria de absorção atômica (AA) baseia-se no fenômeno em que átomos em estado fundamental absorvem luz a um determinado comprimento de onda específico (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2007). Esta técnica permitiu conhecer a razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ dos sólidos sintetizados, bem como a porcentagem de cobalto e/ou ferrita de cobalto nas amostras.

Os sólidos foram previamente pulverizados e peneirados com o auxílio de uma peneira de 100 mesh e, em seguida, as amostras foram abertas com ácido clorídrico P.A., sem aquecimento, e solubilizadas em água destilada. Já os pós dos compósitos foram abertos com água régia a quente. As análises foram realizadas pelo Fundo de Fomento à Mineração (FUNMINERAL) em um Espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Analyst 200.

3.5.3. Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

A análise termogravimétrica pode ser entendida como uma técnica termoanalítica que acompanha a variação mássica (perda/ganho) em função da temperatura. Em virtude disso, pode-se dizer que o equipamento de TG é composto basicamente por uma termobalança, que possibilita a pesagem da amostra à medida que a mesma é aquecida ou resfriada (IONASHIRO, 2004).

Quanto à análise térmica diferencial, é uma técnica que determina a diferença entre as temperaturas de uma amostra em relação a um padrão (material de referência termicamente inerte), à medida que ambos vão sendo aquecidos (IONASHIRO, 2004). A união das duas técnicas permite extrair informações acerca da estabilidade térmica e da natureza dos eventos de perda ou ganho de massa que ocorrem na amostra.

Os termogramas dos pós de ferrita de cobalto e do gel de zircônia foram obtidos em cadinho de alumina, em um equipamento de análise térmica diferencial e termogravimétrica da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, acoplado com DTA, situado na Central de Análises do IQ-UFG. As análises foram feitas sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL.min⁻¹. As taxas de aquecimento utilizadas para as amostras constam na Tabela 5.

Tabela 5. Condições de aquecimento utilizadas nas análises termogravimétricas.

Condições	
Taxa de Aquecimento (°C/min)	Intervalo de Temperatura
10	25°C – 350°C
5	350°C – 500°C
10	500°C – 1100°C

3.5.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) consiste em utilizar um microscópio com um feixe de elétrons incidindo sobre uma amostra ultrafina. A imagem, ampliada e focada por um dispositivo de imagem, resulta da interação dos elétrons emitidos através da amostra, gerando uma imagem simultaneamente à passagem do feixe pela mesma (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás, em um microscópio eletrônico de Transmissão (MET), marca JEOL, modelo JEM-2100.

Através das imagens de MET, foi obtido o histograma de distribuição de tamanho das amostras, contando-se as nanopartículas no software *ImageJ*[®], versão 1.49t. Em seguida, foi feito o ajuste dos dados com um modelo de distribuição LogNormal no software *OriginLab*[®], versão 8.0.

Para a realização desta análise, as amostras de ferrita de cobalto e de óxido de zircônio foram previamente pulverizadas e peneiradas e, em seguida, dispersas em

água com o auxílio de uma ponteira de ultrassom. Posteriormente, foram depositadas sobre uma tela de cobre e as análises foram realizadas.

3.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EED)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, sendo possível fazer a varredura do feixe pela superfície da amostra com o auxílio de bobinas de deflexão. O sinal da imagem é obtido da interação do feixe incidente com a amostra e fornece informações sobre a morfologia de uma amostra sólida (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EC) com EED permitiu a obtenção de informações a respeito da morfologia e da composição dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio. As medidas foram realizadas Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) e a análise dos compósitos foi feita da seguinte maneira: as pastilhas foram quarteadas com o auxílio de uma pinça e, um quarto da amostra foi colocado sobre um porta amostra de alumínio, e recoberta com carbono como material condutor. A análise composicional foi realizada pela técnica de EED, onde foi utilizado um detector de raios-X Oxford Instruments X-Max, acoplado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-IT300, operando a 20 kV.

3.5.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) é uma técnica que se baseia na interação do campo elétrico da radiação com a variação do momento de dipolo, que resulta do movimento vibracional intrínseco de uma ligação. Caso a frequência da radiação coincida com a frequência de vibração característica da ligação, ocorrerá absorção da radiação. Essa absorção acarretará em uma variação da amplitude de vibração devido à transferência de energia. Esse processo é quantizado,

sendo que a frequência da radiação absorvida é característica para tipo de ligação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2007).

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas na Central Analítica IQ-UFG, em um equipamento marca Perkin Elmer, modelo SPECTRUM 400. Foram feitas 16 vareduras, na região de 1200 a 400 cm^{-1} . As amostras (aproximadamente 1 mg) foram pulverizadas em almofariz de ágata, juntamente com brometo de potássio (aproximadamente 100 mg) previamente seco. Em seguida, o material foi prensado e as leituras foram realizadas com as pastilhas obtidas.

3.5.7. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

A magnetometria de amostra vibrante é uma técnica onde a amostra é fixada por uma haste e colocada para vibrar numa determinada frequência, sob um campo magnético uniforme, perpendicular ao movimento vibratório. Como consequência, um momento de dipolo magnético é induzido na amostra na direção perpendicular ao movimento de vibração. A variação do fluxo magnético decorrente da vibração da amostra é captada em forma de sinal elétrico por bobinas detectoras (SAMPAIO, et al., 2000). A Figura 3.5 ilustra esquematicamente o equipamento utilizado nas análises por MAV.

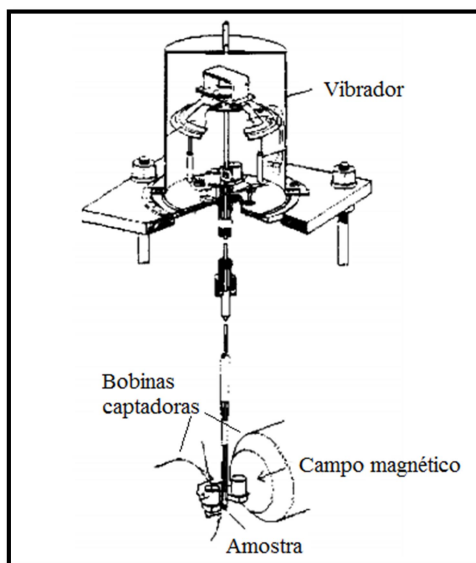


Figura 3.5. Esquema representativo de um magnetômetro de amostra vibrante [SAMPAIO, et al., 2000].

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (22°C) e as leituras foram realizadas em duplicata em um magnetômetro ADE-MAGNETICS, modelo EV9, situado no Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte do IF-UFG. As curvas foram obtidas medindo-se uma determinada massa de amostra, colocadas numa cubeta de vidro vedada com uma haste de vidro. Aplicou-se, então, um campo magnético, que variou no intervalo de -18 a 18kOe. A magnetização é fornecida pelo equipamento em *emu*, sendo que, ao se dividir pela massa de amostra utilizada na medida, obtém-se a magnetização por grama (emu.g^{-1}).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Otimização da síntese da ferrita de cobalto: estrutura e composição das nanopartículas

Foram realizadas oito sínteses com o objetivo de avaliar e otimizar os parâmetros de síntese de ferrita de cobalto, tais como concentração das soluções dos sais de Fe(III) e Co(II), taxa de adição da base e velocidade de agitação, a fim de se obter ferritas estequiométricas, com diâmetro médio de até 15 nm e com parâmetro de rede mais próximo ao reportado para esta ferrita. As amostras preparadas apresentaram coloração preta e boa resposta magnética quando submetidas ao campo magnético de um ímã.

A razão molar $\text{Fe}^{3+}:\text{Co}^{2+}$ das amostras preparadas nas sínteses 1B a 8B variou entre 1,05 e 2,90, sendo que as ferritas consideradas estequiométricas são aquelas em que a razão $\text{Fe}^{3+}:\text{Co}^{2+}$ se aproxima de 2:1. A estequiometria das ferritas na forma $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ foi calculada utilizando-se a razão entre os índices de Fe^{3+} (3-x) e de Co^{2+} (x) e igualando esta razão à razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, encontrada pela análise de Absorção Atômica. Na Tabela 6, encontram-se as razões $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ das ferritas preparadas.

Quanto à estrutura, as amostras de ferrita de cobalto foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X, pela qual se obtiveram os difratogramas que constam na Figura 4.1.

Tabela 6. Razão molar Fe^{3+}/Co^{2+} das amostras obtidas nas sínteses da ferrita de cobalto.

Amostra	Razão Fe^{3+}/Co^{2+}	$Co_xFe_{3-x}O_4$
1B	2,71	$Co_{0,81}Fe_{2,19}O_4$
2B	2,69	$Co_{0,81}Fe_{2,19}O_4$
3B	2,47	$Co_{0,86}Fe_{2,13}O_4$
4B	2,63	$Co_{0,83}Fe_{2,17}O_4$
5B	2,90	$Co_{1,03}Fe_{1,97}O_4$
6B	1,05	$Co_{1,46}Fe_{1,54}O_4$
7B	1,80	$Co_{1,07}Fe_{1,93}O_4$
8B	1,98	$Co_{1,01}Fe_{1,99}O_4$

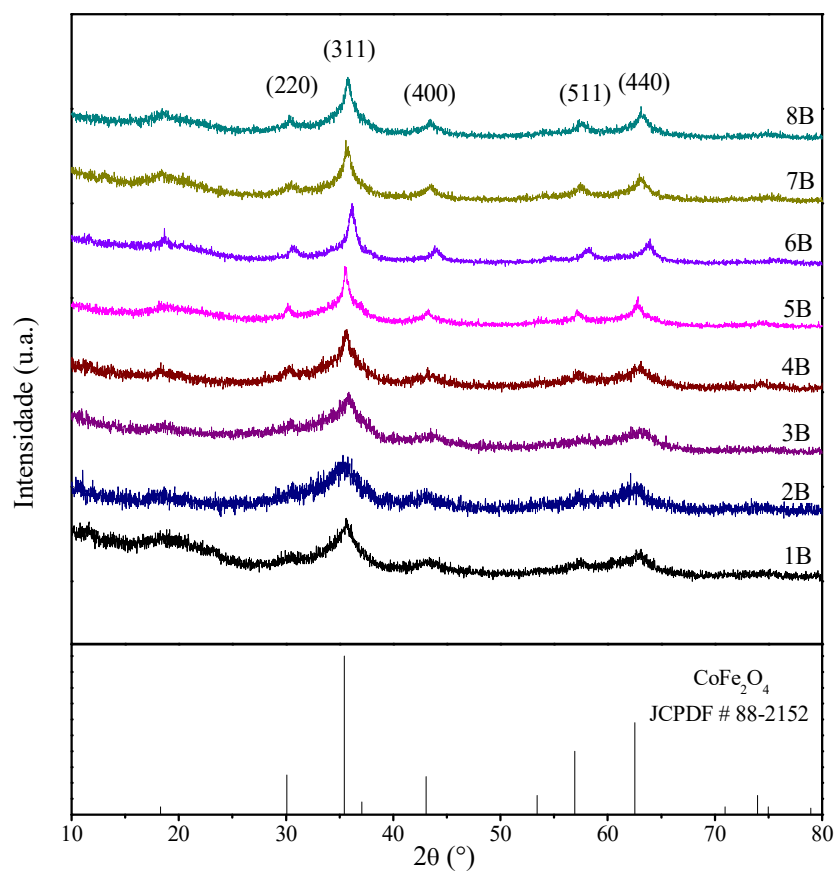


Figura 4.1. Difractogramas de Raios X dos sólidos obtidos nas sínteses de ferrita de cobalto.

Os difratogramas obtidos revelaram picos de difração característicos da estrutura do tipo espinélio, semelhantes aos encontrados na carta cristalográfica da ferrita de cobalto (JCPDS#88-2152). O pico de maior intensidade, referente ao plano de difração (311), foi utilizado no cálculo do diâmetro médio dos domínios cristalinos, a partir do valor da largura a meia altura deste pico, fazendo-se uso da equação de Scherrer (CULLITY, 1956). Os picos referentes aos planos (311), (440), (511) e (220) foram utilizados no cálculo dos parâmetros de redes, obtidos a partir do programa *UnitCell*®. Os dados referentes ao diâmetro médio dos cristalitos e aos parâmetros de rede constam na Tabela 7.

Tabela 7. Diâmetro médio e parâmetro de rede dos cristalitos de ferrita de cobalto.

Amostra	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B
D_{DRX} (nm)	4,0 ± 0,4	6,0 ± 0,6	5,0 ± 0,5	7,0 ± 0,7	10,0 ± 1	9,0 ± 0,9	9,0 ± 0,9	8,0 ± 0,8
Parâmetro de rede (Å)	8,358	8,409	8,373	8,355	8,330	8,357	8,321	8,395

As sínteses apresentaram diâmetros entre 4-10 nm. As sínteses, nas quais foram utilizadas soluções dos metais Fe⁺³ e Co²⁺ mais concentradas apresentaram menor diâmetro, uma vez que um aumento no teor de íons metálicos favorece a nucleação (OLSSON, R. T., *et. al.*, 2005). As demais condições empregadas nas sínteses, na faixa em que foram variadas, não apresentaram alterações significativas nos diâmetros médios das amostras.

O parâmetro de rede relatado na referida carta cristalográfica da ferrita de cobalto é de 8,396 Å para o material “*bulk*”. Como observado na tabela 7, houve uma variação neste parâmetro de uma amostra para a outra. Isto pode estar relacionado a fatores como diminuição no diâmetro do domínio cristalino, estequiometria ou defeitos na estrutura cristalina do material (BELIN, *et al*, 2006).

Com os resultados obtidos, definiu-se que os parâmetros de síntese de ferrita de cobalto a ser utilizada na preparação dos compósitos de CoFe₂O₄/ZrO₂ seriam conforme aqueles descritos para a amostra 8B, por ser a amostra de ferrita de cobalto

que, dentre as amostras com estequiometria mais próxima da ideal e parâmetro de rede próximo ao esperado para esta ferrita.

As sínteses da ferrita de cobalto que foram utilizadas na confecção dos compósitos resultaram em sólidos pretos e magnéticos. Os difratogramas obtidos, que constam na Figura 4.2., revelaram picos de difração característicos da estrutura do tipo espinélio para todas as amostras, semelhantes aos encontrados na carta cristalográfica da ferrita de cobalto (JCPDS#88-2152). O pico de maior intensidade, referente ao plano de difração (311), foi utilizado no cálculo do diâmetro médio dos domínios cristalinos. Os picos referentes aos planos (311), (440), (511) e (220) foram utilizados no cálculo dos parâmetros de rede. Os dados referentes ao diâmetro médio dos cristalitos, aos parâmetros de rede e à razão $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ constam na Tabela 8.

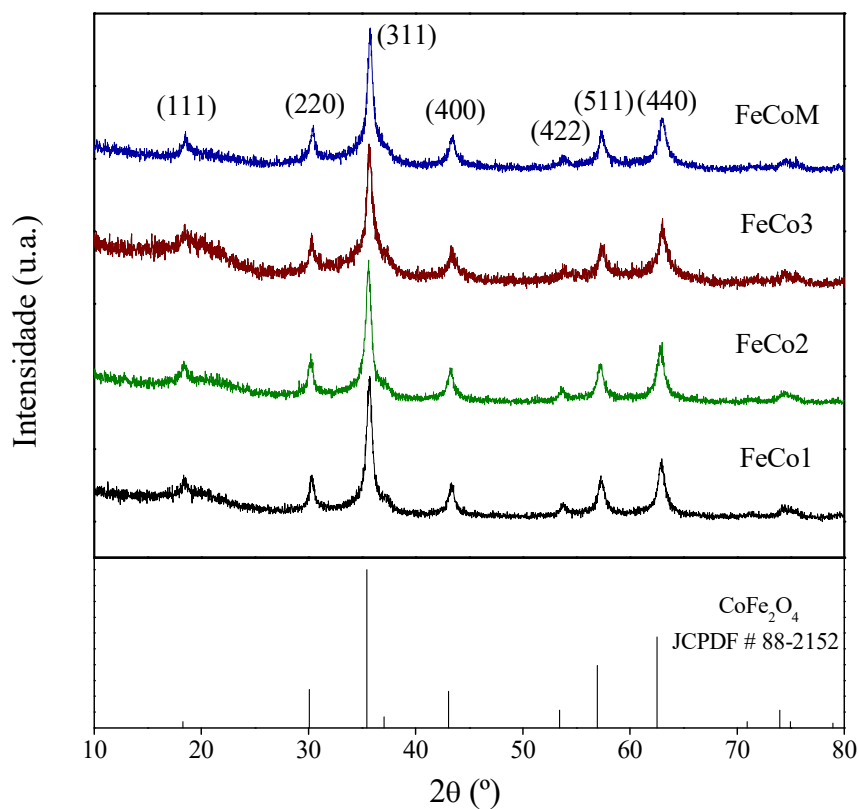


Figura 4.2. Difratogramas de Raios X das amostras FeCo1, FeCo2, FeCo3 e da mistura FeCoM.

Tabela 8. Diâmetro médio dos cristalitos, parâmetro de rede e razão molar Fe^{3+}/Co^{2+} das ferritas de cobalto preparadas.

Amostra	D_M (nm)	Parâmetro de rede (Å)	Razão Fe^{3+}/Co^{2+}	$Co_xFe_{3-x}O_4$
FeCo1	11 ± 1	8,371	1,95	$Co_{1,02}Fe_{1,98}O_4$
FeCo2	14 ± 1	8,377	1,61	$Co_{1,15}Fe_{1,85}O_4$
FeCo3	12 ± 1	8,358	1,96	$Co_{1,01}Fe_{1,99}O_4$
FeCoM	13 ± 1	8,362	1,80	$Co_{1,07}Fe_{1,93}O_4$

Comparando-se a ferrita de cobalto preparada nas três sínteses (FeCo1, FeCo2 e FeCo3) com a preparada conforme a metodologia 8B, pôde-se perceber que houve alterações no diâmetro médio dos cristalitos. Enquanto o diâmetro médio dos cristalitos nessas três sínteses ficou em torno de 13 nm (Tabela 8), o da ferrita preparada em 8B foi de 8 nm (Tabela 7). Isto pode ser atribuído ao fato de que, a fim de se obter a quantidade de ferrita de cobalto necessária para a utilização nos compósitos, o volume das soluções dos sais foi dobrado, mas a agitação foi mantida 1200 rpm, o que resultou em nanopartículas com diâmetros maiores. Uma vez que o crescimento das partículas é regido pela difusão dos íons até os núcleos cristalinos formados, pode-se inferir, então, que a velocidade de agitação utilizada para um volume maior de solução facilitou a difusão das espécies até os núcleos, favorecendo o crescimento das nanopartículas (MORAIS, P. C., *et. al.*, 2001).

Como se pode perceber na Tabela 8, as amostras apresentaram diâmetros médios entre 11-14 nm. Além disso, pode-se observar que as razões Fe^{3+}/Co^{2+} das mesmas estão próximas à da ferrita estequiométrica ($2Fe^{3+}:1Co^{2+}$), exceto para a FeCo2. As amostras misturadas resultaram em um diâmetro médio de 13 nm e razão molar média Fe^{3+}/Co^{2+} de 1,8. Franco Junior e Zapf (2008) prepararam, via reação de combustão, nanopartículas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$, com x variando entre 0,05-1,6. Foram investigadas as propriedades estruturais e magnéticas por DRX e MAV e os autores verificaram que, embora as propriedades magnéticas sejam função da temperatura e do teor de Co^{2+} , ferritas com estequiometria $Co_{1,07}Fe_{1,93}O_4$ apresentam propriedades magnéticas semelhantes à ferrita estequiométrica.

Na Figura 4.3, são apresentadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra FeCoM. A micrografia obtida com maior resolução (Figura 4.3 (a)) apresenta planos cristalinos confirmando a característica cristalina da amostra. Pode-se observar que a morfologia da amostra não é uniforme, com a presença de nanopartículas de formato tanto cúbico como esférico (Figura 4.3(b)).

A fase oxihidróxido possui baixa energia para a nucleação e se forma primeiro. Ao longo do tempo e em condições de temperatura e alcalinidade adequadas, como a fase espinélio possui constante de solubilidade menor, ela se forma. A morfologia (cúbica ou esférica) das partículas de ferrita de cobalto via coprecipitação pode ser controlada com o ajuste da taxa de crescimento das mesmas, que pode ocorrer variando-se a temperatura ou a razão $\frac{[Co^{2+}]_M}{[OH^-]_M}$ na mistura reacional. Olsson e colaboradores (2005) reportaram um estudo da síntese de nanopartículas variando-se a razão $\frac{[Co^{2+}]_M}{[OH^-]_M}$ até 0,6. Segundo os autores, baixos valores desta razão acarretam em conversão mais rápida de oxihidróxidos para espinélio e podem resultar em partículas predominantemente esféricas, podendo ainda haver uma pequena fração de partículas cúbicas. Considerando que nas sínteses realizadas (FeCo1, FeCo2 e FeCo3) empregou-se $\frac{[Co^{2+}]_M}{[OH^-]_M} = 0,1$, foi possível observar a formação das duas morfologias, como apresentado na imagem da Figura 4.3(a).

A partir dos dados das imagens de MET, foi possível montar o histograma de distribuição de tamanho da Figura 4.4. A polidispersão em diâmetro (D) das nanopartículas foi descrita por uma função do tipo log-normal, considerando-se a distribuição de tamanho em função de um desvio padrão ou índice de polidispersão (σ), dada por (SOMASUNDARAN, 2006):

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\ln^2(D/D_M)}{2\sigma^2}\right) \quad (8)$$

Onde, $P(D)$ é a distribuição de tamanho das partículas, σ é o índice de polidispersão, D é o diâmetro mais provável e D_M é o diâmetro médio.

O histograma revelou que o diâmetro obtido pelo MET (D_{MET}) foi de 9,1 nm, com índice de polidispersão (σ) de 0,43. Segundo Somasundaran (2006), nanopartículas sintetizadas via coprecipitação apresentam índice de polidispersão

entre 0,3 e 0,4, uma vez que, para se obter nanopartículas com menor índice de polidispersão é necessário que haja uma condição de nucleação relativamente rápida e processo de crescimento lento, com velocidades idênticas para todos os núcleos formados (SUGIMOTO, 2010).

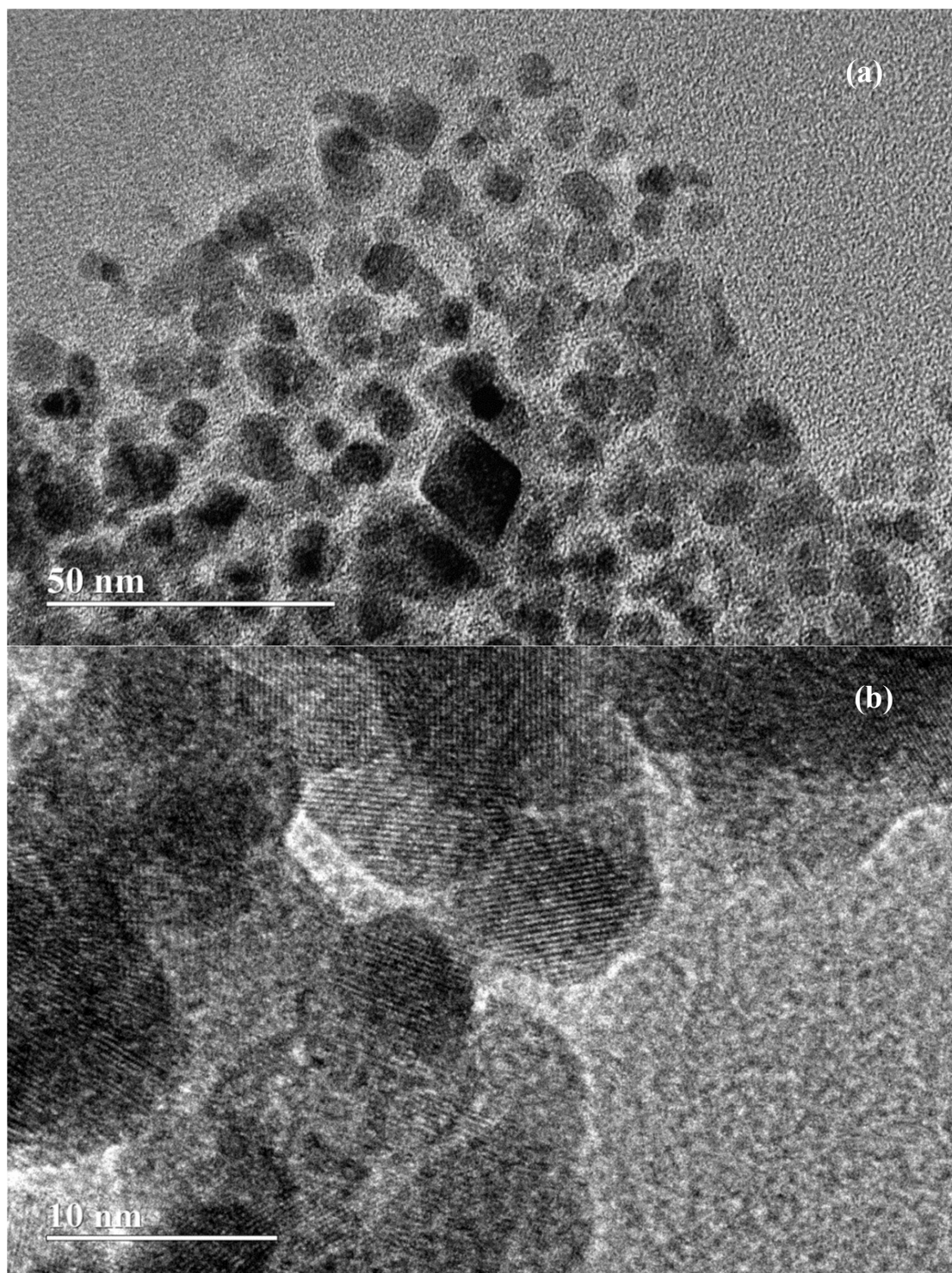


Figura 4.3. Imagens de TEM da amostra FeCoM em (a) alta magnificação e (b) baixa magnificação.

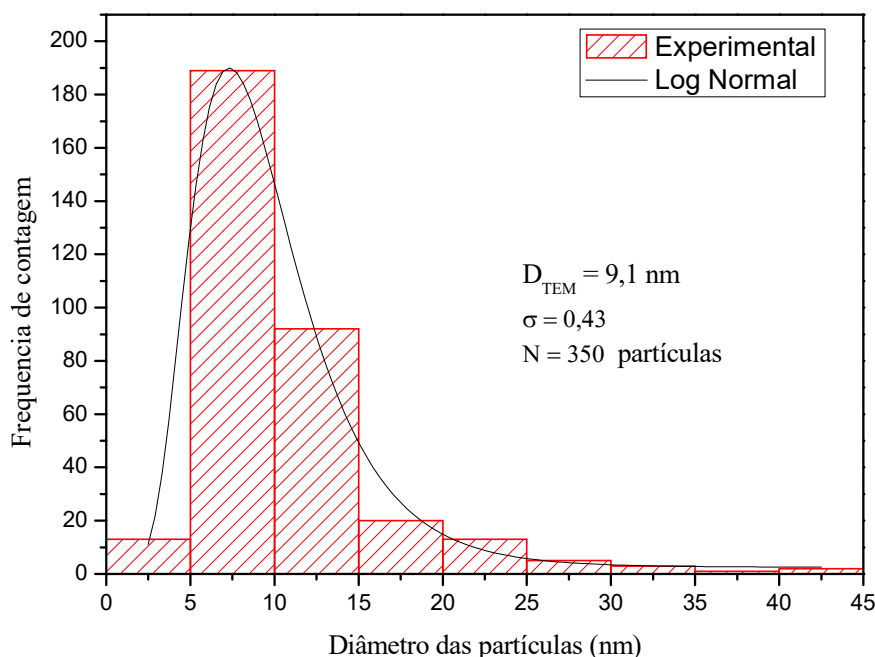


Figura 4.4. Histograma de distribuição de tamanho, obtido por MET, da amostra FeCoM.

4.1.1. Análise estrutural do sólido de ferrita de cobalto sob tratamento térmico

A fim de se comparar o comportamento da ferrita de cobalto pura e em matriz cerâmica frente a tratamento térmico, inicialmente, foi feito um estudo das características (cristalinidade e diâmetro de cristalito) da ferrita de cobalto pura (amostra FeCoM) aquecida a 350, 700 e 1000°C sob atmosfera de ar sintético.

Os difratogramas da Figura 4.5 revelaram picos de difração característicos da estrutura do tipo espinélio, semelhantes aos encontrados na carta cristalográfica da ferrita de cobalto (JCPDS#88-2152). Não foram observados nos difratogramas picos referentes à formação de outras fases. O pico referente ao plano de difração (311) foi utilizado no cálculo do diâmetro médio dos cristalitos e o diâmetro médio foi calculado com o uso da equação de Scherrer (CULLITY, 1956). Os picos referentes aos planos (311), (440), (511) e (220) foram utilizados no cálculo dos parâmetros de

redes, obtidos a partir do programa *UnitCell*®. Os dados referentes ao diâmetro médio das amostras e dos parâmetros de rede constam na Tabela 9.

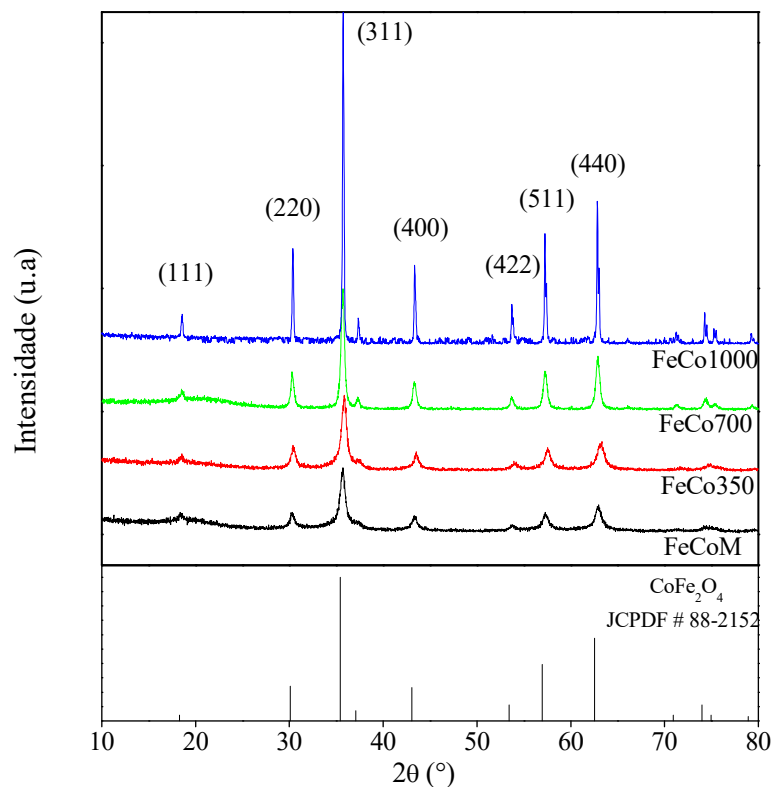


Figura 4.5. Difrátogramas de Raios X da ferrita de cobalto (*FeCoM*) sem tratamento e com tratamento térmico a 350, 700 e 1000°C.

Tabela 9. Diâmetro médio dos cristalitos e parâmetro de rede da ferrita de cobalto (*FeCoM*) sem tratamento térmico e com tratamento térmico a 350, 700 e 1000°C.

Amostra	D _{DRX} (nm)	Parâmetro de rede (Å)
FeCoM	14 ± 1	8,362
FeCo350	13 ± 1	8,371
FeCo700	20 ± 1	8,389
FeCo1000	≥ 100	8,392

Os valores encontrados para o parâmetro de rede descritos na Tabela 9 estão em concordância com a carta cristalográfica da ferrita de cobalto (8,396 Å), sendo

que à medida que a temperatura utilizada no tratamento térmico aumenta, o valor se aproxima da ferrita de cobalto *bulk*. Para a amostra aquecida na temperatura de 350°, não foi possível verificar que houve um aumento significativo no diâmetro médio das partículas (14 nm), enquanto que para as amostras aquecidas a 700°C e a 1000°C, o diâmetro aumentou significativamente; porém, para a amostra aquecida a 1000°C, não foi possível ser determinado pela técnica de difração de raios X. Este acréscimo no tamanho médio dos cristalitos em função do aumento da temperatura de recozimento foi também verificado por Maaz e colaboradores (2007).

A análise térmica TG/DTA da ferrita de cobalto sem o tratamento térmico (FeCoM) é mostrada no termograma da Figura 4.6.

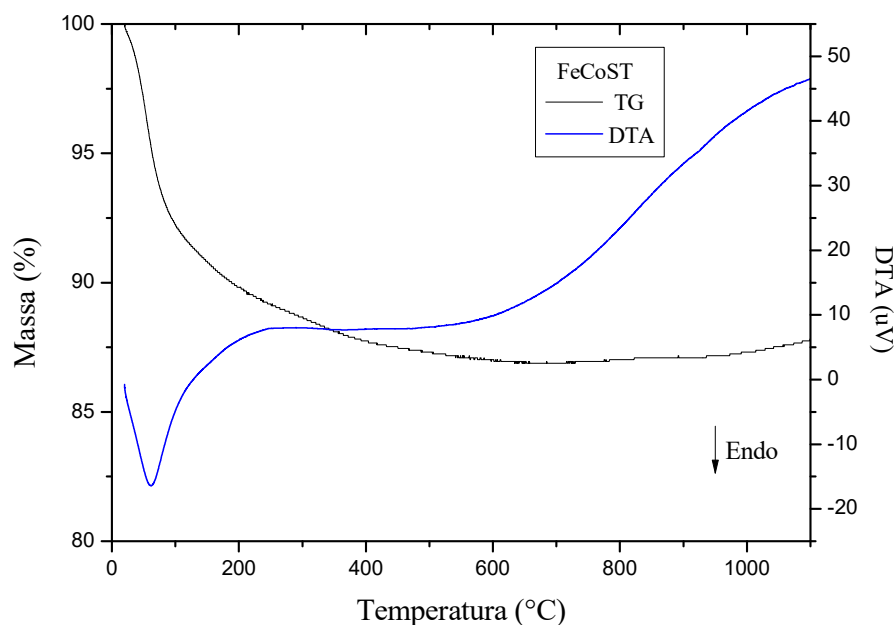


Figura 4.6. Curvas TG/DTA da amostra FeCoM.

É possível perceber a ocorrência de três eventos térmicos distintos com perda total de massa de 14,2%, sendo que o primeiro evento térmico ocorre no intervalo de 25-70°C, com pico máximo endotérmico situado em 60°C; enquanto o segundo ocorre entre 70-240°C e o terceiro acima de 240° até 500°C, aproximadamente. Estes intervalos podem estar associados tanto à dessorção de água fracamente adsorvida, perda de moléculas de água ligadas à superfície do óxido e à desidroxilação dos oxiidróxidos formados durante a síntese das nanopartículas de ferrita, respectivamente.

Esta desidroxilação também foi verificada por Zhang e colaboradores (2010), que prepararam ferrita de cobalto por coprecipitação em meio básico. Como discutido anteriormente, dependendo da quantidade de base utilizada durante a síntese, tem-se a formação de oxiidróxidos, o que corrobora com os desvios na estequiometria para a ferrita de cobalto encontrados neste trabalho.

Sabendo-se que a ferrita de cobalto possui estabilidade térmica até 1400°C (MEDEIROS, 2013) e, uma vez que o Difratoograma de Raios X não apresentou picos referentes a outras fases nas temperaturas estudadas e a curva TG/DTA não apresentou eventos referentes à mudança estrutural, pode-se inferir que a ferrita de cobalto sintetizada é estável a 1000°C, temperatura na qual se pretende obter os compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio. Entretanto, observa-se um aumento significativo do tamanho de cristalito, cujo valor não foi possível estimar por DRX.

4.2. Caracterização do óxido de zircônio

A síntese da matriz cerâmica de ZrO_2 foi realizada via sol-gel, como mencionado anteriormente, utilizando-se dietilenoglicol como aditivo. O gel obtido era aparentemente homogêneo e transparente.

Os difratogramas das amostras Zr1 (gel aquecido a 400°C) e Zr11000 estão apresentados na Figura 4.7. Para a amostra Zr1, pode-se observar que houve a formação de uma mistura das fases monoclinica (carta cristalográfica JCPDF#88-2390) e tetragonal (carta cristalográfica JCPDF#88-1007), com predomínio da fase tetragonal. Por outro lado, para a amostra Zr1000, verificou-se um padrão de difração característico da fase monoclinica.

A fase tetragonal do óxido de zircônio é caracterizada pela presença dos picos em 2θ igual a 30°, referente ao plano de difração (101), e do pico a 35°, correspondente ao plano (110). Já a fase monoclinica é detectada pela presença dos picos em 28° e 31°, referentes aos planos ($\bar{1}11$) e (111), respectivamente. Para o cálculo do diâmetro médio dos cristalitos da amostra Zr1 foi utilizado o pico referente ao plano (101). O diâmetro médio encontrado utilizando-se a equação de Scherrer para a amostra Zr1 foi de $8 \pm 0,8$ nm.

A fim de obter os valores dos parâmetros de rede, foram utilizados os picos dos planos (101), (200), (211) e (110) para a amostra Zr1 e dos planos ($\bar{1}11$), (111), ($\bar{1}22$), (002), (020) e (022) para a amostra Zr11000°C. Os parâmetros de rede encontrados foram $a = 3,610 \text{ \AA}$ e $c = 5,136 \text{ \AA}$ para Zr1 e $a = 5,180 \text{ \AA}$, $b = 5,183 \text{ \AA}$ e $c = 5,319 \text{ \AA}$ para Zr11000. Estes valores estão em concordância com a referida carta cristalográfica da zircônia tetragonal ($a = 3,598 \text{ \AA}$ e $c = 5,152 \text{ \AA}$) e monoclinica ($a = 5,150$, $b = 5,201$ e $c = 5,317$).

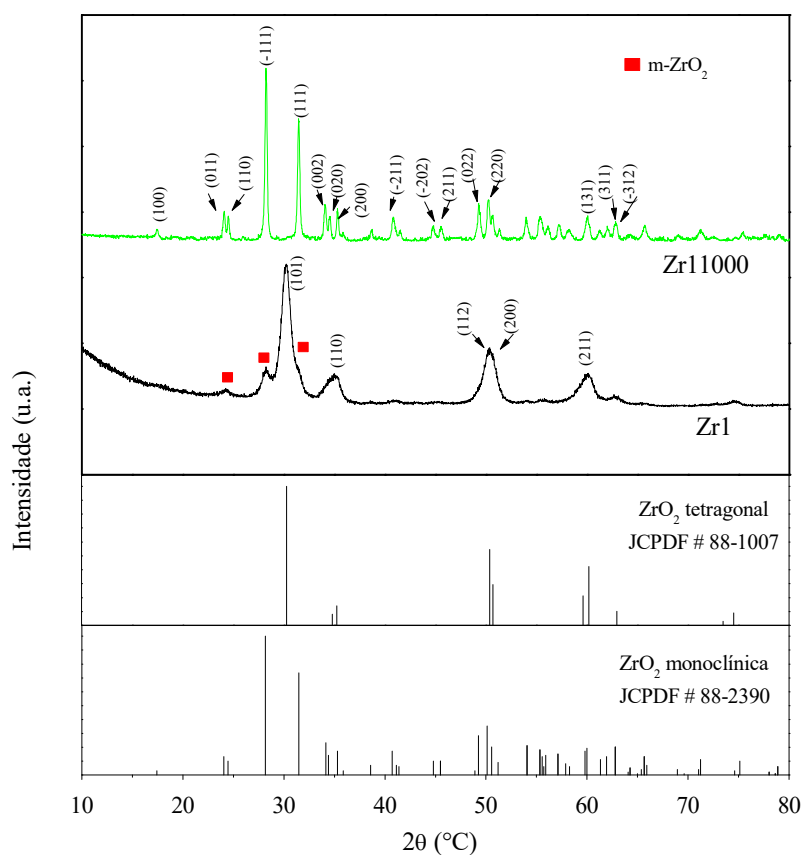


Figura 4.7. Difratomogramas de raios X das amostras Zr1 e Zr11000.

A curva TGA/DTA do gel precursor da amostra Zr1 (Figura 4.8) apresentou cinco eventos térmicos, que se encontram descritos na Tabela 10.

Os eventos térmicos 1 e 2, com picos endotérmicos, podem ser atribuídos à perda de água adsorvida e volatilização dos solventes orgânicos utilizados, como n-propanol e dietilenoglicol. Já aos eventos 3 e 4, ambos com picos exotérmicos, são atribuídos à decomposição de resíduos orgânicos. O evento 5, caracterizado por um pico exotérmico na curva de DTA, não está associado à perda de massa e, portanto,

está relacionado à cristalização do óxido de zircônio (ZHAO, *et. al.*, 2000). Segundo VELIOTTI (2007) e GUO e CHEN, (2005), embora a fase monoclinica seja a fase da zircônia pura termodinamicamente estável até 1170°C, é possível se obter uma fase tetragonal metaestável ou uma mistura de fases (tetragonal e monoclinica) durante a cristalização de zircônia, próximo de 400°C. Em temperatura mais alta (em torno de 600°C), a zircônia monoclinica pode ser obtida.

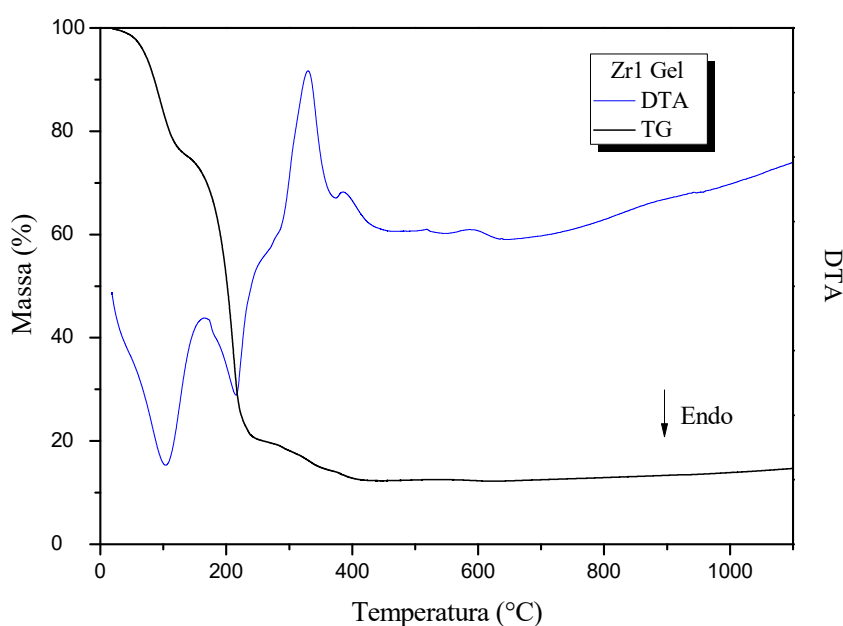


Figura 4.8. Curva TG/DTA do gel precursor da amostra Zr1.

Tabela 10. Variação de massa (Δm), intervalo de temperatura e natureza dos eventos da curva TG/DTA do gel precursor da amostra Zr1.

Evento	Δm (%)	Intervalo de Temperatura	Natureza do Evento
1	25,2	25°C – 126°C	Endotérmico
2	54,0	167°C – 243°C	Endotérmico
3	7,8	281°C – 370°C	Exotérmico
4	2,8	373°C – 438°C	Exotérmico
5	0	500°C – 600°C	Exotérmico

Na Figura 4.9, foi apresentada a imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra Zr1. Pode-se observar que a morfologia da amostra é uniforme, com a presença de nanopartículas de óxido de zircônio esféricas. Foi possível verificar ainda os planos cristalinos confirmando a característica cristalina da amostra. O histograma de distribuição de tamanho para a amostra Zr1 (Figura 4.10) apresentou um diâmetro modal (D_{TEM}) de 7,1 nm e está em concordância com o calculado a partir do difratograma de raios X ($D_{DRX} = 8$ nm).

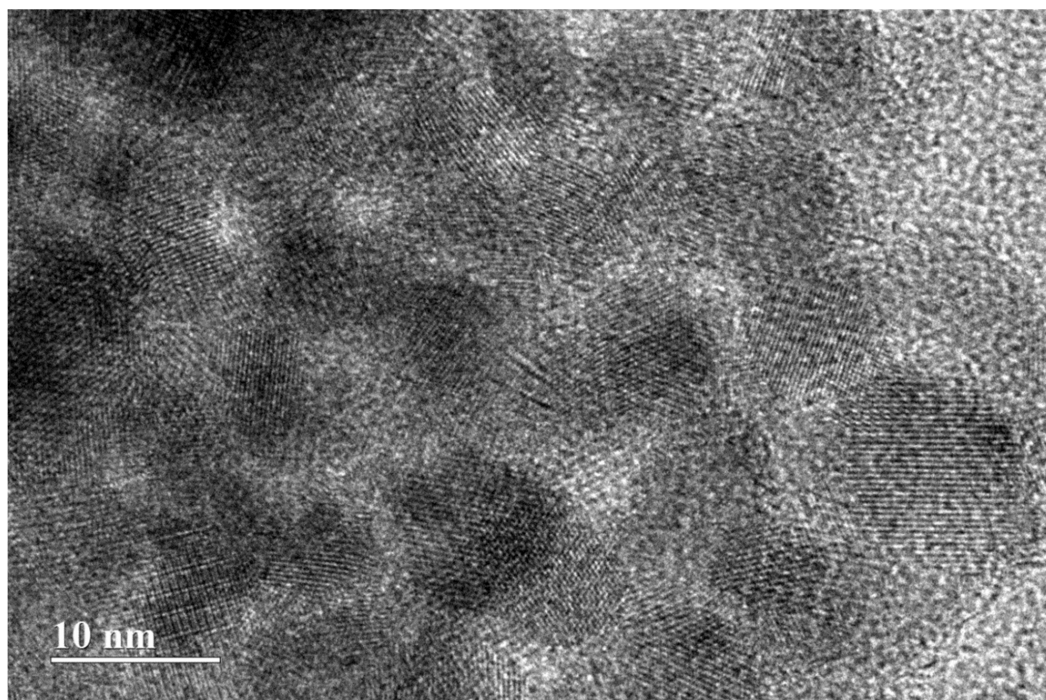


Figura 4.9. Imagem de MET da amostra Zr1.

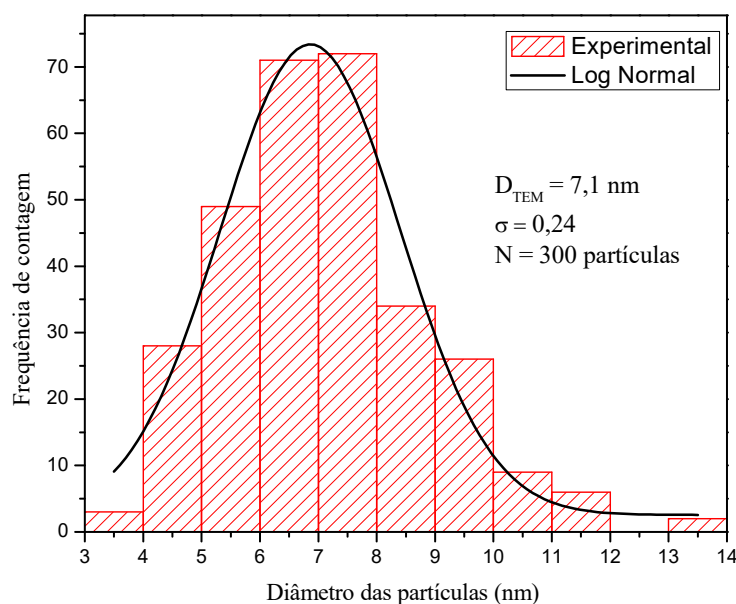


Figura 4.10. Histograma de distribuição de tamanho, obtido por MET, da amostra Zr1.

4.3. Caracterização dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio

Os compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio foram preparados, via mistura dos pós, em quatro diferentes teores de ferrita. A imagem da Figura 4.11 mostra as pastilhas referentes aos compósitos obtidos após tratamento térmico. Na Tabela 11, constam os valores de fração volumétrica e da fração mássica de ferrita de cobalto nos compósitos (calculadas a partir dos resultados obtidos da análise por Absorção Atômica).



Figura 4.11. Fotografia das pastilhas P10, P27, P55 e P79.

Os compósitos preparados foram estudados quanto à estrutura, morfologia e magnetização, a fim de se verificar a influência da variação do teor de ferrita de cobalto nas amostras.

Tabela 11. Valores de fração volumétrica e de fração mássica de CoFe_2O_4 nos compósitos preparados.

<i>Amostra</i>	<i>Fração Volumétrica de CoFe_2O_4 (%)</i>	<i>Fração Mássica de CoFe_2O_4 (%)</i>
P-10	11,6	10,7
P-27	29,1	27,8
P-55	57,5	55,1
P-79	80,5	79,7

4.4. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 4.12, são apresentados os difratogramas de raios X dos compósitos preparados conforme metodologia descrita no item 3.4 do capítulo *Metodologia*, bem como das amostras Zr11000 e FeCo1000. Para os compósitos, os difratogramas revelaram picos de difração característicos da fase monoclinica da matriz de ZrO_2 (carta cristalográfica JCPDF#88-2390) e da estrutura espinélio de CoFe_2O_4 (JCPDS#88-2152), sendo possível observar um aumento na intensidade dos picos referentes à ferrita à medida que a concentração desta no compósito aumenta.

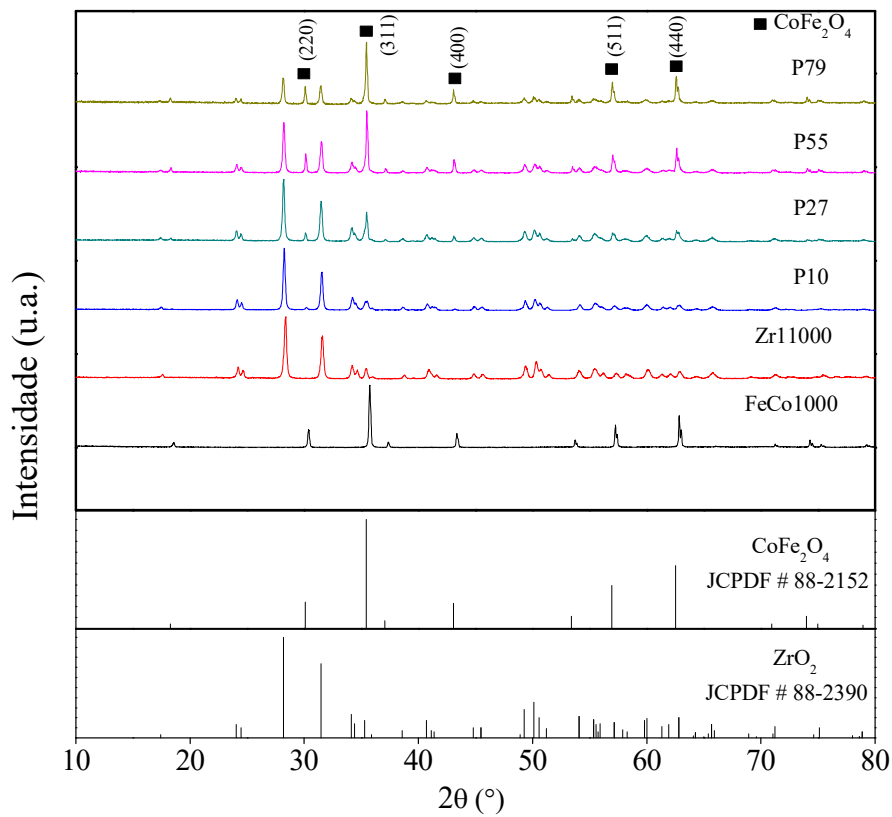


Figura 4.12. Difrátogramas de Raios X da amostra Zr1 submetida a tratamento térmico a 1000°C e dos compósitos P10, P27, P55 e P79, com tratamento térmico na mesma temperatura.

A fim de obter os valores dos parâmetros de rede da fase de ZrO_2 dos compósitos, foram utilizados os picos dos planos $(\bar{1}11)$, (111) , $(\bar{1}22)$, (002) , (022) e $(\bar{1}13)$. Os parâmetros de rede encontrados para a fase da zircônia nas amostras P10, P27, P55 e P79 constam na Tabela 12. Analogamente, foram utilizados os picos referentes aos planos (220) e (400) a fim de se obter o parâmetro de rede da ferrita de cobalto nos compósitos preparados. Os valores encontrados constam na Tabela 13.

Tabela 12. Parâmetros de rede da fase de zircônia das amostras P10, P27, P55 e P79.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)		
	a	b	c
m-ZrO ₂	5,150	5,201	5,317
P10	5,150	5,188	5,323
P27	5,156	5,190	5,322
P55	5,152	5,197	5,321
P79	5,169	5,196	5,334

Tabela 13. Parâmetros de rede da fase de ferrita de cobalto para as amostras P10, P27, P55 e P79.

Amostra	Parâmetro de rede (Å)
FeCo1000	8,392
P10	8,369
P27	8,389
P55	8,384
P79	8,397

Observando-se os parâmetros de rede das fases de zircônia e de ferrita de cobalto encontrados para os compósitos, foi possível observar alterações nos parâmetros de rede para ambas as fases. Essas modificações estão associadas à migração de cátions durante o tratamento térmico, que provocam distorções na estrutura cristalina. Outra evidência da ocorrência de troca catiônica consta na Figura 4.13, que mostra o pico referente ao plano de reflexão ($\bar{1}11$) da zircônia, onde foi possível visualizar o deslocamento do pico referente a este plano nos compósitos em relação ao da matriz cerâmica pura. Segundo Fabris e colaboradores (2002), cátions inseridos em uma matriz de zircônia podem ocupar as vacâncias de oxigênio ou substituir os cátions Zr⁴⁺ na estrutura do óxido de zircônio, desde que esses cátions possuam raios aproximadamente iguais ao do cátion Zr⁴⁺ (0,84 Å). Como dito

anteriormente, a inserção de Co^{2+} ($0,75 \text{ \AA}$) provoca uma distorção na estrutura cristalina da zircônia, aumentando as distâncias interplanares da rede cristalina e ocasionando o deslocamento dos picos para ângulos de Bragg menores. Resultados similares foram encontrados com a inserção de cátions como La^{3+} (THANGADURAI, *et. al*, 2004), Y^{3+} e Ca^{2+} (BELLIDO, 2008). Esta migração de cátions no material pode afetar diretamente as propriedades dos compósitos obtidos, tais como coercividade e magnetização do material, por exemplo.

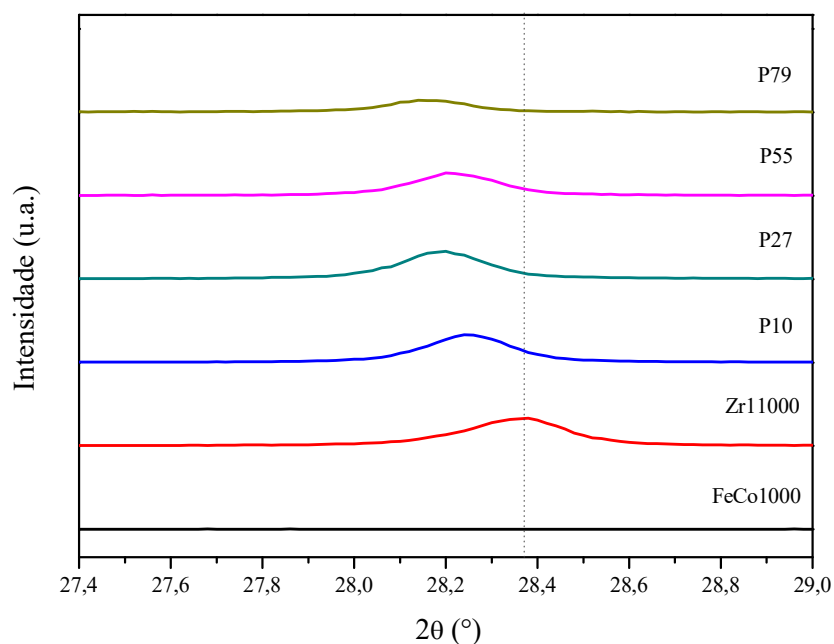


Figura 4.13. Difratogramas de raios X dos compósitos P10, P27, P55 e P79 referente ao pico do plano $(\bar{1}11)$ do óxido de zircônio.

4.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV)

A Figura 4.14 mostra os espectros de infravermelho das amostras FeCo1000, Zr11000 e dos compósitos P10, P27 e P55 e P79. A análise dos espectros com as respectivas atribuições estão apresentadas na Tabela 14.

De acordo com Rao e colaboradores (2015), são esperadas duas bandas de estiramento para o espectro da ferrita de cobalto: uma de menor frequência, na região entre $370\text{-}380 \text{ cm}^{-1}$, e outra na região entre $580\text{-}590 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas às ligações M-O

em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Para a amostra FeCo1000 foi possível verificar apenas a banda situada em 580 cm^{-1} e o início da banda na região de 380 cm^{-1} .

Quanto ao espectro da amostra Zr11000, a fase monoclinica é evidenciada pela presença das bandas de fraca intensidade em 414 , 500 e 585 cm^{-1} , que estão relacionadas com o estiramento da ligação Zr-O, características deste tipo de estrutura cristalina (GEETHALAKSHMI, PRABHAKARAN e HEMALATHA, 2012).

Os espectros dos compósitos P10, P27 e P55 e P79 revelaram a presença da banda referente à estrutura do tipo espinélio, correspondente à fase da ferrita de cobalto, e bandas referentes à fase monoclinica da matriz de ZrO_2 . À medida que a concentração de ferrita aumenta nos compósitos, é possível observar um alargamento da banda próxima a 400 cm^{-1} e aumento da intensidade da absorção na região de 580 cm^{-1} . Entretanto, há considerável sobreposição das bandas da ferrita com as da matriz de zircônia.

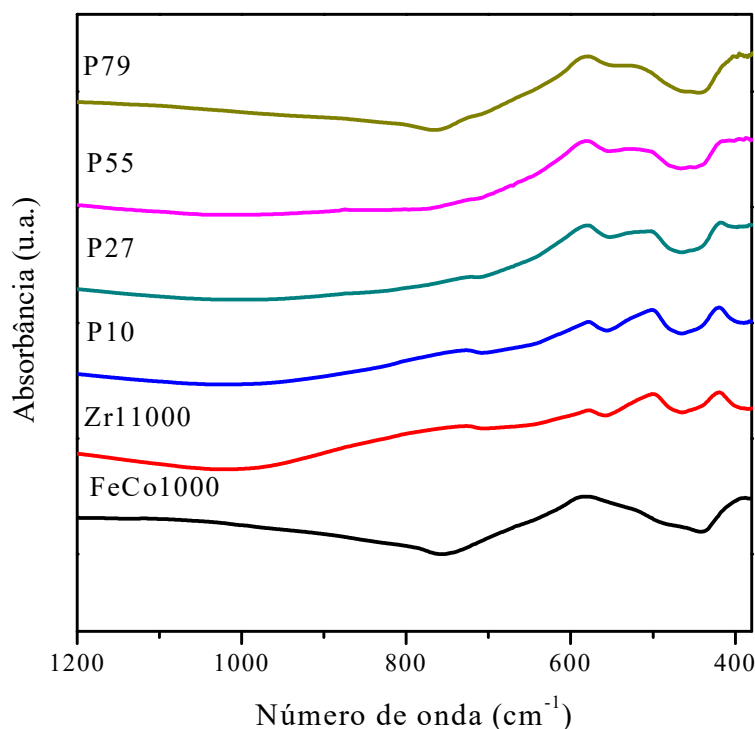


Figura 4.14. Espectros de infravermelho das amostras FeCo1000, Zr11000 e dos compósitos P10, P27 e P55 e P79.

Tabela 14. Bandas encontradas nos espectros de infravermelho das amostras FeCo1000, Zr11000 e dos compósitos P10, P27, P55 e P79 e suas atribuições.

FeCo1000	Zr11000	P10	P27	P55	P79	Atribuições
-	415	417	414	408	-	v Zr-O Monoclínica
-	500	499	501	510	515	v Zr-O Monoclínica
580	585	584	585	582	580	v M-O Tetraédrico/ v Zr-O Monoclínica

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EED)

A avaliação da microestrutura das amostras P10 e P55 foi possível através das imagens obtidas por MEV da fratura das pastilhas (Figuras 4.15 (a) e 4.15 (b), respectivamente) e com o auxílio dos espectros de EDS (Figuras 4.16 e 4.17).

As imagens de MEV revelaram a formação de agregados com diferentes microestruturas e a coalescência dos grãos, sendo que, para a amostra P10 foi possível verificar agregados menores que na amostra P55.

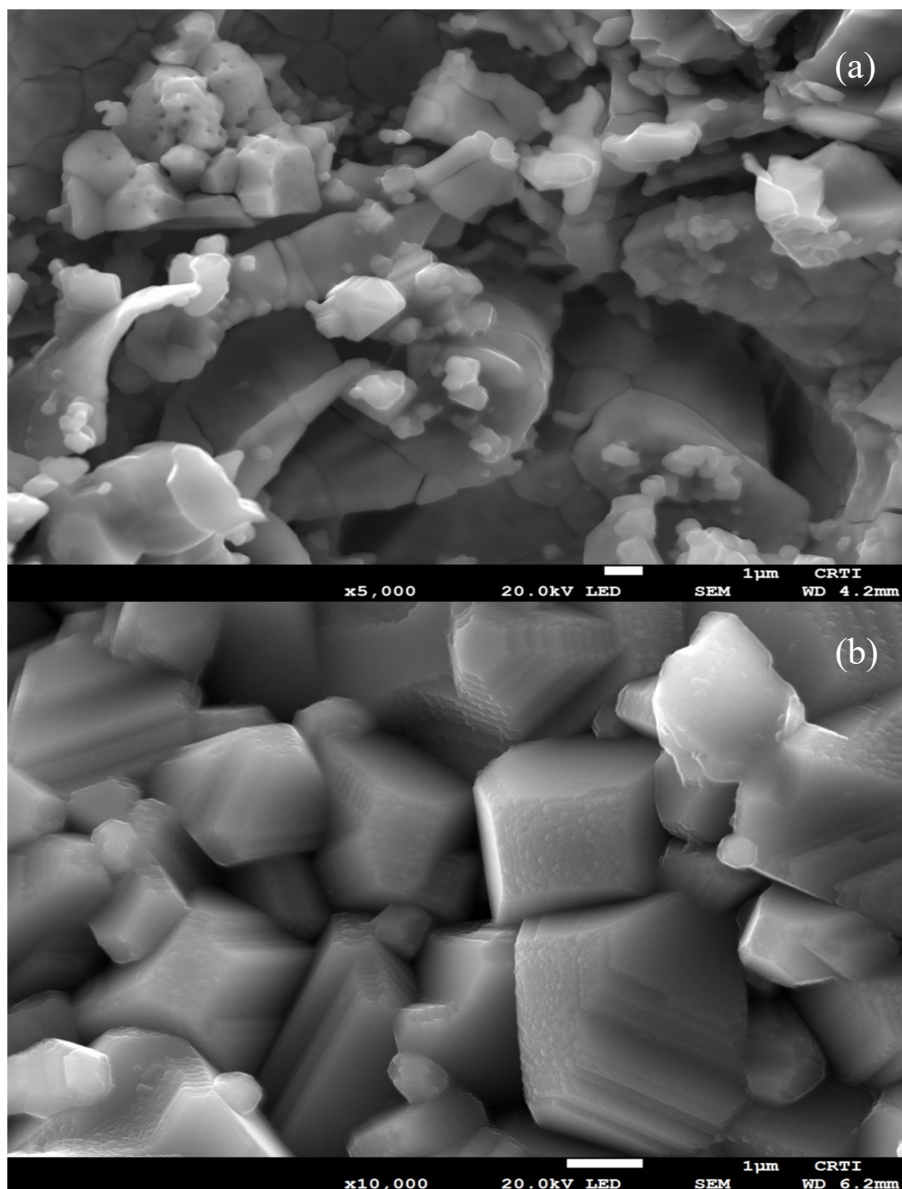


Figura 4.15. *Imagens de MEV dos compósitos (a) P10 e (b) P55.*

No que diz respeito à morfologia das amostras, para a amostra P10 (Figura 4.16) foi possível observar três microestruturas distintas: as regiões constituídas predominantemente de ZrO_2 (pontos 1, 2 e 4) apresentaram-se em forma de grãos com poros ou em agregados praticamente esféricos, este último com presença considerável de ferrita de cobalto. Já na região em que apresenta predominantemente a ferrita (ponto 3), a morfologia foi semelhante a um empilhamento hexagonal, com presença de ferrita de cobalto em maior quantidade. Embora utilizando outras metodologias, ferritas puras com essa morfologia foram preparadas por Wolf e colaboradores (2014) e por Koczur e colaboradores (2015). O diâmetro obtido pelas

imagens de MEV para os agregados de zircônia e ferrita foram da ordem de 200-400 nm (Figura 4.16(a)), e para os grãos de zircônia, da ordem de 0,45-4 μm (Figura 4.16(b)).

Para a amostra P55 (Figura 4.17), foi possível observar quatro microestruturas: nas regiões predominantemente constituídas de ferrita, encontrou-se morfologias com grãos semelhantes a um empilhamento hexagonal (pontos 1 e 5) e com grãos em forma de agregados esféricos (ponto 4), onde as duas fases se encontravam presentes, porém com ferrita em maior quantidade. Nas regiões 2 e 3, onde predomina o óxido de zircônio, as morfologias encontradas foram grãos facetados e agregados esféricos, respectivamente. O diâmetro obtido pelas imagens de MEV para os agregados constituídos de ferrita foram da ordem de 1-4 μm (Figura 4.18(c)), e para os grãos de zircônia, da ordem de 1-3 μm (Figura 4.18(d)).

É possível verificar o surgimento de “pescoços”, sinalizando o início da sinterização dos compósitos. Este princípio de sinterização ocorreu nas amostras de maneira heterogênea, pois os “pescoços” aparecem apenas em algumas regiões das amostras. As regiões onde ocorrem a coalescência das partículas podem ser atribuídas à presença da ferrita de cobalto, como confirmado pelo EDS, uma vez que a temperatura de sinterização da ferrita é de, aproximadamente, 1150°C, conforme Zabotto (2010) e a da zircônia pura é de 1800°C (FLORIO e MUCCILLO, 2004). Porém, há trabalhos na literatura envolvendo a adição de dopantes como óxido de ítrio que promovem a sinterização da zircônia em temperaturas menores (HU, WANG, 2010; SEKHAR, *et. al.*, 2010). Para um melhor entendimento da microestrutura dos compósitos, será necessário obter as imagens de MEV-EC das amostras de zircônia e ferrita de cobalto puras aquecidas a 1000°C.

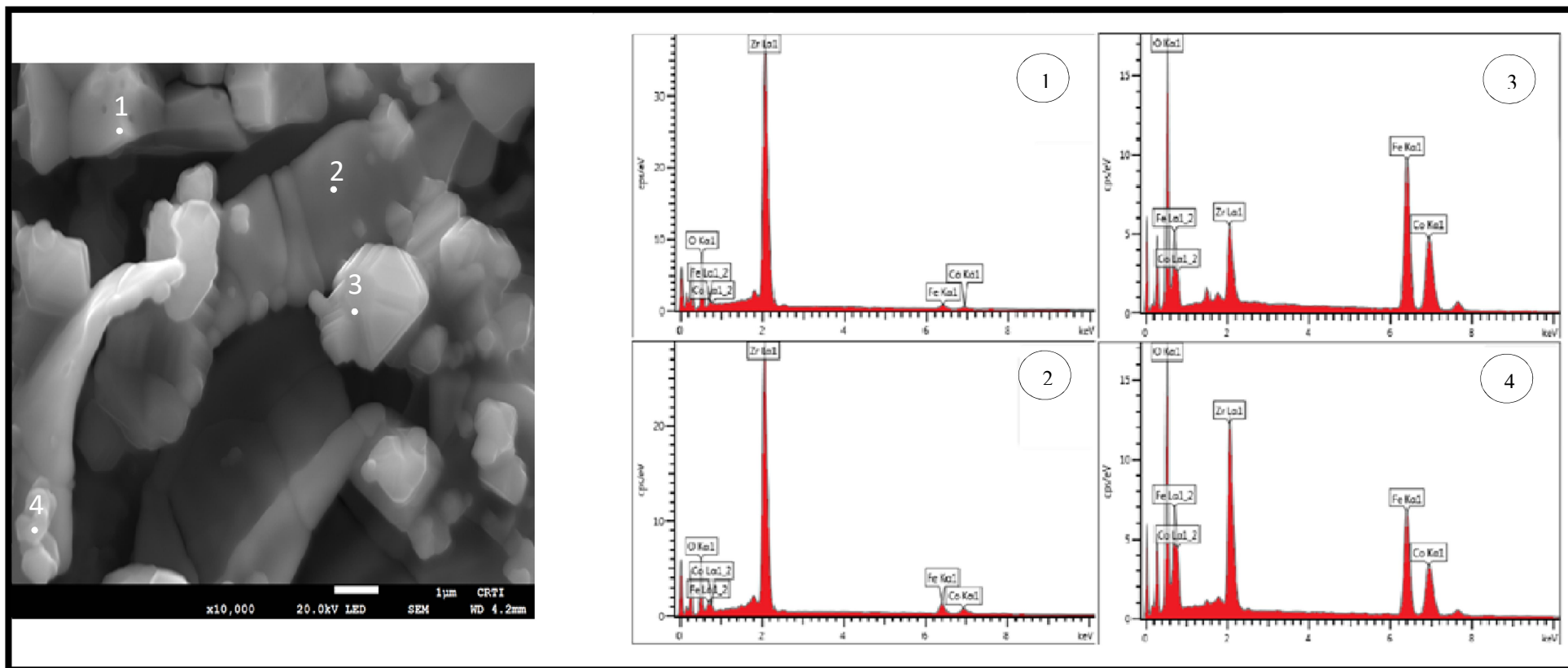


Figura 4.16. Espectros de EDS da amostra P10.

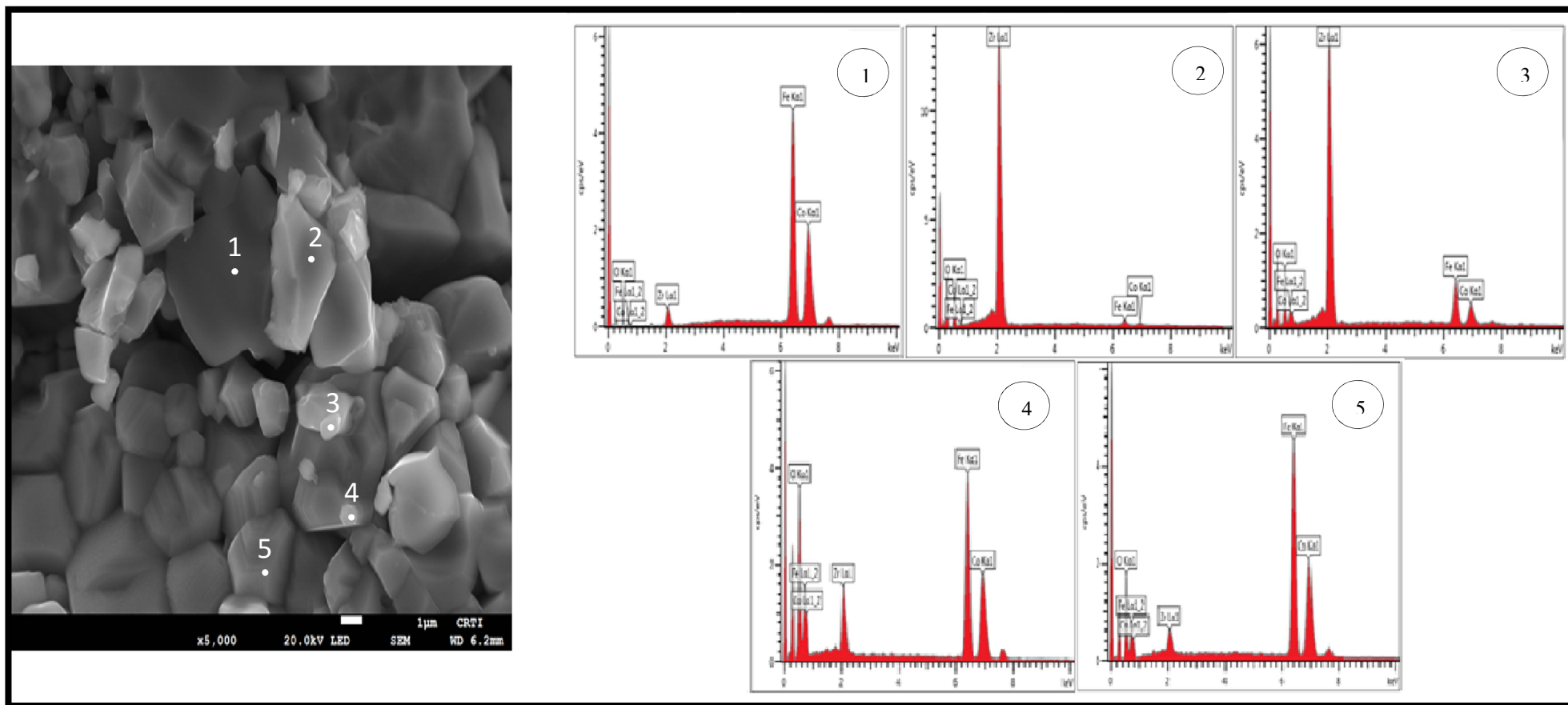


Figura 4.17. Espectros de EDS da amostra P55.

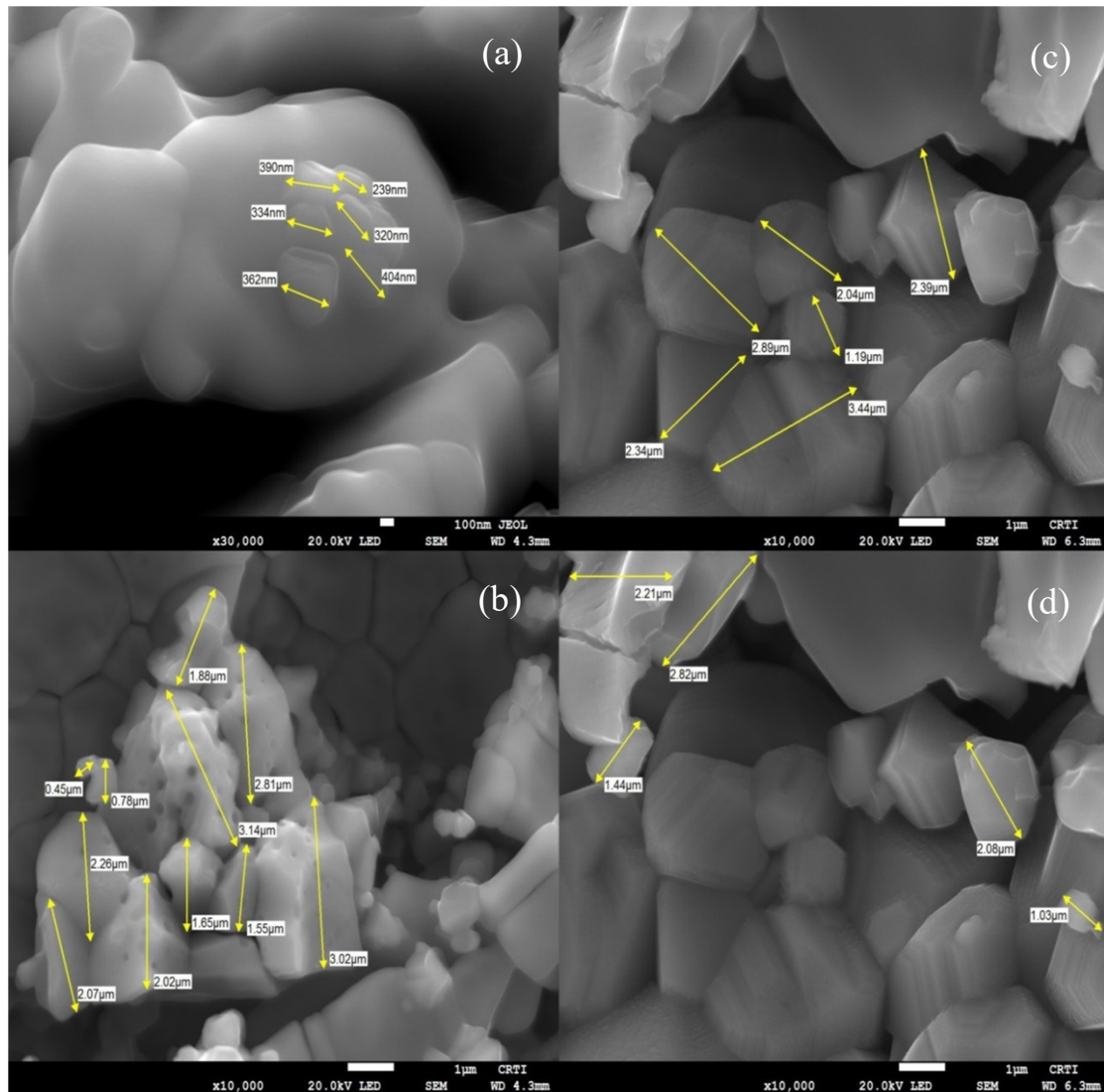


Figura 4.18. Diâmetro médio obtido pelas imagens de MET das amostras (a) e (b) P10, (c) e (d) P55.

4.7. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

As amostras FeCoM1000, Zr11000, e os compósitos P10, P27, P55 e P79 foram submetidos à análise por MAV a fim de se conhecer as propriedades magnéticas das amostras e a influência da incorporação da ferrita de cobalto em uma matriz diamagnética. As curvas de magnetização obtidas estão apresentadas na Figura 4.19.

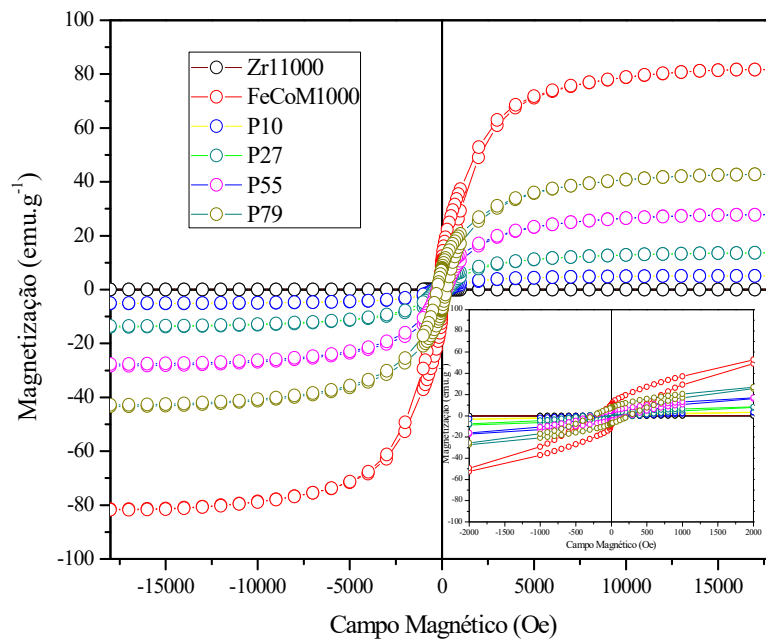


Figura 4.19. Curvas de histerese das amostras FeCo1000, Zr11000 e dos compósitos P10, P27, P55 e P79.

Pode-se observar que todas as amostras, exceto a Zr11000 (que possui comportamento diamagnético), apresentam histerese. Além disso, foi possível extrair outras informações das curvas de magnetização, tais como magnetização de saturação, magnetização remanescente e o campo coercitivo das amostras.

A magnetização de saturação (M_s) foi obtida a partir da extrapolação da magnetização (M) com o inverso do campo (H), ou seja, M vs $\frac{1}{H}$. Quando o campo tende ao infinito, $\frac{1}{H}$ tende a zero e, como consequência, a magnetização de saturação é máxima. Para cada amostra, esta curva foi obtida utilizando-se os últimos dez pontos da curva de magnetização, como ilustrado na Figura 4.20, para a amostra FeCo1000. A intersecção entre a curva e o eixo y é o valor da magnetização de saturação do material em módulo. Os valores encontrados para a saturação magnética de cada amostra encontram-se na Tabela 15.

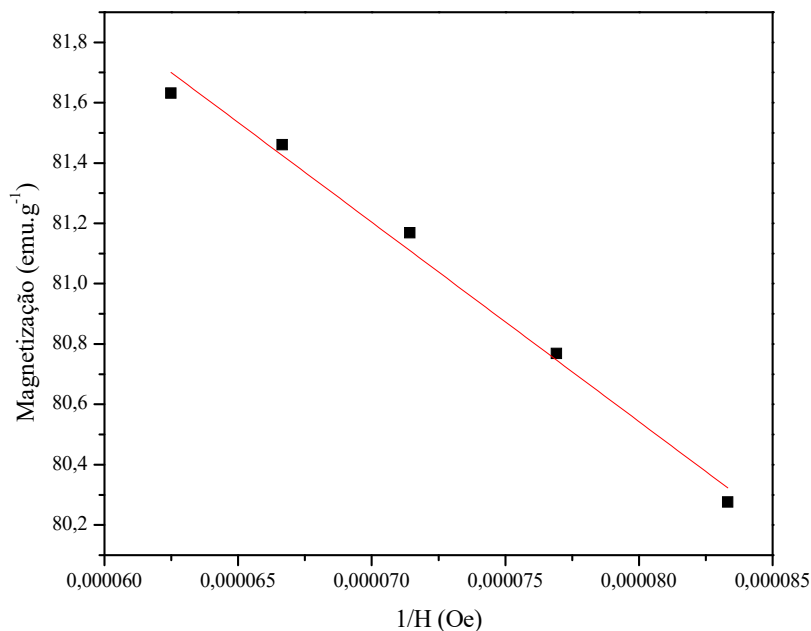


Figura 4.20. Saturação magnética da amostra FeCo1000.

Os valores de coercividade (H_c) e da magnetização remanescente (M_r) foram encontrados pela média aritmética dos módulos dos mesmos, obtidos na curva de magnetização, conforme as equações a seguir:

$$H_c = \frac{|+H_c| + |-H_c|}{2} \quad (9)$$

$$M_r = \frac{|+M_r| + |-M_r|}{2} \quad (10)$$

Os valores encontrados para magnetização remanescente, magnetização de saturação e o campo coercitivo das amostras constam na Tabela 15.

Tabela 15. Coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanescente da ferrita de cobalto tratada a 1000°C e dos compósitos.

Amostra	+H _c (Oe)	-H _c (Oe)	H _c (Oe)	+ M _r (emu.g ⁻¹)	- M _r (emu.g ⁻¹)	M _r (emu.g ⁻¹)	+ M _s (emu.g ⁻¹)
FeCoM1000	225	215	220	10	8	9	82
P10	341	346	343	1	1	1	5
P27	354	350	352	3	3	3	15
P55	260	261	260	5	5	5	30
P79	253	252	252	8	7	7	46

Tanto a ferrita quanto os compósitos tiveram comportamento ferrimagnético. O aumento na concentração de nanopartículas de ferrita acarretou em acréscimo na magnetização de saturação e na magnetização remanescente, conforme demonstrado nos gráficos das Figuras 4.20 e 4.21.

Como se pode perceber na tabela acima, a saturação magnética da ferrita de cobalto sintetizada por coprecipitação e tratada a 1000°C foi de 82 emu.g⁻¹, o que está em concordância com o valor reportado na literatura por Cullity e Graham (2009) para o material bulk, cujo valor é de 80 emu.g⁻¹. Quanto aos compósitos, os valores de magnetização de saturação foram de 6%, 19%, 37% e 57% para P10, P27, P55 e P79, respectivamente, em relação à magnetização do *bulk*. A diferença em relação ao material em volume se deve à presença de fase diamagnética da ZrO₂, e o aumento na magnetização de um compósito para outro se deve ao acréscimo da quantidade de material magnético. As alterações nesta propriedade magnética em compósitos obtidos a partir de um material magnético e um diamagnético também foram observadas por Raju e Murthy, 2006, e por Castro e colaboradores, 2015.

A coercividade da ferrita de cobalto preparada e aquecida a 1000°C foi de 220 Oe, sendo que para o material bulk é de 980 Oe. Em relação aos compósitos, houve uma diminuição nesta propriedade magnética à medida que a quantidade de ferrita aumenta, além de apresentarem coercividade menor em relação à ferrita pura aquecida na mesma temperatura (1000°C). Estes efeitos podem ser atribuídos ao fato tamanho do grão ou a mudanças no sítio de ocupação dos cátions. É sabido que maior o grão, menor a coercividade (ZHANG, *et.al.*, 2016). Uma vez que o MEV-EC revelou que, quanto maior o teor de material magnético no compósito, maiores foram os grãos/aglomerados

de ferrita, é razoável propor que a diminuição da coercividade nos compósitos se deve ao aumento do tamanho do grão. Outra hipótese para este comportamento seria uma mudança nos sítios de ocupação oriundas da interação entre ferrita e zircônia e, possivelmente, a formação de outra ferrita ou óxido magnético que possui os mesmos picos de difração de ferrita de cobalto e de zircônia, como também observado para compósitos magnéticos cerâmicos de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ por NETO (2015). A fim de elucidar qual efeito é o responsável pelo aumento da coercividade nos compósitos e confirmar as trocas catiônicas que podem ter ocorrido ao decorrer do processo de tratamento térmico é necessário um estudo mais aprofundado das propriedades magnéticas dos compósitos, com auxílio de outras técnicas como as espectroscopias Raman e Mössbauer.

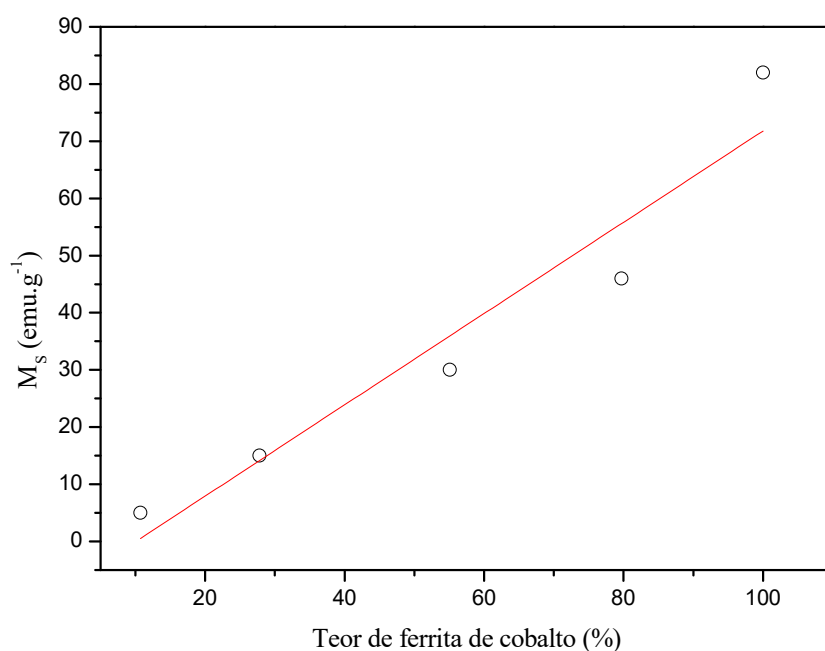


Figura 4.21. Saturação magnética dos compósitos versus teor de ferrita.

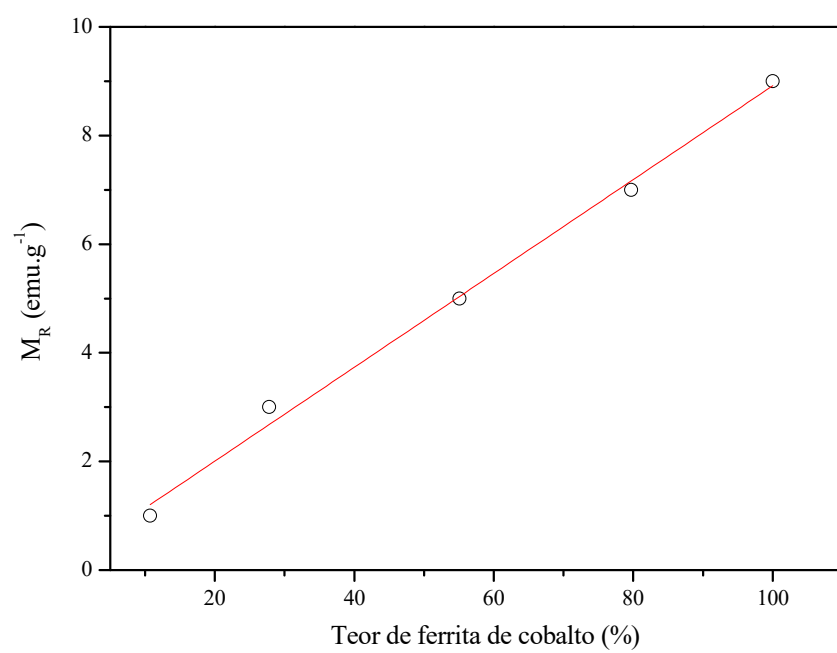


Figura 4.22. Magnetização remanescente dos compósitos versus teor de ferrita.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram realizadas sínteses de CoFe_2O_4 a fim de otimizar o tamanho e a estequiometria das nanopartículas de ferrita. Estas sínteses resultaram em ferritas com estequiometria 2:1 ($\text{Fe}^{3+}:\text{Co}^{2+}$) ou próximas a isto, com diâmetros médios que variaram de 4 a 10 nm. Porém, para a obtenção dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônia foram utilizadas nanopartículas com diâmetro médio em torno de 13 nm. O estudo da estabilidade da ferrita de cobalto, realizado através das análises de DRX e TG/DTA, confirmou que a mesma era estável a 1000°C , temperatura na qual se desejava obter os compósitos. A zircônia, preparada via sol-gel, quando aquecida a 400°C , apresentou mistura das fases monoclinica e tetragonal, com diâmetro médio dos cristalitos de 8,5 nm e parâmetro de rede em concordância com a literatura. Esta amostra, quando aquecida a 1000°C , apresentou-se na fase monoclinica. Pela análise de TG/DTA do gel, foi possível identificar a cristalização da zircônia na faixa de temperatura entre $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Os compósitos tiveram suas frações mássicas e volumétricas determinadas por absorção atômica. Pela análise dos difratogramas de raios X, pôde-se confirmar a presença das fases espinélio, referente à ferrita de cobalto; e monoclinica, referente ao óxido de zircônio, além de um deslocamento na posição angular dos picos nos difratogramas, indicando uma possível troca catiônica entre Co e Zr, uma vez que possuem valores de raio iônico próximos. Os espectros de IV revelaram a presença das bandas referentes à estrutura do tipo espinélio, correspondente à fase da ferrita de cobalto, e à fase monoclinica da ZrO_2 , além de alargamento na banda próximo a 400 cm^{-1} , ocasionado pela sobreposição das bandas indicativas da ligação Zr-O e de M-O em sítios octaédricos. Através das imagens obtidas por MEV-FEG, foi possível verificar a microestrutura, início da sinterização e ainda diâmetro médio dos grãos nos compósitos. A caracterização magnética à temperatura ambiente confirmou as propriedades diamagnéticas da zircônia e ferrimagnéticas da ferrita de cobalto puros.

Além disso, evidenciou o aumento na magnetização do compósito devido ao acréscimo da quantidade de ferrita. A coercividade nos compósitos diminuiu à medida que a quantidade de ferrita aumentou e mostrou-se menor em relação à ferrita pura, que podem ser devido à relação inversamente proporcional entre a coercividade e o tamanho do grão ou a uma possível mudança nos sítios de ocupação e a formação de outra ferrita ou óxido magnético que possui os mesmos picos de difração de ferrita de cobalto e de zircônia, e por isso não identificado nos difratogramas de raios X.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas deste trabalho, tem-se:

- Complementar o estudo das caracterizações magnéticas dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônia pelas técnicas de Espectroscopia Raman e Mössbauer, bem como um Refinamento Rietveld dos dados de DRX, a fim de se obter mais informações a respeito da ocupação dos sítios;
- Síntese e caracterização dos compósitos de ferrita de cobalto/óxido de zircônio pela metodologia de sol-gel, a fim de se comparar as propriedades magnéticas, morfológicas e estruturais dos materiais obtidos por este método e pelo método da mistura física dos pós.
 - Realizar testes catalíticos com os materiais obtidos em reações de oxidação, por exemplo.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-HAZMI, M. H. **Synthesis, characterization, and application of zirconia and sulfated zirconia derived from single source precursors**. Oklahoma, 2005. 215p. Tese (Doutorado) – Oklahoma State University.

ALLEN, K. M.; COKER, E. N.; AUYEUNG, N.; KLAUSNER, J. F. Cobalt ferrite in YSZ for use as reactive material in solar thermochemical water and carbon dioxide splitting, part I: material characterization. **Jom**, v. 65, p. 1670-1681, 2013.

APPAN, S.; MAHADEVAN, S.; CHANDRAMOHAN, P.; SRINIVASAN, M. P.; PHILIP, J.; RAJ, B. Influence of Co^{2+} Ion Concentration on the Size, Magnetic Properties, and Purity of CoFe_2O_4 Spinel Ferrite Nanoparticles. **Journal of Physics Chemistry C**, v. 114, p. 6334–6341, 2010.

APPAN, S.; PHILIP, J. Effect of digestion time on size and magnetic properties of spinel CoFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 590-596, 2009.

BELIN, T.; GUIGUE-MILLOT, T.; CAILLOT, T. Influence of grain size, oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vacancies ordering and lattice parameter. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, p. 459-465, 2002.

BELLIDO, J. D. A. **Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificados aplicados em reações de reforma**. Tese (Doutorado). São Carlos, 2008, 203 p.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. Estados Unidos: Gulf Professional Publishing, 1990, 908 p.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Salt Lake City, LTC, 2007. 578p.

CALTUN, O. F.; RAO, G. S. N.; RAO, K. H.; RAO, B. P.; KIM, C.; KIM, C.; DUMITRU, I.; LUPU, N.; CHIRIAC, H. High Magnetostrictive Cobalt Ferrite for Sensor Application. **SENSOR LETTERS**, v.5, p. 1–3, 2007.

CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriethoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. São Paulo, 2006. 187 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.

CASTRO, T. J.; DA SILVA, S. W.; NAKAGOMI, F.; MOURA, N. S.; FRANCO JUNIOR, A. Structural and magnetic properties of $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 389, p. 27-33, 2015.

CHAGAS, H. P. **Propriedades estruturais locais e magnéticas de nanopartículas a base de ferrita de níquel**. Brasília, 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília.

CHAVES, H. P. **Propriedades estruturais locais e magnéticas de nanopartículas a base de ferrita de níquel**. Brasília, 2011. Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília.

CHOUËIKANI, F.; ROYER, F.; JAMON, D.; SIBLINI, A.; ROUSSEAU, J. J.; NEVEU, S.; CHARARA, J. Magneto-optical waveguides made of cobalt ferrite nanoparticles embedded in silica/zirconia organic-inorganic matrix. **Applied physics letters**, v. 94, p. 51113, 2009.

CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction**. Massachusetts: AddisonWesley Publishing Company, 1956, 519 p.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2ª edição. New Jersey: John Willey & Sons Inc., 2009. 544 p.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C.I.; e MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicação e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60p.

FABRIS, S.; PAXTON, A.T.; FINNIS, M.W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. **Acta Materialia**, v. 50, p.5171-5178, 2002.

FLORIO, D. Z.; MUCCILO, R. Effect of boron oxide on the cubic-to-monoclinic phase transition in yttria-stabilized zirconia. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 1539-1548, 2004.

FRANCO JUNIOR, A.; ZAPF, V. Temperature dependence of magnetic anisotropy in nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 107–111, 2008.

GAWEL, B.; GAWEL, K.; OYE, G. Sol-Gel Synthesis of non-silica monolithic materials. **Materials**, v. 3, p. 2815-2883, 2010.

GE, Q. **Synthesis and characterization of mesoporous zirconia nanocomposite using self-assembled block copolymer template**. Dissertação (Mestrado). Estados Unidos, 2012, 83p.

GEETHALAKSHMI, K.; PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Dielectric studies on nano zirconium dioxide synthesized through co-precipitation process. **World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 6, nº4, p. 256-259, 2012.

GOMES, J. A. **Estudos das propriedades estruturais locais de fluidos magnéticos: da nanopartícula à dispersão**. Tese (Doutorado). Brasília, 2007, 221 p.

GUO, G. Y.; CHEN, Y. L. A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia. **Journal of solid state chemistry**, v. 178, p. 1675-1682, 2005.

GYERGYEK, S.; DROFENIK, M.; MAKOVEC, D. Oleic-acid-coated CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation and hydrothermal synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, p. 515-522, 2012.

HOUSHIAR, M.; ZEBHI, F.; RAZI, Z. J.; ALIDOUST, A.; ASKARI, Z. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43-48, 2014.

HU, L.; WANG, C. A. Effect of sintering temperature on compressive strength of porous yttria-stabilized zirconia ceramics. **Ceramics International**, v. 36, p. 1697-1701, 2010.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 96 p.

JOLIVET, J.P.; CASSAIGNON, S.; CHANÉAC, C.; CHICHE, D.; TRONC, E. Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, p.299-305, 2008.

JUNIOR, J. B. S. **Nanopartículas magnéticas de cobalto metálico e ferrita de cobalto recobertas com ouro como materiais biocompatíveis visando aplicações em biomedicina**. Dissertação (Mestrado). São Paulo, 2012, 104 p.

KOCZKUR, K. M.; MOURDIKODIS, S.; LAKSHMINARAYANA, P.; SKRABALAK, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Royal Society of Chemistry**, v. 44, p. 17883–17905, 2015.

LEITE, G. C. P. **Exchange-Spring em nanocompósitos ferri/ferromagnéticos**. Cuiabá, 2011. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal do Mato Grosso.

LIM. H. S.; AHMAD, A.; HAMZAH, H. Synthesis of zirconium oxide nanoparticle by sol-gel technique. **AIP Conference Proceedings**, v. 1571, n. 812, 2013.

LÓPEZ-ORTEGA, A.; LOTTINI, E.; FERNÁNDEZ, C. J.; SANGREGÓRIO, C. Exploring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles for the development of a rare-earth-free permanent magnet. **Chemistry of materials**, v. 27, 4048-4056, 2015.

LIM. H. S.; AHMAD, A.; HAMZAH, H. Synthesis of zirconium oxide nanoparticle by sol-gel technique. **AIP Conference Proceedings**, v. 1571, n. 812, 2013.

M. SAJJIA, M.; OUBAHA, M.; HASANUZZAMAN, M.; OLABI, A. G. Development of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process. **Ceramics International**, v. 40, p. 1147-1154, 2014.

MAAZ, K.; MUMTAZ, A.; HASANAIN, S.K., CEYLAN, A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 38, n. 2, p. 289-295, 2007.

MEDEIROS, P. N. **Síntese do pigmento cerâmico ferrita de cobalto utilizando planejamento experimental**. Natal, 2013. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

MELO, R. S.; SILVA, F. C.; MOURA, K. R. M.; MENEZES, A. S.; SINFRÔNIO, F. S. M. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109-115, 2015.

MOHALLEM, D. S.; SILVA, J. B.; NASCIMENTO, L. T.; GUIMARÃES, V. L. Study of multifunctional nanocomposites formed by cobalt ferrite dispersed in a silica matrix prepared by sol-gel process. **Nanocomposites - New Trends and Developments**, p. 457-481, 2012.

MORAIS, P. C.; GARK, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; SILVA, L. P.; AZEVEDO, R. B.; SILVA, A. M. L.; LIMA, E. C. D. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 225, p. 37-40, 2001.

NETO, F. O. **Caracterização estrutural e magnética do compósito cerâmico $\text{ZnO-CoFe}_2\text{O}_4$** . Goiânia, 2015. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Goiás.

NOPPAKUN, S.; BERNDT, C. C.; WEN, C.; WANG, J. Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n° 3, p. 5830-5837, 2013.

OLSSON, R. T.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; HEDENQVIST, M. S.; GEDDE, U. W. LINDBERG, F.; SAVAGE, S. J. Controlled Synthesis of Near-Stoichiometric Cobalt Ferrite Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 5109-5118, 2005.

OLSSON, R. T.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; HEDENQVIST, M. S.; ULF W. GEDDE, U. W.; LINDBERG, F.; SAVAGE, S. J. Controlled Synthesis of Near-Stoichiometric Cobalt Ferrite Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 5109-5118, 2005.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. Curitiba, Hemus, 2000. 343 p.

PRAES, P. E.; SILVA, M. M. **Uma revisão da Síntese de Pós Cerâmicos Via Alcóxidos - Estudo de Caso: alcóxidos de Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1995, 56 p.

RAJU, P.; MURTHY, S. R. Preparation and characterization of Ni–Zn ferrite + polymer nanocomposites using mechanical milling method. **Applied Nanoscience**, v. 3, p. 469-475, 2013.

RAO, K. S.; CHOUDARY, G. S. V. R. K.; RAO, K. H.; SUJATHA, C. Structural and Magnetic properties of Ultrafine CoFe_2O_4 Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 10, p. 19-27, 2015.

RIBEIRO, G. P. A. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. **Revista Brasileira de Física**, v. 22, n. 3, p. 299-305, 2000.

RUBIO, F. M. **Influência da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) na formação da fase β em compósitos magnetoelétricos à base de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)**. Dourados, 2014. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Grande Dourados.

SAFI, R.; GHASEMI, A.; REZA SHOJA-RAZAVI, R.; TAVOUSHI, M. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.396, p. 288–294, 2015.

SAJJIA, M.; BENYOUNIS, K. Y.; OLABI, A.G. **The simulation and optimization of heat treatment of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel technique**. **Powder Technology**, v. 222, p. 143-151, 2012.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, Setembro, p. 406- 410, 2000.

SEKHAR, P. K.; BROSHA, E. L.; MUKUNDAN, R.; NELSON, M. A.; TORACCO, D.; GARZON, F. H. Effect of yttria-stabilized zirconia sintering temperature on mixed potential sensor performance. **Solid State Ionic**, v. 181, p. 947-953, 2010.

SHUKLA, S.; SEAL, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilization in zirconia. **International Materials Reviews**, v.50, p.45-64, 2005.

SILVA, J. B.; BRITO, W.; NELCY D.S. MOHALLEM, N. D. S. Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. **Materials Science and Engineering B**, v. 112, p. 182–187, 2004.

SKOOG, D.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2007. 1028 p.

SMITH, W.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5ª edição. Porto Alegre: AMGH, 2010, 708 p.

SOMASURADAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid Science**. New York: CRC Press, 2004. 704 p.

SOUTHON, P. **Structural evolution during the preparation and heating of nanophase zirconia gels**. Sydney, 2000. 185p. Tese (Doutorado) – University of Technology.

SUGIMOTO, T. **Monodispersed particles**. Sendai, Elsevier, 2000. 791p.

THANGADURAI, P.; SABARINATHAN, V.; BOSE, A. C.; RAMASAMY, S. Conductivity behaviour of a cubic/tetragonal phase stabilized nanocrystalline La_2O_3 – ZrO_2 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 1905-1912, 2004.

TYAGI, B.; SIDHPURIA, K.; SHAIK, B.; JASRA, R. V. Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol-Gel and Precipitation Techniques. **Industrial and engineering chemistry research**, v. 45, p. 8643-8650, 2006.

VELIOTTI, J.B. **New research on solid state chemistry**. New York: Nova Publishers, 2007, 278 p.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. 2ª edição. Reino Unido: John Wiley & Sons, 2014. 556 p.

WOLFF, A.; HETABA, W.; WIBBROCK, M.; LÖFFLER, S.; MILL, N.; ECKSTÄDT, K.; DREYER, A.; ENNEN, I.; SEWALD, N.; SCHATTSCHNEIDER, P.; HÜTTEN, A. Oriented attachment explains cobalt ferrite nanoparticle growth in bioinspired syntheses. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, p. 210-218, 2014.

YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; NARITA, N. E.; GONÇALVES, M. P.; DE CAMPOS, M. F. **Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO - Y_2O_3 - CaO** . *Cerâmica*, v. 53, p. 116-132, 2007.

ZABOTTO, F. B. **Síntese e caracterização de compósitos magnetoelétricos particulados de ferritas de Co e Ni e ferroelétricos no CFM**. São Carlos, 2010. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos.

ZHANG, D.; WANG, X.; XU, F.; LI, J.; ZHOU, T.; JIA, L.; ZHANG, H.; LIAO, Y. Low temperature sintering and ferromagnetic properties of $\text{Li}_{0.43}\text{Zn}_{0.27}\text{Ti}_{0.13}\text{Fe}_{2.17}\text{O}_4$ ferrites doped with BaO - ZnO - B_2O_3 - SiO_2 glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 654, p. 140-145, 2016.

ZHANG, Y.; YANG, Z.; YIN, D.; LIU, Y.; FEI, C.; XIONG, R.; SHI, J.; YAN, G. Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 3470-3475, 2010.

ZHAO, J.; FAN, W.; WU, D.; SUN, Y. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n-propoxide-diglycol system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 261, p. 15-20, 2000.

ZHAO, L.; ZHANG, H.; XING, Y.; SONG, S.; YU, S.; SHI, W.; GUO, X.; YANG, J.; LEI, Y.; CAO, F. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method. **Journal of solid state**, v. 181, p. 245-252, 2008.