

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGE3M)

**Efeitos dos parâmetros de síntese e de sinterização sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de dureza mecânica das ferritas de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) produzidas via síntese por sol-gel**

Luís Eduardo Nunes Caldeira

Tese

Porto Alegre  
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGE3M)

**Efeitos dos parâmetros de síntese e de sinterização sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de dureza mecânica das ferritas de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) produzidas via síntese por sol-gel**

Luís Eduardo Nunes Caldeira  
Mestre em Engenharia Mecânica

Tese

Porto Alegre

2021

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

BANCA EXAMINADORA:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alice Gonçalves Osorio

Prof. Dr. Janio Venturini Júnior

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sabrina Arcaro

Prof. Dr. Afonso Reguly  
Coordenador do PPG3EM

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Ana Lúcia e Renato, por todo o amor, dedicação e confiança que sempre me proporcionaram.

Ao Prof. Dr. Saulo Roca Bragança, pela receptividade em me aceitar como orientando, e pela dedicação em sua excelente orientação.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por ser pública, gratuita e de qualidade.

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann e à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Annelise Kopp Alves, do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), pela receptividade, suporte e ensinamentos durante o doutorado.

Ao Prof. Dr. Janio Venturini Junior, que muito me ensinou, orientou e incentivou durante meu período no LACER.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sabrina Arcaro, da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

Ao Prof. Dr. Alexandre da Cas Viegas, do Instituto de Física da UFRGS.

Aos meus irmãos, Luciano e Fernanda.

Aos meus primos, tios, cunhados, sobrinhos e afilhados.

À minha eterna paixão, minha grande amiga, minha vó Maria.

Aos amigos Felipe, Josiane e Marcela.

Aos amigos do LACER: Waleska, Camila, Tiago, Jaqueline, Fabrício, Gustavo, Giselli, Thais, Fernando, Anne, Maria, Guilherme e William.

Aos amigos do LAPOL: Matheus, Andréa, Ana Paula, Luis, Affonso e Clarissa.

Às demais pessoas que me ajudaram, mesmo que indiretamente, a vencer mais esse desafio.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

Aos meus pais,

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
2.1. Objetivo Geral .....	4
2.2. Objetivos Específicos .....	4
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>5</b>
3.1. Ferritas .....	5
3.2. Estrutura cristalina das ferritas .....	7
3.3. Ferritas de cobalto (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	11
3.4. Métodos de preparação de ferritas .....	12
3.4.1. Síntese sol-gel.....	12
3.5. Comportamento magnético das ferritas .....	15
3.5.1. Magnetismo .....	15
3.5.2. Domínios magnéticos .....	16
3.5.3. Tipos de magnetismo .....	19
3.5.4. Histerese magnética.....	21
3.6. Aplicações das ferritas .....	23
3.7. Estado da arte.....	25
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>29</b>
4.1. Materiais.....	30
4.2. Métodos .....	30

4.2.1.	Obtenção dos xerogéis.....	30
4.2.2.	Obtenção dos pós de ferrita de cobalto.....	31
4.2.3.	Obtenção das pastilhas cerâmicas de ferrita de cobalto .....	32
4.2.4.	Caracterizações .....	32
4.2.4.1.	Análise térmica dos xerogéis (TG/DSC) .....	32
4.2.4.2.	Difração de raios X (DRX) .....	33
4.2.4.3.	Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> .....	33
4.2.4.4.	Espectroscopia Raman.....	34
4.2.4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
4.2.4.6.	Densidade, porosidade e absorção de água .....	34
4.2.4.7.	Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) .....	35
4.2.4.8.	Dureza Mecânica .....	35
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
5.1.	Análise térmica dos xerogéis .....	36
5.2.	Estudo e avaliação dos parâmetros de síntese sobre as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas dos pós de ferrita de cobalto .....	38
5.2.1.	Avaliação da temperatura de tratamento e do tempo de queima .....	38
5.2.1.1.	Análise das fases e da estrutura.....	38
5.2.1.2.	Modos vibracionais por espectroscopia Raman .....	40
5.2.1.3.	Morfologia das partículas.....	42
5.2.1.4.	Comportamento magnético.....	43
5.2.2.	Definição dos parâmetros de síntese .....	46
5.2.3.	Obtenção dos pós de ferrita de cobalto após a definição dos parâmetros de síntese.....	47
5.2.3.1.	Análise das fases e da estrutura.....	47
5.2.3.2.	Modos vibracionais por espectroscopia Raman .....	49
5.2.3.3.	Morfologia das partículas.....	50

5.2.3.4. Comportamento magnético.....	51
5.3. Estudo e avaliação dos parâmetros de sinterização sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de dureza mecânica das pastilhas de ferrita de cobalto .....	53
5.3.1. Densidade, porosidade e absorção de água .....	54
5.3.2. Análise das fases e da estrutura .....	55
5.3.3. Modos vibracionais por espectroscopia Raman .....	57
5.3.4. Morfologia e avaliação da sinterização.....	59
5.3.5. Comportamento magnético das pastilhas sinterizadas .....	61
5.3.6. Avaliação da dureza das pastilhas .....	64
5.3.7. Relação de Hall-Petch.....	66
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>68</b>
<b>7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>70</b>
<b>8. PUBLICAÇÕES NO PERÍODO.....</b>	<b>71</b>
<b>9. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de artigos indexados no site <i>Science Direct</i> contendo os termos “cobalt ferrite” ou “CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ” por ano de publicação. Acessado em 03 de janeiro de 2021. ....	2
Figura 2. Ferrita em formato de pó após tratamento térmico.....	6
Figura 3. Dispositivos magnéticos fabricados a partir de ferritas (CARACOL TECH PRODUCT LINEUP, 2020).....	7
Figura 4. Representação da célula unitária e estrutura cristalina do espinélio, com os íons tetraédrico (A), octaédrico (B) e de oxigênio (em verde). Adaptado de (KAISER et al., 2012) .....	8
Figura 5. Estrutura cristalina do espinélio MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (grupo espacial <i>Fd3m</i> , nº 227). Essa estrutura apresenta um retículo cfc de ânion O <sup>2-</sup> (em vermelho), com as posições tetraédricas ocupadas por cátion Mg <sup>2+</sup> (em laranja) e as octaédricas pelo cátion Al <sup>3+</sup> (em azul). Adaptado de (PILANIA et al., 2020).....	9
Figura 6. Representação do momento magnético em associação ao movimento eletrônico (a) orbital e (b) <i>spin</i> . Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2011). ...	15
Figura 7. Resposta magnética de materiais em função do tamanho/volume de partícula. Adaptado de (ORTEGA, 2012).....	18
Figura 8. Representação dos alinhamentos dos momentos magnéticos de diferentes tipos de magnetismo. Adaptado de (GRAVITY AND MAGNETICS EXPLORATION, 2020).....	21
Figura 9. Curva magnetização (M) <i>versus</i> campo magnético (H) com os parâmetros de coercividade (H <sub>c</sub> ), saturação (M <sub>s</sub> ) e remanência (M <sub>r</sub> ) representando um ciclo de histerese de um material magnético.....	22
Figura 10. Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho para as etapas de síntese, sinterização e caracterização dos materiais produzidos. ....	29
Figura 11. Síntese de ferrita de cobalto pela método sol-gel. Na foto, os precursores em banho maria a 85°C sob agitação magnética. ....	30
Figura 12. Síntese de ferrita de cobalto pelo método sol-gel. Nas fotos, como ficam os aspectos do produto antes da secagem (à esquerda) e após a secagem (à direita), a 110°C por 24 horas. ....	31

Figura 13. Curvas de TG (linha preta) e DSC (linha azul) de xerogéis de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	37
Figura 14. Difrátogramas dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ tratados termicamente a 550 e 650°C por 2 e 6 horas. As reflexões indexadas estão relacionadas ao espinélio de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . A reflexão identificada com losango está relacionada à presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	39
Figura 15. Espectroscopia Raman dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ tratados termicamente a 550 e 650°C por 2 e 6 horas. ....	41
Figura 16. Imagens obtidas por MEV dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ preparados em diferentes temperaturas e tempos de tratamento de queima. ....	42
Figura 17. Curvas de histerese dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ tratados termicamente a 550 e 650°C por 2 horas. ....	44
Figura 18. Curvas de histerese dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ tratados termicamente a 550 e 650°C por 6 horas. ....	45
Figura 19. Difrátogramas dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ tratados termicamente a 750, 800, 850 e 900°C. As reflexões indexadas estão relacionadas ao espinélio de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . As reflexões identificadas com losangos estão relacionadas à presença de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita). ....	48
Figura 20. Espectroscopia Raman dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ tratados termicamente a 750, 800, 850 e 900°C. ....	49
Figura 21. Imagem de MEV dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ tratados termicamente a (a) 750°C, (b) 800°C, (c) 850°C e (d) 900°C por 6 horas. ....	51
Figura 22. Curvas de histerese dos pós de ferrita de cobalto tratados termicamente a temperaturas variadas. ....	52
Figura 23. Difrátogramas de raios X das pastilhas queimadas a 1150°C. Reflexões indexadas estão relacionadas ao espinélio de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	56
Figura 24. Difrátogramas de raios X das pastilhas queimadas a 1200°C. Reflexões indexadas estão relacionadas ao espinélio $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	56
Figura 25. Espectros Raman das amostras queimadas a 1150°C .....	58
Figura 26. Espectros Raman das amostras queimadas a 1200°C. ....	58
Figura 27. Imagem de MEV da pastilha de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ queimada a 1150°C e obtida através de pós tratados termicamente a 750°C.....	60

Figura 28. Curvas de histerese das pastilhas de ferrita de cobalto queimadas a 1150°C. ....	62
Figura 29. Curvas de histerese das pastilhas de ferrita de cobalto queimadas a 1200°C. ....	62
Figura 30. Dureza Vickers das amostras, previamente tratadas termicamente, queimadas em duas temperaturas diferentes, 1150 e 1200°C. ....	64
Figura 31. Relação de Hall-Petch entre a Dureza Vickers e o tamanho de grão das amostras sinterizadas a 1150 e 1200°C. ....	66

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Distribuição de cátions para estruturas de espinélio normal e inverso de ferritas. ....	10
Tabela 2. Tamanhos de cristalitos, calculados através da aplicação da equação de Scherrer aos difratogramas de raios X, e áreas superficiais, obtidas por BET, dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	40
Tabela 3. Parâmetros magnéticos dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ preparados por diferentes temperaturas de tratamentos e tempos de queima. ....	45
Tabela 4. Parâmetros magnéticos dos pós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ preparados por diferentes tratamentos térmicos. ....	53
Tabela 5. Valores de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água das pastilhas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ queimadas a 1150 e 1200°C, preparadas a partir de pós obtidos por diferentes temperaturas de tratamento. ....	54
Tabela 6. Propriedades magnéticas das pastilhas queimadas a 1150 e 1200°C. ....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BET – Brunauer-Emmett-Teller

cfc – cúbica de face centrada

CitOH – ácido cítrico

DRX – difração de raios X

DSC – *differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varredura)

emu – unidade eletromagnética

H – campo magnético aplicado ao material

H<sub>c</sub> – campo coercitivo ou coercividade

K – fator de forma

M – magnetização do material

MEV – microscopia eletrônica de varredura

mmol – milimol

M<sub>r</sub> – magnetização remanente ou remanência

M<sub>r</sub>/M<sub>s</sub> – *squareness*

M<sub>s</sub> – magnetização de saturação ou saturação

Oct – octaédrico

O<sub>e</sub> – Oersted

T – temperatura

Tet – tetraédrico

TG – termogravimetria

VSM – *vibrating sample magnetometer* (magnetômetro de amostra vibrante)

$\beta$  – alargamento da reflexão na FWHM, em radianos

$\theta$  – ângulo de Bragg

$\lambda$  – comprimento de onda dos raios X

$\tau$  – tamanho médio do cristalito

## RESUMO

Materiais compostos por nanopartículas de óxidos metálicos têm sido objeto de muito interesse em virtude de suas propriedades únicas. Dentre eles, destaca-se a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), um material magnético bem conhecido com excelentes propriedades eletrônicas e magnéticas. No entanto, ainda existe muita incerteza com relação aos efeitos das temperaturas de síntese e de sinterização, assim como dos tempos de queima, sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de dureza mecânica das ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). No presente trabalho, foram investigadas as complexas relações entre os parâmetros dos processos de síntese e de sinterização e as propriedades alcançadas. Os pós foram preparados por síntese sol-gel e submetidos a diferentes temperaturas (550, 650, 750, 800, 850 e 900°C) e tempos de queima (2 e 6 horas). Após serem caracterizados, os pós foram prensados uniaxialmente em pastilhas e queimados a 1150 e 1200°C. Os pós e as pastilhas foram analisados por DRX e espectroscopia Raman, os quais indicaram que a cerâmica pura de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  poderia ser produzida a partir de precursores contendo hematita. Apesar de não influenciarem os resultados com a mesma intensidade, tanto as variáveis de temperatura como de tempo afetaram as propriedades dos pós. As micrografias de MEV das pastilhas indicaram que a temperatura tem uma influência significativa na morfologia dos grãos de ferrita de cobalto. A análise por VSM sugere que a história térmica das pastilhas não influenciou os parâmetros magnéticos dessas cerâmicas. As pastilhas sinterizadas a 1150°C apresentam os maiores valores de dureza, os quais podem estar diretamente associados à diminuição do tamanho médio dos grãos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Além disso, o comportamento mecânico divergiu do mecanismo clássico de Hall-Petch, provavelmente devido à menor homogeneidade de tamanho de grãos dos pós sinterizados na temperatura mais baixa. Por meio dos parâmetros investigados, foi possível realizar uma melhor seleção das temperaturas e tempos de síntese e de sinterização, alcançando-se uma compreensão mais aprofundada do comportamento da cerâmica avançada de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Palavras-chave: Ferrita;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; Sol-gel; Temperatura; Dureza mecânica.

## ABSTRACT

Materials composed of metallic oxide nanoparticles have been the object of much interest due to their unique properties. Among them, cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) stands out, a well-known magnetic material with excellent electronic and magnetic properties. However, much uncertainty still exists regarding the effects of the synthesis and sintering temperatures, as well as the firing times, on the structural, morphological, magnetic and mechanical hardness properties of cobalt ferrites ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). In the present work, the complex relationships between the parameters of the synthesis and sintering processes and the achieved properties were investigated. Powders were prepared by sol-gel synthesis and subjected to different temperatures (550, 650, 750, 800, 850 and 900°C) and firing times (2 and 6 hours). After being characterized, powders were pressed uniaxially into tablets and fired at 1150 and 1200°C. All powders and fired samples were analyzed via XRD and Raman spectroscopy, which indicated that pure  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ceramics could be produced from hematite-containing precursors. Although they do not influence the results with the same intensity, both temperature and time variables affected the properties of the powders. SEM micrographs pointed out that the temperature applied to obtain the pellets has a significant influence on the morphology of the cobalt ferrite grains. VSM analysis suggests that the thermal history of the pellets did not influence the magnetic parameters of these ceramics. Pellets produced from powders fired at 1150°C show the largest hardness values, which can be directly associated with the decrease in the average size of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  grains. Furthermore, the mechanical behavior diverged from the classical Hall-Petch mechanism, likely due to lower grain size homogeneity of the pellets sintered at the lower temperature. Throughout the investigated parameters, it was possible to make a better selection of temperatures and times of synthesis and sintering, reaching a deeper understanding of the behavior of advanced  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ceramics.

Keywords: Ferrites;  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; Sol-gel; Temperature; Mechanical Hardness.

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição eletromagnética se tornou um problema grave em todo o mundo, como demonstra o crescente interesse em estudos que abordam esse tema (LIU et al., 2016; SHEN et al., 2019). Isso ocorre devido ao aumento da indústria de tecnologia eletrônica, não apenas causando interferência em equipamentos eletrônicos, mas também prejudicando a saúde humana (BRECKENKAMP; BERG; BLETTNER, 2003). Vários estudos relataram avanços no controle e redução da poluição eletromagnética por meio de materiais absorventes de micro-ondas (GILL et al., 2019; ZHAO et al., 2019; ZONG et al., 2015). Esses materiais são capazes de absorver ondas eletromagnéticas, converter energia eletromagnética em outras formas de energia ou atuar como agentes de interferência, dissipando as ondas eletromagnéticas (KOMBAIAH et al., 2018).

Alguns materiais de terras raras apresentam interessantes aplicações como absorvedores de micro-ondas (BULAI et al., 2015; SHANG et al., 2018), mas devido à distribuição desigual de depósitos de terras raras em todo o mundo, tornou-se necessário encontrar substitutos para essa função. Dentre os materiais com potencial de absorção de micro-ondas, as ferritas foram estudadas intensamente (LI et al., 2015b; SODAEI; GHASEMI; SHOJA RAZAVI, 2017; ZHANG et al., 2015). Destacam-se alguns trabalhos específicos que abordaram os seguintes temas: propriedades estruturais (HOUSHIAR et al., 2014; LATHER et al., 2017), propriedades dielétricas (SAMAD; RATHER; WANT, 2017), propriedades magnéticas (PACHARI; PRATIHAR; NAYAK, 2019), custo econômico (AVAZPOUR et al., 2015), leveza (LI et al., 2015c) e processamento (relativamente fácil e com alta estabilidade) (KAMALI et al., 2016). As ferritas de espinélio ( $MFe_2O_4$ ) são, atualmente, um dos materiais mais importantes e versáteis na classe de cerâmicas avançadas. Seu vasto campo de aplicação, aliado às respostas positivas em termos de propriedades magnéticas, é responsável pelo interesse da comunidade científica e industrial nessa família de materiais (ADEELA et al., 2015; VAITHYANATHAN et al., 2015).

As ferritas de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) mostraram resultados interessantes de magnetização (KIM et al., 2000; TORQIAN; GHASEMI; SHOJA RAZAVI, 2017), assim como boa relação custo-benefício, versatilidade de forma e alta

estabilidade química e estrutural (MADHUKARA NAIK et al., 2019; MANSOUR et al., 2016). Essas características de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ajudam a explicar o atual foco científico nesse material, como na Figura 1, a qual mostra o crescente interesse dos pesquisadores pelo tema. Dentre os processos de síntese da ferrita de cobalto, a síntese sol-gel se destaca pela capacidade de obter materiais com características estruturais homogêneas, de alta cristalinidade e de alta pureza (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

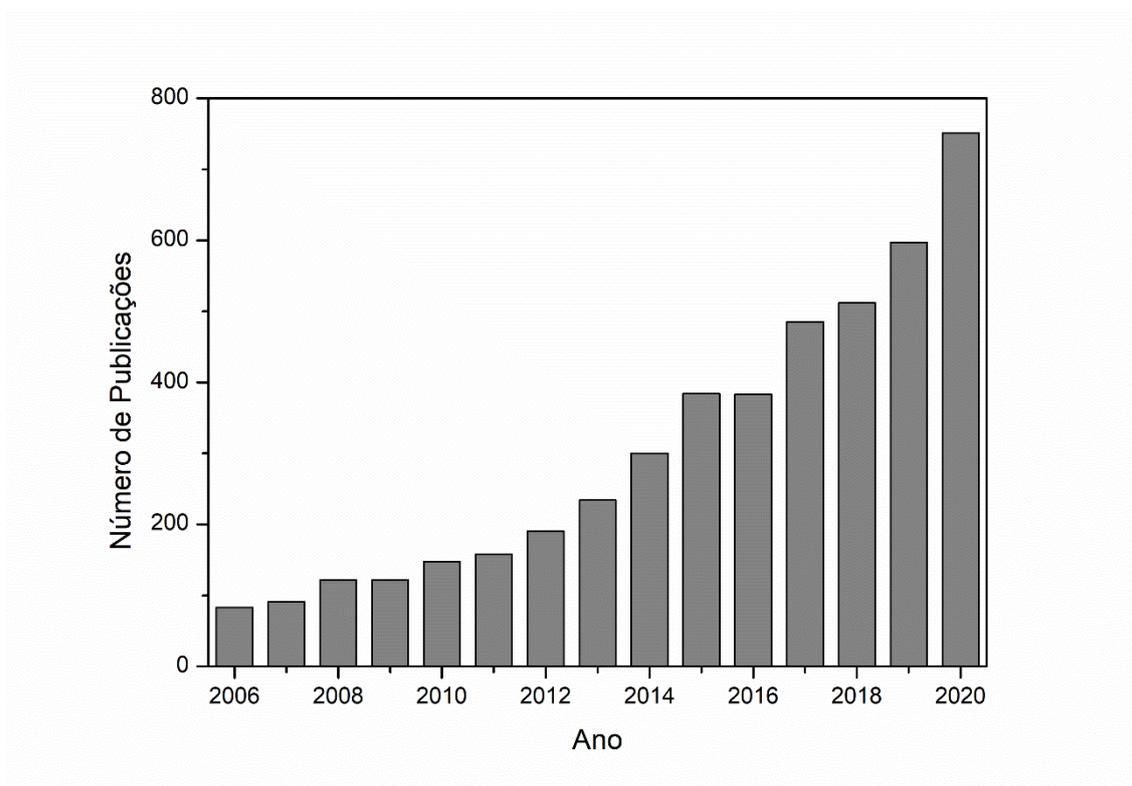


Figura 1. Número de artigos indexados no site *Science Direct* contendo os termos “cobalt ferrite” ou “ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ” por ano de publicação. Acessado em 03 de janeiro de 2021.

Um amplo campo de aplicação – como ímãs permanentes, componentes e dispositivos eletrônicos, dispositivos de micro-ondas e armazenamento de gravação de alta densidade – pode ser atribuído à ferrita de cobalto, devido às suas excelentes propriedades eletrônicas e magnéticas (DIPPONG et al., 2017; SAFI et al., 2015). Apesar dessas propriedades serem amplamente estudadas, a dureza mecânica desses materiais também é de suma importância para sua plena utilização como um importante material magnético.

Existe uma grande lacuna na literatura com relação aos efeitos das temperaturas de síntese e de sinterização, assim como dos tempos de queima, sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e, principalmente, de dureza mecânica das ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Portanto, o trabalho apresenta um estudo detalhado dessas propriedades em função dos parâmetros de síntese dos pós e de sinterização das pastilhas cerâmicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtidas pelo método sol-gel. O principal objetivo foi encontrar uma rota otimizada para a produção da cerâmica de ferrita de cobalto, definindo uma relação entre suas propriedades e a temperatura de tratamento e tempo de queima. Caracterizações completas de diferentes pós e de pastilhas sinterizadas de ferrita de cobalto foram realizadas. As descobertas, no decorrer do trabalho, podem expandir o campo de aplicação desse material, permitindo, assim, a exploração comercial da cerâmica de ferrita de cobalto como um material magnético avançado.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Estudar os efeitos dos parâmetros de síntese e de sinterização sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de dureza mecânica das ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) produzidas via síntese por sol-gel.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Para alcançar o objetivo geral proposto, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar os parâmetros de síntese dos pós de ferrita de cobalto, de modo a compreender os efeitos da temperatura de tratamento e do tempo de queima sobre as suas propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas;
- Analisar os parâmetros de sinterização das pastilhas de ferrita de cobalto, através da determinação de temperaturas de tratamento apropriadas, correlacionando com os efeitos observados para os pós, sobre as propriedades morfológicas, estruturais, magnéticas e de dureza mecânica dessas cerâmicas.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Ferritas

As ferritas são materiais não-metálicos e magnéticos amplamente estudados nos dias atuais. São considerados materiais milenares devido às suas aplicações que remontam a tempos antigos (ZIARKOWSKA; NOWICKI; CHARUBIN, 2020). Esses materiais são formados por óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), como principal constituinte, e um ou mais metais de transição (manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, etc.). Uma das principais características que fazem eles se destacarem entre outros materiais magnéticos é a apresentação simultânea de propriedades ferromagnéticas ou ferrimagnéticas e de características isolantes (LÜDERS et al., 2006).

A magnetita – óxido de ferro II e III ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –, um sólido não-metálico encontrado na natureza, é uma ferrita que apresenta comportamento magnético. Esse mineral, também conhecido como pedra-ímã, é o material magnético mais antigo conhecido pela nossa civilização, utilizado possivelmente antes do ferro (FAIRWEATHER; ROBERTS; WELCH, 1952). Séculos mais tarde, ocorreu a primeira grande aplicação técnica da magnetita na fabricação de bússolas. Desse período aos dias atuais, houve diversos avanços científicos com a descoberta na natureza de materiais similares, que desencadearam a produção de ferritas de forma sintética, visando uma maximização nas propriedades físicas e magnéticas.

As ferritas são classificadas como materiais cerâmicos, possuem coloração cinza escuro ou preto, geralmente na forma de pó (conforme a Figura 2), filme fino ou sólido prensado, sendo esse muito duro e quebradiço (SUGIMOTO, 1999).



Figura 2. Ferrita em formato de pó após tratamento térmico.

As aplicações das ferritas serão abordadas detalhadamente ao final desse capítulo. Entretanto, salienta-se que há um crescimento considerável nas aplicações desses materiais, que vão desde o uso no processamento de sinais eletrônicos (HARRIS et al., 2009), até a inserção no ramo da biomedicina (ISSA et al., 2013; ROCA et al., 2009). A Figura 3 mostra alguns dispositivos magnéticos produzidos a partir de ferritas. O comportamento magnético das ferritas produzidas se adequa a diferentes aplicações, a depender da coercividade do material. Ferritas com altas coercividades podem ser aplicadas em gravação de dados (ZHANG et al., 1999), assim como ferritas com baixas coercividades podem ser aplicadas em núcleos de transformadores (SRINIVASAMURTHY et al., 2018). A ampla gama de formatos e tamanhos, o avanço contínuo nas pesquisas de melhorias das propriedades e a relação custo-benefício de fabricação fazem com que as ferritas se tornem materiais atrativos para aplicações convencionais e inovadoras.



Figura 3. Dispositivos magnéticos fabricados a partir de ferritas (CARACOL TECH PRODUCT LINEUP, 2020).

### 3.2. Estrutura cristalina das ferritas

Dependendo da estrutura cristalina, as ferritas podem pertencer a diversos grupos: espinélio ou cúbicas ( $MFe_2O_4$ ), hexagonais ( $MFe_{12}O_{19}$ ), granada ( $M_3Fe_5O_{12}$ ), e ortorrômnicas ( $MFeO_3$ ) (TOLANI; GOLHAR; REWATKAR, 2019). Porém, em grande parte, cristalizam em estruturas do grupo espacial do espinélio. Bragg e Nishikawa reportaram independentemente, pela primeira vez, uma estrutura cristalina do grupo espinélio (BRAGG, 1915; NISHIKAWA, 1915). Essa estrutura pertence ao grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , nº 227 das Tabelas Internacionais de Cristalografia (PAULING, 1954).

Em uma estrutura espinélica, seja ela qual for, os ânions de oxigênio  $O^{2-}$  acomodam-se formando uma estrutura cúbica de face centrada (cfc), na qual existem dois tipos de posições intersticiais (conforme Figura 4): os sítios tetraédricos, cercados por 4 íons de oxigênio, e os sítios octaédricos, que são cercados por 6 íons de oxigênio.

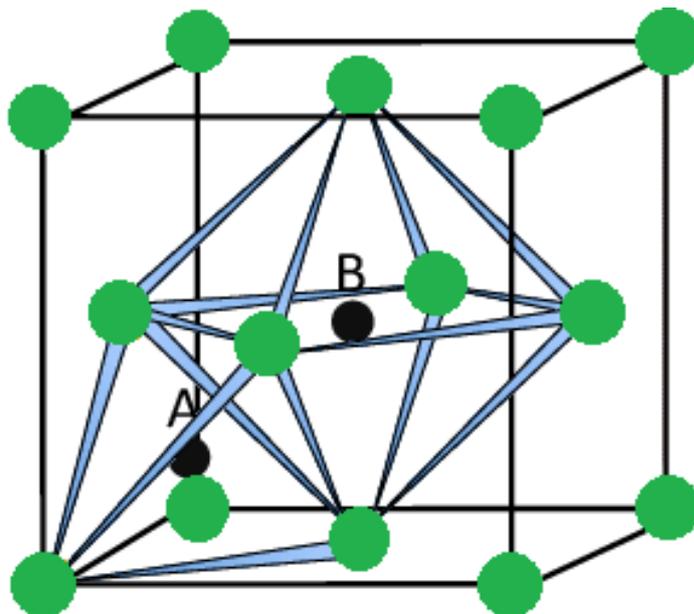


Figura 4. Representação da célula unitária e estrutura cristalina do espinélio, com os íons tetraédrico (A), octaédrico (B) e de oxigênio (em verde). Adaptado de (KAISER et al., 2012)

A estrutura cristalina de um espinélio pode ser observada na Figura 5, representada por um retículo cfc do mineral  $MgAl_2O_4$ . As ferritas de espinélio são descritas pela fórmula química  $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ , onde M se refere a metais de transição, com cátions metálicos divalentes – como  $Cu^{2+}$  (ferrita de cobre),  $Co^{2+}$  (ferrita de cobalto),  $Mg^{2+}$  (ferrita de magnésio),  $Mn^{2+}$  (ferrita de manganês),  $Ni^{2+}$  (ferrita de níquel),  $Zn^{2+}$  (ferrita de zinco),  $Fe^{2+}$  (ferrita de ferro ou magnetita), entre outros (LI et al., 2015a).

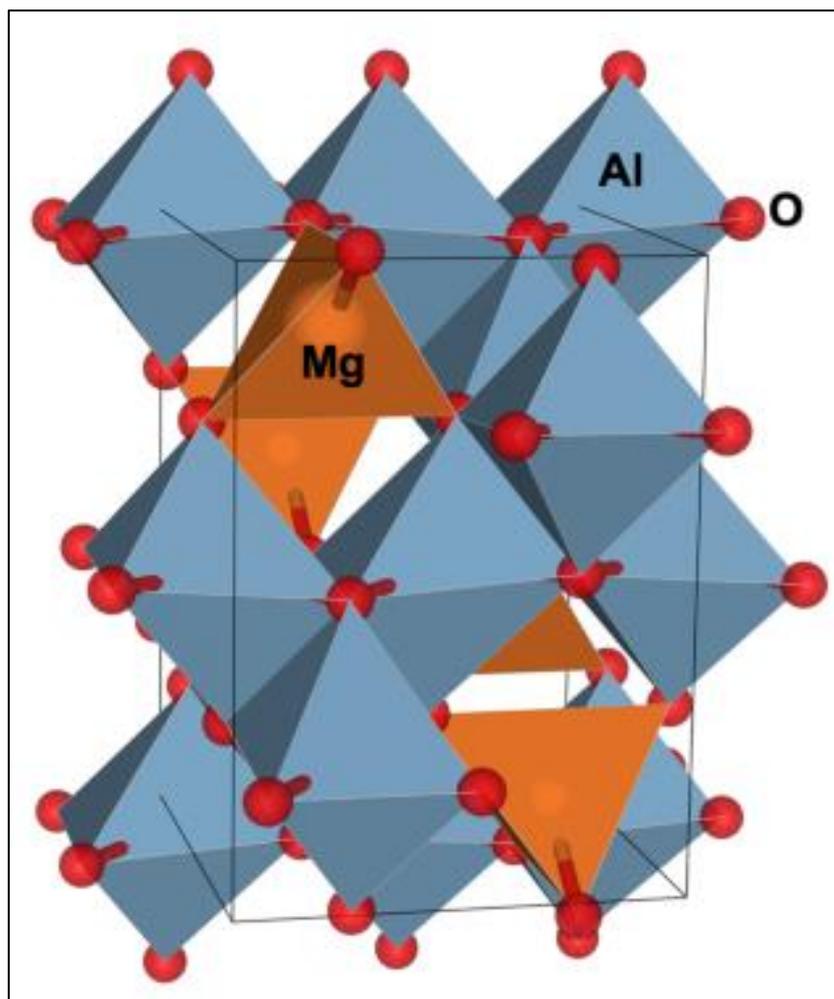


Figura 5. Estrutura cristalina do espinélio  $MgAl_2O_4$  (grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , nº 227). Essa estrutura apresenta um retículo cfc de ânion  $O^{2-}$  (em vermelho), com as posições tetraédricas ocupadas por cátion  $Mg^{2+}$  (em laranja) e as octaédricas pelo cátion  $Al^{3+}$  (em azul). Adaptado de (PILANIA et al., 2020).

A alocação de cátions entre as posições intersticiais tetraédricas e octaédricas possui relação direta com a classificação da estrutura de espinélio, que pode ser do tipo normal, inversa ou mista (HARRIS et al., 1995). A obtenção de ferritas com propriedades superiores e com aplicações cada vez mais diversas se deve à utilização de diferentes cátions na síntese (URUSOV, 1983). Existe correlação entre as distribuições preferenciais de cada cátion metálico em sítios intersticiais, que ocasionam aprimoramentos nas propriedades finais das ferritas de espinélio (LI et al., 2010). Uma estrutura cristalina com espinélio normal compõe-se de cátions divalentes ( $A^{2+}$ ) ocupando posições tetraédricas e os cátions trivalentes ( $B^{3+}$ ) ocupando as posições octaédricas. Esse espinélio pode ser representado como  $(A^{2+})_{tet}(B^{3+})_{oct}O_4$  (MATHEW; JUANG, 2007).

Em estrutura de espinélio invertido, os cátions divalentes ( $A^{2+}$ ) ocupam posições octaédricas, e os cátions trivalentes ( $B^{3+}$ ) ocupam tanto posições tetraédricas como octaédricas. O arranjo do espinélio invertido pode ser representado como  $(B^{3+})_{tet}(A^{2+}B^{3+})_{oct}O_4$ . Dependendo do metal de transição da ferrita, há uma preferência natural de alguns de seus cátions por posições tetraédricas ou octaédricas. Essa definição pode causar, assim, uma inversão de estrutura do espinélio. Além disso, diferentes métodos de síntese e fabricação das ferritas podem alterar a estrutura do espinélio (TATARCHUK et al., 2017). Exemplos de diferentes tipos de ferritas com diferentes distribuições de cátions estão na Tabela 1.

Tabela 1. Distribuição de cátions para estruturas de espinélio normal e inverso de ferritas.

<b>Ferrita</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Estrutura do espinélio</b>	<b>Sítio tetraédrico (A)</b>	<b>Sítio octaédrico (B)</b>
<b>Ferrita de zinco</b>	$ZnFe_2O_4$	Normal	$Zn^{2+}$	$Fe^{3+}$
<b>Ferrita de manganês</b>	$MnFe_2O_4$	Normal	$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$
<b>Ferrita de cobalto</b>	$CoFe_2O_4$	Inversa	$Fe^{3+}$	$Co^{2+}Fe^{3+}$
<b>Magnetita</b>	$Fe_3O_4$	Inversa	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}Fe^{3+}$

Diversas ferritas apresentam uma estrutura intermediária a essas apresentadas. Trata-se do espinélio misto, com fórmula química conhecida por  $(A_{1-x}^{2+}B_x^{3+})_{tet}(A_x^{2+}B_{2-x}^{3+})_{oct}O_4$ , com  $x$  definindo o grau de inversão do espinélio. Grande parte das ferritas apresenta algum grau de inversão. Entretanto, algumas exibem um espinélio com forte tendência a uma estrutura normal ( $x \approx 0$ ) e outras a uma estrutura invertida ( $x \approx 1$ ). Valores intermediários a 0 e 1 representam ferritas com estrutura de espinélio misto (ZAKI; DAWOUD, 2010).

As propriedades das ferritas, sejam elas estruturais, elétricas, químicas, magnéticas ou mecânicas, podem ser alteradas ou aprimoradas a depender de diversos fatores. O método de preparação do material, os parâmetros definidos na síntese do mesmo, as proporções estequiométricas dos precursores, os

precursores em si e suas características, entre outros, são alguns desses fatores (JAUHAR et al., 2016; SHARIFI DEHSARI; ASADI, 2018). O método de preparação das ferritas, que será apresentado a seguir, possui uma grande influência nas propriedades estruturais, afetando-as diretamente nos seus aspectos microestruturais e morfológicos (JACOB et al., 2011). A definição de qual cátion metálico será utilizado possui forte contribuição nas demais propriedades mencionadas acima, devido à distribuição catiônica singular de cada um desses íons (BAKHSI et al., 2019; SHINDE et al., 2019). Portanto, a correta seleção da síntese das ferritas, bem como do cátion a ser incorporado, seja ele divalente ou trivalente, é essencial para a obtenção de ferritas com excelentes propriedades finais.

### 3.3. Ferritas de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Particularmente, a ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) tem atraído grande interesse dos pesquisadores em virtude de seus resultados promissores em diferentes caracterizações (GUL; MAQSOOD, 2008). O grande trunfo desse tipo de ferrita certamente provém do seu comportamento magnético associado a elevada estabilidade química, e boas propriedades térmicas e estruturais (AJROUDI et al., 2014). Em termos de magnetização, além de apresentar resultados interessantes de remanência e saturação, a ferrita de cobalto apresenta alta coercividade, algo que a difere de outros tipos de ferrita (CHAGAS et al., 2014; PILLAI; SHAH, 1996). Com referência à estrutura do material, essa ferrita apresenta uma microestrutura cristalina, homogênea e com alto grau de pureza (SAJJIA et al., 2014).

A ferrita de cobalto exibe, em geral, uma estrutura cristalina mista, ou seja, possui características de cristalização tanto de espinélio normal, como de espinélio invertido. Em uma estrutura mista, o CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta um arranjo cfc de ânions de oxigênio e de cátions distribuídos entre as posições tetraédricas e octaédricas. Ambos íons metálicos divalentes (Co<sup>2+</sup>) e trivalentes (Fe<sup>3+</sup>) preenchem posições tetraédricas e octaédricas. A fórmula química dessa estrutura é conhecida por (Co<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>x</sub><sup>3+</sup>)<sub>tet</sub>(Co<sub>x</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>2-x</sub><sup>3+</sup>)<sub>oct</sub>O<sub>4</sub>, sendo x o grau de inversão do espinélio. Conhecidamente, há uma tendência predominante de espinélio inverso, com valor de x próximo a 1 (GORE et al., 2017).

O alinhamento antiparalelo de *spins* entre os cátions presentes nas posições tetraédricas e octaédricas causa o importante ferrimagnetismo apresentado pelas ferritas de cobalto (RANI et al., 2018a). Por esse motivo, a ocupação dessas posições intersticiais é de extrema importância na determinação das propriedades magnéticas do material. Essa característica, juntamente com a apresentação de uma forte anisotropia magnetocristalina, estão entre os fatores decisivos para a escolha desse tipo de ferrita entre outros espinélios, para as mais diversas aplicações (RONDINONE; SAMIA; ZHANG, 2000).

### **3.4. Métodos de preparação de ferritas**

As ferritas podem ser preparadas por diferentes métodos. Os mais reportados na literatura são: co-precipitação, método sol-gel, síntese eletroquímica, reação por combustão, deposição por laser pulsado, moagem de alta energia, microemulsão, sonoquímica e técnica hidrotérmica (AMIRI; ESKANDARI; SALAVATI-NIASARI, 2019; DOJCINOVIC et al., 2021; FOROUGH; HASSANZADEH-TABRIZI; AMIGHIAN, 2015; HOUSHIAR et al., 2014; LATHER et al., 2017; MAZARIO et al., 2012; NIKAM et al., 2020; THANDAPANI; HEMALATHA, 2016). Dentre todos esses métodos, um dos mais simples, de fácil execução e com baixo custo para obtenção de ferritas é o da síntese por sol-gel. Além dessas características, essa rota permite definir diversos parâmetros iniciais de síntese, como a estequiometria, o tamanho, a forma e o grau de aglomeração, além de ter grande contribuição das propriedades estruturais das ferritas (DOJCINOVIC et al., 2021; VENTURINI et al., 2018).

#### **3.4.1. Síntese sol-gel**

A síntese via sol-gel é uma das mais utilizadas na área de ciência de materiais, em especial para a produção de cerâmicas. Se refere a um dos métodos químicos mais empregados na síntese de óxidos metálicos complexos e de compostos híbridos orgânicos e inorgânicos (GATELYTÉ et al., 2011). Com relação às principais vantagens desse método, destacam-se as baixas

temperaturas do processo (MARIOSI et al., 2020), esse sendo de rápido preparo e com baixo custo, além da homogeneidade do produto obtido. Os parâmetros de processo utilizados na síntese sol-gel foram reportados na literatura como sendo de grande importância no arranjo de cátions na estrutura do espinélio das ferritas de cobalto (LOHAR et al., 2014; VLAZAN; STOIA, 2018).

Não há um consenso sobre um modo único de realização de uma síntese sol-gel. Alguns parâmetros, como a temperatura empregada ou umidade do ambiente, por exemplo, podem variar de síntese para síntese. Entretanto, algumas etapas básicas devem ser seguidas em todas as pesquisas, para obtenção de uma ferrita de cobalto produzida via síntese sol-gel.

De forma a conseguir produtos finais comparáveis em uma pesquisa, os precursores devem ser pesados e adicionados proporcionalmente, e dissolvidos em meio aquoso ou em solvente. Na temperatura de cocção definida na síntese, essa solução altera em um curto período de tempo para uma fase gel, através da condensação das moléculas contidas nessa mistura. A secagem por evaporação da fase líquida da suspensão coloidal provoca o aparecimento de uma pressão capilar, ocasionando o encolhimento da rede do gel, resultando na formação de um material sólido e poroso definido como xerogel. A etapa de cocção na chapa de cozimento se encerra à medida que o gel é formado, sendo seguida da etapa de secagem em estufa, a qual se faz necessária para remover solventes e produtos secundários restantes na estrutura. A secagem em geral é feita em um forno que possua liberação de gases. Essa é uma das etapas que mais influenciam na estrutura final do produto.

Tempos excessivos ou insuficientes de secagem, assim como em temperaturas muito altas ou muito baixas, podem alterar a estrutura das ferritas produzidas (CALVO-DE LA ROSA; SEGARRA, 2019). Contudo, para grande parte dos materiais obtidos por essa síntese, a secagem por si só pode não ser um fator determinante para obtenção de um material com alta qualidade. No caso de ferritas de espinélio, por exemplo, um tratamento térmico adicional, com uma condensação mais abrangente, é necessário para a obtenção de uma estrutura de cristalinidade mais elevada (SHIRSATH et al., 2017). Esse tratamento, em uma temperatura mais elevada, que pode, sim, ter um papel importante na qualidade final do produto.

Quanto aos precursores utilizados na síntese por sol-gel, tem-se os compostos inorgânicos, como metais ou semimetais (como nitratos, cloretos ou sulfetos), ou compostos orgânicos. É muito comum a utilização de ácidos, bases ou até mesmo compostos orgânicos para aprimorar o processo sol-gel. Pesquisas reportam com sucesso a utilização de compostos orgânicos como sacarose, glicose, ureia, entre outros, como agentes complexantes, com o objetivo de otimizar propriedades finais das ferritas, através da criação de uma espécie de rede que possibilita a estruturação dos íons durante a etapa de gelificação (MAHDIKHAH et al., 2019; MALI; ATAIE, 2004).

Não há apenas uma forma de realizar uma síntese sol-gel. Com relação aos métodos sol-gel utilizados para produção de ferritas, entre elas as ferritas de cobalto, destaca-se o método citrato-nitrato, devido a sua simplicidade, versatilidade e baixo custo de preparação. O processo envolve a combinação de nitratos inorgânicos com ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), o qual atua como composto orgânico (BANERJEE; KUMAR; SUJATHA DEVI, 2011).

O ácido cítrico, como agente orgânico, pode cumprir diversas funções. Uma das mais importantes é a de agir como combustível. Os nitratos oxidam rapidamente o composto orgânico contido no ácido cítrico, por serem fortes agentes oxidantes. Quando em aquecimento, há uma rápida e intensa reação de combustão que se propaga no xerogel. Para vários materiais, entre eles as ferritas, esse aquecimento causado por esse pico de combustão é o suficiente para que ocorra a cristalização. As ferritas costumam se apresentar estáveis após essa ignição, sem a ocorrência de outros eventos térmicos. Essa intensa combustão ocorre em um curto período de tempo, o que pode contribuir em modificações significativas na estrutura do material, sendo importante uma análise completa da mesma. Além disso, pode ocorrer a liberação de gases durante esse processo de combustão. Devido a isso, os produtos finais podem se apresentar porosos, em função dessa liberação. Tais características são desejáveis em determinadas aplicações (BANERJEE; KUMAR; SUJATHA DEVI, 2011; GABAL et al., 2017a).

### 3.5. Comportamento magnético das ferritas

Primeiramente, serão abordados os conceitos iniciais de magnetismo e suas implicações na área de ciência dos materiais. Posteriormente, será possível aprofundar e relacionar esses conceitos com as definições que poderão contribuir com o entendimento das propriedades magnéticas das cerâmicas de ferritas de cobalto.

#### 3.5.1. Magnetismo

Considerando que uma carga em movimento gera um campo magnético, é possível definir que o magnetismo é um fenômeno ligado ao movimento de elétrons em átomos. Utilizando-se de conceitos simplificados, cada elétron possui apenas dois tipos de movimentos possíveis em um átomo, conforme mostra a Figura 6. Um deles é o de rotação em torno de seu próprio eixo (momento eletrônico *spin*) e o outro que é ao redor do núcleo atômico (movimento eletrônico orbital).

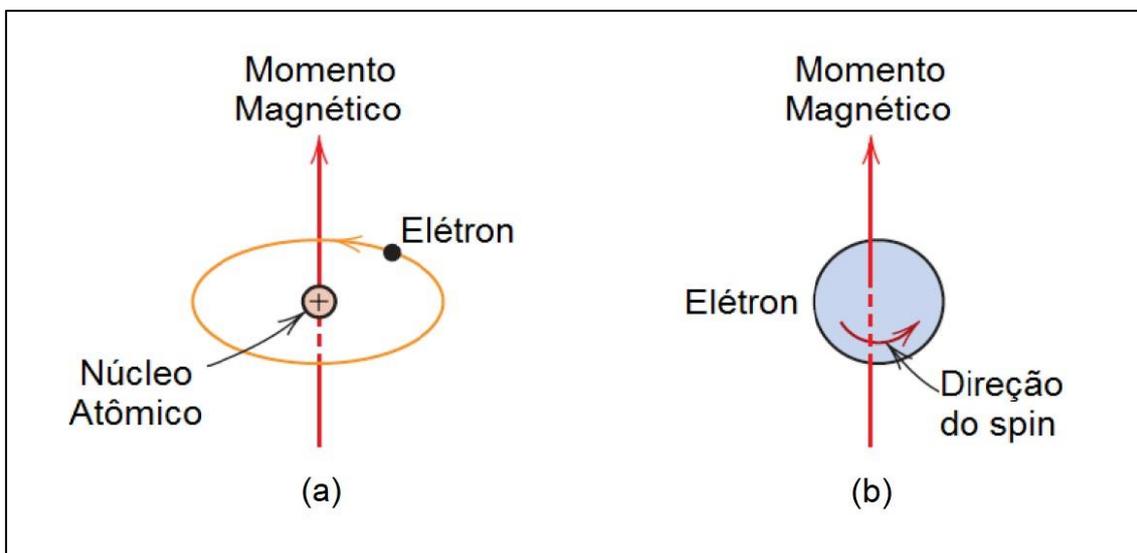


Figura 6. Representação do momento magnético em associação ao movimento eletrônico (a) orbital e (b) *spin*. Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2011).

Esses dois tipos de movimentos dão origem aos momentos magnéticos e, a depender de como se comportam ou como estão configurados, definem o tipo de magnetismo do material, em função do número e da maneira como os elétrons estão organizados (CALLISTER; RETHWISCH, 2011).

Há muitos elétrons em movimento, tanto orbital quando *spin*, na estrutura dos átomos. Por se tratar de uma grandeza vetorial, o momento magnético total do átomo se define como a soma de todos os momentos gerados pelo movimento de cada elétron. Esses dois tipos de movimento, conforme pode ser visto na Figura 6, ocorrem em planos distintos. O momento magnético associado ao momento de *spin* do elétron é paralelo ao eixo de rotação, enquanto o momento associado ao movimento orbital é normal ao plano de órbita.

Com isso, dependendo de como os momentos magnéticos líquidos estão orientados, o magnetismo pode dividir os materiais em diferentes tipos: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Porém, antes de fazer as definições dos tipos de magnetismo, será abordado o assunto de domínios magnéticos (CALLISTER; RETHWISCH, 2011; MORRISH, 2001).

### 3.5.2. Domínios magnéticos

Em geral, os domínios magnéticos possuem dimensões de ordem microscópica, onde cada um deles pode ser representado por um único vetor de magnetização, que simboliza a soma de todos os momentos magnéticos por unidade de volume. Cada grão de um material policristalino costuma consistir de mais de um domínio, sendo que esse costuma ser separado dos demais por paredes. Defeitos como discordâncias e vacâncias provavelmente geram essas paredes de domínio em suas proximidades, assim como podem ser originados nos contornos de grão. Na incidência de campos magnéticos externos, as paredes podem deixar as suas posições e serem movidas no material. A alteração na direção de magnetização de um domínio para seu vizinho ocorre de forma gradual, indicando que há uma dependência de diversos fatores (como energéticos, cristalográficos e geométricos) com a espessura da parede de domínio (DIEP, 2014; SPALDIN, 2010).

Em termos geométricos, quanto maior for o tamanho da partícula, maior a probabilidade de formação de vários domínios magnéticos, ou multidomínios, uma vez que há uma maior incidência de defeitos (LI et al., 2017). Por outro lado, quanto menor for o tamanho da partícula, como no caso de nanopartículas, há uma queda grande na estabilidade energética através da formação de domínios, ocorrendo a formação uma configuração de domínio único, ou monodomínios (BRUNSMAN et al., 1996). Quando há essa formação, se considera que a partícula está magnetizada por todo o seu volume. Há um limite ao qual deve ser aumentado o tamanho da partícula, de modo que ela possa adotar essa configuração de monodomínio. Caso esse tamanho seja reduzido abaixo de um valor crítico, na ausência de um campo magnético, a partícula deixa de apresentar um aspecto de monodomínio estável para uma característica superparamagnética. Isso ocorre devido à mudança de um estado de orientação para um estado de relaxamento, em virtude da energia térmica superar a barreira da anisotropia (CALLISTER; RETHWISCH, 2011).

Como pode ser visto na Figura 7, há, então, uma relação direta entre o tamanho de uma partícula com o comportamento magnético da mesma, podendo ser dividido em três regimes: multidomínio, monodomínio ou superparamagnético. No caso das partículas com multidomínio, os vetores de momento magnético não necessariamente apontam para a mesma direção e, sim, para direções aleatórias, com diferentes magnitudes, motivo pelo qual acabam se cancelando parcialmente. Há um valor máximo da coercividade quando se reduz o tamanho da partícula até a mesma apresentar apenas um único domínio magnético em seu volume. Tamanhos de partícula superiores a esse valor se referem a um regime multidomínio, da mesma forma que uma redução de tamanho acarreta uma queda na coercividade. Quando essa coercividade se anula, a partícula se apresenta magneticamente como superparamagnética (DUNLOP; ÖZDEMİR, 2001).

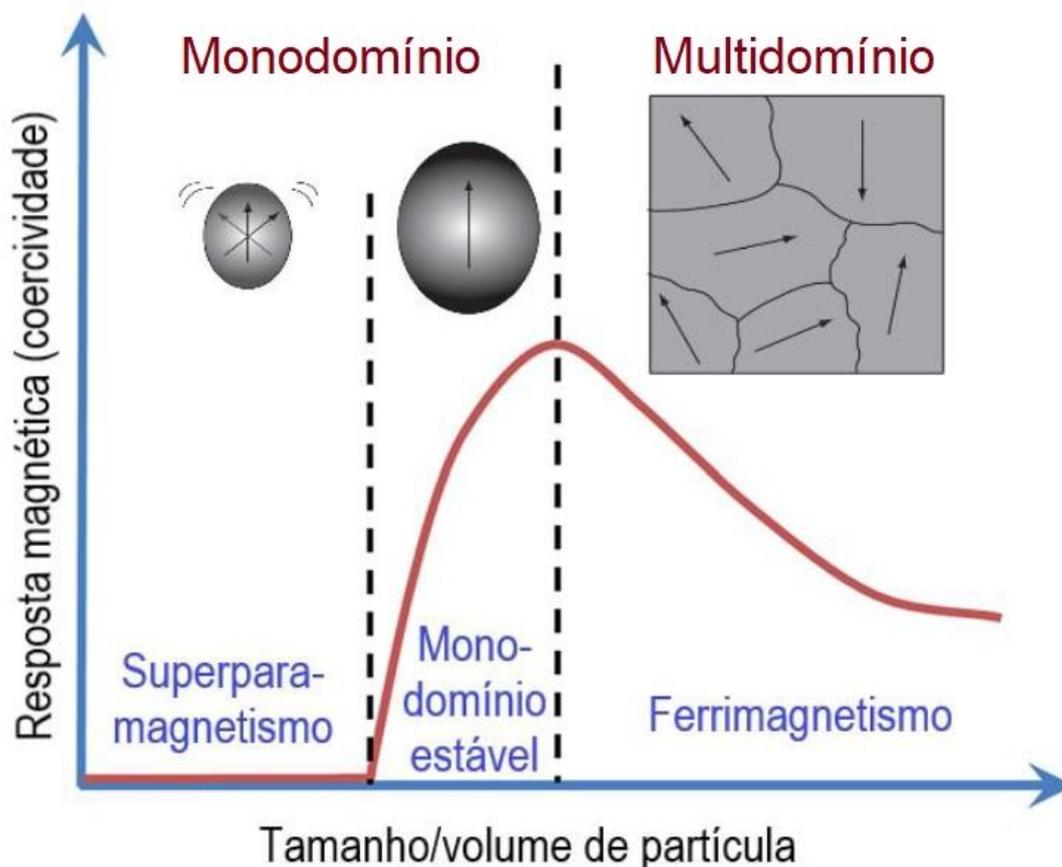


Figura 7. Resposta magnética de materiais em função do tamanho/volume de partícula. Adaptado de (ORTEGA, 2012).

Em termos práticos, cada material, em função de sua composição, morfologia e organização estrutural, apresenta dimensões particulares que definem seu comportamento magnético com relação aos domínios. Existe um tamanho de partícula crítico que limita o material de estar numa região de multidomínio ou monodomínio, assim como para definir se o mesmo se apresenta como superparamagnético ou ferrimagnético. É correto afirmar que as propriedades estruturais, químicas e físicas, que sejam atraentes em termos práticos, são ligadas diretamente a uma preparação de partículas com adequadas dimensões e método de preparação. Por outro lado, as propriedades magnéticas apresentam uma diferença de comportamento entre a partícula e o material *bulk*. Os materiais *bulk* respondem diretamente ao campo magnético através do alinhamento dos domínios magnéticos resultantes, ao contrário do que ocorre nas partículas, onde eles giram seu único vetor de maneira a superar a anisotropia (DIEP, 2014).

### 3.5.3. Tipos de magnetismo

Há dois aspectos que, inicialmente, dividem o magnetismo em grupos. Os momentos magnéticos de todos os elétrons, gerados por movimentos orbital e *spin*, podem estar orientados de forma que se cancelem mutuamente. Tal efeito faz com que o átomo apresente momento magnético resultante nulo, como é o caso dos materiais diamagnéticos. Quando há um cancelamento apenas parcial no momento magnético gerado pelos elétrons, havendo um momento magnético resultante no átomo, se trata, então, de materiais paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos ou ferrimagnéticos. A diferenciação entre esses últimos mencionados condiz com o alinhamento desses momentos magnéticos (CALLISTER; RETHWISCH, 2011; DIEP, 2014).

Conforme dito acima, um material diamagnético não apresenta um momento magnético total e é considerado o mais fraco dos ordenamentos magnéticos. No entanto, na presença de um campo magnético externo, os elétrons dos materiais diamagnéticos criam uma corrente ao redor do átomo de forma a se opor a esse campo aplicado. Esse comportamento está presente em todos os materiais magnéticos (KUMAR et al., 2018). O fenômeno do paramagnetismo aparece em materiais que apresentam momento magnético resultante. Ou seja, naqueles em que os átomos possuem subcamadas não preenchidas completamente e, com isso, apresentam momento dipolo resultante não nulo. A magnetização induzida nos paramagnéticos possui a mesma direção do campo magnético aplicado, considerada como susceptibilidade magnética positiva (DUNLOP; ÖZDEMIR, 2001).

Os materiais ferromagnéticos são aqueles em que os momentos magnéticos estão alinhados espontaneamente, exibindo, assim, valores altos e positivos de susceptibilidade magnética. Há nesses materiais uma estrutura cristalina que permite interações de acoplamentos entre esses momentos. Uma característica importante dos ferromagnéticos, que difere dos paramagnéticos, é a de possuírem uma magnetização espontânea que persiste mesmo na ausência de um campo magnético. Essa magnetização ocorre até uma determinada temperatura crítica, denominada temperatura de Curie. Abaixo dessa temperatura, um material dito ferromagnético possui essa magnetização

espontânea, na qual há um alinhamento de todos os momentos na estrutura de domínios magnéticos. Acima dessa temperatura de Curie, há uma quebra desse alinhamento de *spins* pela energia térmica e o comportamento magnético desse material passa a ser denominado de paramagnético (DUNLOP; ÖZDEMIR, 2001).

Materiais que possuam *spins* alinhados, porém de forma antiparalela, ocasionando uma magnetização resultante nula, são chamados de antiferromagnéticos. Na presença de um campo magnético externo, há um alinhamento dos momentos na direção do campo aplicado, apresentando, por sua vez, valores baixos e positivos de susceptibilidade magnética.

No ferrimagnetismo, assim como nos materiais antiferromagnéticos, os momentos estão alinhados em direções opostas, porém com magnitudes diferentes. Com isso, o momento resultante dentro de um domínio magnético não é nulo. Dessa forma, diferentemente dos antiferromagnéticos, os ferrimagnéticos possuem uma magnetização espontânea dentro de um domínio, devido ao fato dos momentos de *spin* possuírem magnitudes diferentes. Há uma certa similaridade com os materiais ferromagnéticos, pois ambos exibem magnetização na ausência de um campo magnético aplicado. Contudo, os ferrimagnéticos apresentam um alinhamento de *spins* atômicos de forma antiparalela, enquanto os ferromagnéticos possuem todos alinhados na mesma direção (RANI et al., 2018b).

Nos compostos ferrimagnéticos, o momento resultante se origina no cancelamento incompleto entre os íons. Esse momento resultante seria menor que o momento resultante de materiais que, porventura, apresentassem comportamento ferromagnético. Entretanto, quando esses materiais são ferritas de espinélio, em especial ferritas de cobalto, há um comportamento simultâneo de ferrimagnetismo com uma resposta isolante (RANI et al., 2018b). Essas duas propriedades combinadas tornam esse material interessante para aplicações inovadoras, que variam desde a área industrial e tecnológica, até a área médica (DE BIASI; DE SOUZA LOPES, 2016). As aplicações desse tipo de material serão abordadas ainda nessa seção. A Figura 8 ilustra os diferentes tipos de magnetismo nas estruturas, com as diferentes orientações dos *spins*.

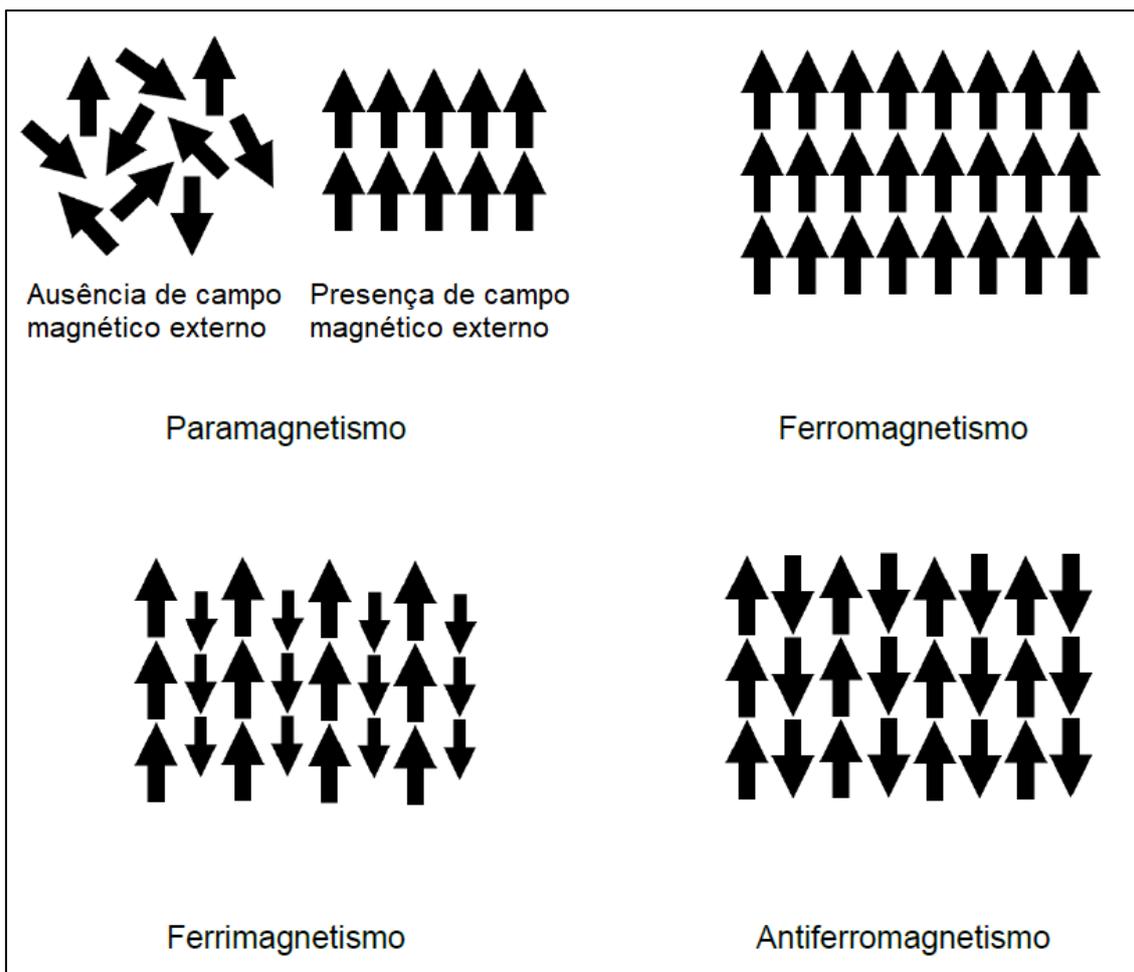


Figura 8. Representação dos alinhamentos dos momentos magnéticos de diferentes tipos de magnetismo. Adaptado de (GRAVITY AND MAGNETICS EXPLORATION, 2020)

#### 3.5.4. Histerese magnética

Duas variáveis importantes em uma análise de comportamento magnético de um material dizem respeito à magnetização ( $M$ ) e ao campo magnético ( $H$ ). A magnetização ( $M$ ) se refere ao somatório vetorial de todas as magnetizações de todos os domínios de um material, sendo que a intensidade de cada vetor está de acordo com a fração volumétrica de cada domínio. Quando há uma aplicação de um campo magnético ( $H$ ), ocorre uma modificação na forma e dimensão dos domínios, em virtude da movimentação de suas paredes (DUNLOP; ÖZDEMIR, 2001).

A histerese magnética pode ser avaliada através das curvas  $M$  versus  $H$ , nas quais as magnetizações irreversíveis de uma amostra são medidas como

resultado da aplicação de ciclos positivos e negativos de campos magnéticos. A Figura 9 apresenta um exemplo de curva de histerese típica de materiais magnéticos, como por exemplo as ferritas. Inicialmente, uma magnetização inicial surge (linha tracejada), à medida que um campo magnético ( $H$ ) é aplicado até atingir um ponto de saturação, no qual os domínios estão todos alinhados e orientados na direção do campo. Após atingir esse ponto, a estrutura se altera de maneira irreversível, e a curva entra em um loop no qual os pontos anteriores não serão mais repetidos na análise.

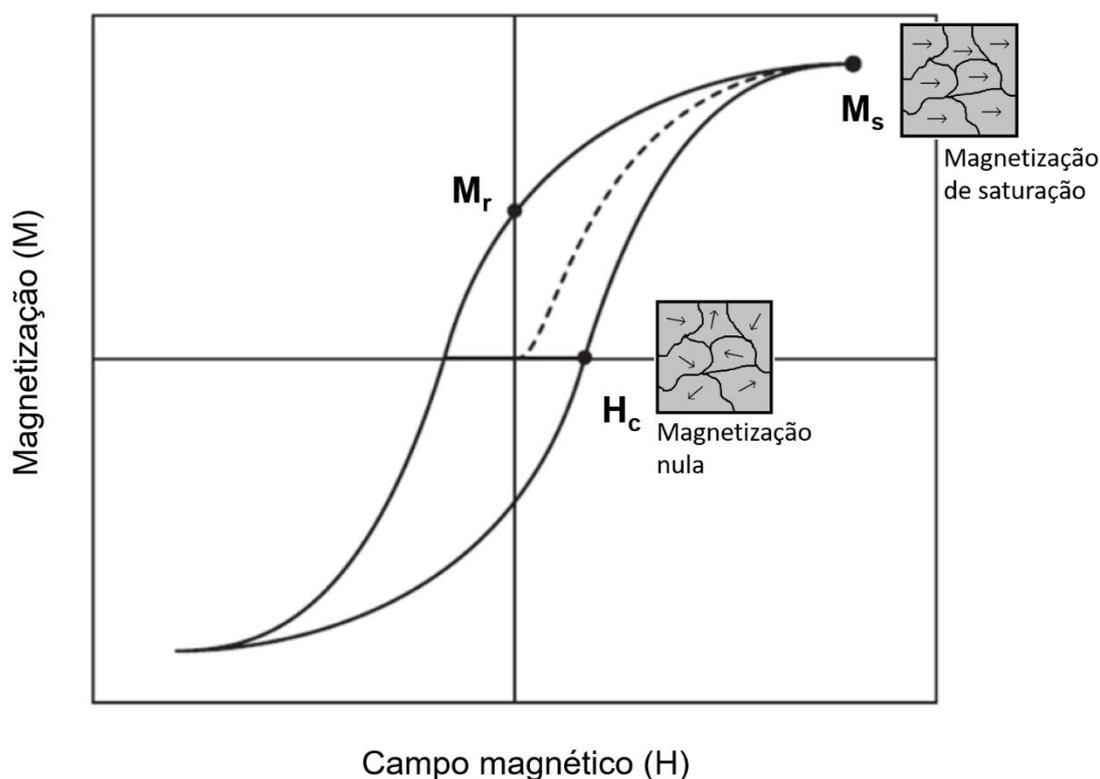


Figura 9. Curva magnetização ( $M$ ) versus campo magnético ( $H$ ) com os parâmetros de coercividade ( $H_c$ ), saturação ( $M_s$ ) e remanência ( $M_r$ ) representando um ciclo de histerese de um material magnético.

A magnetização de saturação ( $M_s$ ), a magnetização remanescente ( $M_r$ ) e o campo coercitivo ( $H_c$ ) são parâmetros importantes de serem extraídos dessa curva, de modo que caracterizam o comportamento magnético de um determinado material. A magnetização de saturação ( $M_s$ ), ou apenas saturação, é o valor máximo que a magnetização ( $M$ ) pode atingir independente do campo aplicado. Esse valor é atingido quando o máximo de momentos magnéticos do

material se alinha com o campo externo. A remanência ( $M_r$ ), ou magnetização remanescente, é a magnetização apresentada pelo material na ausência de um campo externo. Após a curva entrar em um loop, o material não recupera um estado desmagnetizado na ausência de um campo. Quando um campo é retirado, a remanência é o valor correspondente à magnetização restante no material. A intensidade de campo magnético externo necessário para desmagnetizar completamente uma amostra, ou seja, para anular completamente o seu magnetismo líquido, após o mesmo ter sido levado à saturação ( $M_s$ ), se refere à coercividade ou campo coercitivo ( $H_c$ ) (DIEP, 2014).

Os materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, como por exemplo as ferritas de cobalto, podem ser classificados em duas categorias, em virtude de sua dificuldade em se desmagnetizar. O formato das curvas, em especial a área no interior de um ciclo de histerese, exerce um papel de grande importância nessa classificação. Essa área representa a perda de energia magnética para cada unidade volumétrica da amostra para cada ciclo de magnetização-desmagnetização. Em virtude do tamanho dessa área no interior da curva de histerese, os materiais magnéticos podem ser divididos em macios ou duros. Em ciclos de materiais macios, as paredes dos domínios se movem facilmente, ocorrendo perdas de energias relativamente baixas e, por consequência, pequenos ciclos de histerese são gerados. Os materiais possuem, nesse caso, baixas coercividades e perdem facilmente sua magnetização. Por sua vez, em materiais duros, as paredes dos domínios se movem com mais dificuldade, exigindo campos magnéticos mais intensos (coercividades altas) para a completa desmagnetização da amostra e, com isso, ciclos de histerese maiores. Para esse último caso, a magnetização é dita como permanente (CALLISTER; RETHWISCH, 2011). Em geral, com magnetismo duro ou mole, com intensidades forte ou fraca, a maior parte das ferritas apresentam magnetismo de fácil inversão. No caso da magnetita de ocorrência natural, trata-se de uma ferrita dura fraca, por exemplo.

### **3.6. Aplicações das ferritas**

Grande parte da pesquisa relacionada à ferrita ocorreu após a década de 1950, graças a uma expansão da tecnologia em diferentes campos. Ferritas são

consideradas melhores materiais magnéticos em comparação a metais puros devido à sua alta resistividade (VERMA et al., 1999), baixo custo de produção (ZAMPIVA et al., 2018), fácil fabricação e propriedades de magnetização superiores (KAMALI et al., 2016). Mais especificamente, a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) vem se destacando como um material com grande potencial para uma ampla gama de aplicações. Essas aplicações variam desde a área industrial (KAZEMI; GHOBADI; MIRZAIE, 2018), tanto em campos tradicionais como em novas tecnologias, até o emprego na área médica (SRINIVASAN et al., 2018). As ferritas de cobalto são amplamente utilizadas em ímãs permanentes (LÓPEZ-ORTEGA et al., 2015), meios de gravação (SHU; QIAO, 2009), transformadores (SRINIVASAMURTHY et al., 2018), indutores (GENG et al., 2019), conversão de energia (ALSHEHRI et al., 2018), fluidos magnéticos (SOLER et al., 2007), dispositivos de supressão de interferências (ISMAIL et al., 2018), entre tantos outros.

Dividindo pelas áreas mencionadas anteriormente, as aplicações no campo industrial podem ser na utilização em sensores magnéticos, os quais são usados para controle de temperatura, como materiais absorventes de micro-ondas, ímãs permanentes, componentes eletrônicos, em dispositivos de armazenamento de gravação de alta densidade, mídias de gravação magnética, filtros de rotação, catalisadores, sensores químicos, entre outros (ISMAIL et al., 2018; KAZEMI; GHOBADI; MIRZAIE, 2018). Na área médica, as ferritas de cobalto possuem grande potencial de uso como intensificadoras de contraste em imagens de ressonância magnética, possibilitando a observação de células cancerígenas metastáticas. Além disso, podem ser utilizadas como biossensores, em entrega localizada de medicamentos, em tratamentos de hipertermia e em reparação de tecidos (SRINIVASAN et al., 2018).

Novas pesquisas apontam grande destaque das ferritas de cobalto como material de anodo em baterias de íon-lítio, substituindo a grafita. Em termos de capacidade específica, a ferrita de cobalto apresenta um aumento em até três vezes em relação ao material utilizado atualmente, algo muito interessante em tempos em que o uso de baterias de alta capacidade se torna cada vez mais necessário e indispensável (DUN et al., 2019).

### 3.7. Estado da arte

Com o crescimento das pesquisas relacionadas a técnicas mais avançadas de síntese e, ao mesmo tempo, um considerável avanço nas técnicas de caracterização de propriedades para as mais diversas aplicações, os estudos na área de ferritas ganharam um significativo impulso. Dentre as variáveis estudadas, pode-se destacar os diferentes processamentos, as técnicas de obtenção, as variações de estequiometria, as utilizações de aditivos, entre outros, que compreendem os principais parâmetros avaliados em pós e pastilhas de várias ferritas de espinélio (ABRAIME et al., 2020; DUN et al., 2019; KHAN et al., 2015; POURGOLMOHAMMAD; MASOUDPANAH; ABOUTALEBI, 2017; PRABHAKARAN; HEMALATHA, 2016; VENTURINI et al., 2018; ZAMPIVA et al., 2021).

A síntese de materiais magnéticos, em especial de ferritas cobalto, desperta interesse há muito tempo. Pesquisas apontam que as condições de preparo, de processamento e os métodos de obtenção desses materiais têm uma contribuição direta na determinação de suas propriedades físicas, estruturais, morfológicas e magnéticas (FERNANDES DE MEDEIROS; LOPES-MORIYAMA; DE SOUZA, 2017; GYERGYEK et al., 2010; KHANDEKAR et al., 2011). Os pós e pastilhas de ferritas de cobalto, em geral sintetizadas por sol-gel, costumam ser obtidos através do método convencional de queima em ar atmosférico, envolvendo longos tratamentos a altas temperaturas (KUMAR; KAMZIN; JANANI, 2016; RANJITH KUMAR et al., 2013; VENTURINI et al., 2019a; ZHANG et al., 2018).

Os estudos das propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtidas por sol-gel e sintetizadas pela técnica convencional têm sido relatados por diversos pesquisadores. ZHANG et al. (2018) estudaram as propriedades estruturais, magnéticas e dielétricas de pastilhas de ferritas de cobalto. As pastilhas foram obtidas via sol-gel e sinterizadas pelo método convencional a 900, 1100, 1200 e 1300°C e queimadas por 2 horas, todas oriundas de pós tratados a 650°C e por 2 horas. As propriedades magnéticas observadas mostraram forte dependência da densificação e do tamanho do grão das amostras. A maior saturação magnética encontrada foi de 87,32 emu.g<sup>-1</sup> para a amostra sinterizada na temperatura mais alta (1300°C). O maior valor de

coercividade atingiu 1386,33 Oe para a amostra sinterizada na menor temperatura, de 900°C. Imagens obtidas por MEV mostraram que os tamanhos médios de grãos aumentaram com a elevação da temperatura de sinterização, o que ocorreu também com a densidade das pastilhas.

Tendências similares foram encontradas por YADAV et al. (2017) em uma pesquisa que avaliou o impacto do tamanho de grão e das mudanças estruturais nas propriedades magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . No trabalho desses pesquisadores, as nanopartículas foram sintetizadas usando o método de autocombustão sol-gel, utilizando uma solução com mel. As amostras foram tratadas termicamente em temperaturas de 500, 700, 900 e 1100°C por 2 horas. Os resultados dos parâmetros magnéticos mostraram um aumento da saturação ( $74,4 \text{ emu.g}^{-1}$ ) para a temperatura de tratamento mais alta (1100°C). Uma alta coercividade de 1347,3 Oe foi medida para a temperatura mais baixa (500°C). As propriedades magnéticas das nanopartículas de ferrita de cobalto mostraram uma significativa evolução com o ajuste dos tamanhos de grão por meio da temperatura de tratamento.

MUND e AHUJA (2017) estudaram o efeito da dopagem de Mg em ferritas de cobalto ( $\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , onde  $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  e  $1,0$ ) preparadas via sol-gel. Os pós foram tratados a 1000°C por 6 horas em forno convencional. Os resultados de magnetização mostraram que um aumento na concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  reduz a magnetização de saturação e a coercividade. Além disso, a substituição do magnésio na ferrita de cobalto alterou as propriedades magnéticas e transformou a ferrita de cobalto de material magnético duro em um material magnético macio. As amostras com  $x = 0,0$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) apresentaram valores de  $77,94 \text{ emu.g}^{-1}$  e 680,20 Oe para a saturação e a coercividade, respectivamente, os quais diminuíram com o aumento da concentração do dopante.

O uso de sacarose como aditivo, em associação ao uso de ácido cítrico como combustível, foi estudado por ERHARDT et al. (2020). Diferentes concentrações de sacarose foram utilizadas (de 0 a  $292 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) em pós de ferritas de cobalto, obtidos via síntese por sol-gel e tratados a 450°C por 6 horas. Os experimentos indicaram que o aumento na presença de sacarose causou um aumento no tamanho médio das partículas. As propriedades magnéticas também foram influenciadas pela presença do aditivo. As curvas de histerese

mostram coercividades entre 1250 Oe, para pós obtidos sem a adição de sacarose, e de 1616 Oe, com 292 mmol.L<sup>-1</sup> de sacarose. A magnetização aumentou com o aumento da sacarose, como pode ser visto com os dados da saturação, a qual partiu de 55,75 emu.g<sup>-1</sup> (amostras com ácido cítrico apenas) para 69,90 emu.g<sup>-1</sup> (ácido cítrico com 292 mmol.L<sup>-1</sup> de sacarose).

A dureza mecânica é uma propriedade que não foi muito estudada, até o momento, devido ao caráter inovador das ferritas de cobalto conformadas no formato de peças cerâmicas ou de pastilhas. No entanto, pode-se destacar duas pesquisas que investigaram o comportamento de dureza desse material. A primeira, realizada por SINGH YADAV et al. (2018), avaliou pastilhas de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0$  e  $0.5$ ) obtidas por dois métodos de síntese (sol-gel e moagem de bolas) e sinterizadas por prensagem a quente a uma temperatura de 925°C por 10 minutos sob vácuo. Um valor de dureza de 378 HV foi encontrado para a pastilha obtida por sol-gel e com concentração nula de Zn, e foi observado que a dureza de pastilhas sinterizadas por prensagem a quente foi influenciada pelo tamanho de grão e pela densidade das amostras. Na segunda pesquisa, de VENTURINI et al. (2019a), avaliaram a dureza mecânica de ferritas de cobalto. Pós tratados a 850°C, durante 6 horas, foram compactados em pastilhas, que, por sua vez, foram sinterizadas a 1150 e 1200°C também por 6 horas. O objetivo do trabalho foi investigar a influência da composição de solvente na síntese por sol-gel desse material e avaliar as propriedades magnéticas. Com relação às amostras com 100% de água como solvente, baixos valores de coercividade foram obtidos, como 218,2 Oe e 189,1 Oe, para as pastilhas sinterizadas a 1150 e 1200°C. Em contrapartida, valores altos de saturação (77,52 emu.g<sup>-1</sup> para 1150°C e 80,03 para 1200°C) foram observados. A dureza mecânica encontrada para as pastilhas sinterizadas a 1150°C foi de 113 HV e, para a pastilha obtida a 1200°C, foi de 170 HV (ambas com 100% de água como solvente). Um valor superior de dureza de 190 HV foi encontrado para uma pastilha obtida usando uma mistura de 50% de água e 50% de isopropanol na síntese por sol-gel. Para todos os casos observados nesse trabalho, a dureza aumentou com o aumento da temperatura de sinterização das pastilhas.

Como é possível notar, em razão do que foi descrito anteriormente, diversos autores (ABRAIME et al., 2018; MAMMO et al., 2017; VELHO-PEREIRA

et al., 2015) adotam processos de queima a altas temperaturas e com longos tempos de tratamento. Outros autores (ERHARDT et al., 2020; GABAL et al., 2017b; SATHEESHKUMAR et al., 2019; YADAV et al., 2017) utilizaram recursos como a adição de combustíveis para alteração da morfologia das partículas, de modo a obter melhores resultados. Por outro lado, esses estudos demonstram certo desconhecimento do comportamento das ferritas de cobalto quanto aos parâmetros de síntese e sinterização em função das propriedades finais desses materiais. Acrescenta-se ainda que muitos autores (SHARMA et al., 2017; TAHAR et al., 2008; WU et al., 2016) focaram na dopagem dos materiais, ou em utilizar diferentes aditivos, porém, notou-se que os parâmetros que mais afetam as propriedades das ferritas de cobalto são os parâmetros de síntese e de sinterização.

#### 4. METODOLOGIA

A Figura 10 apresenta um fluxograma representativo da metodologia utilizada nesse trabalho.

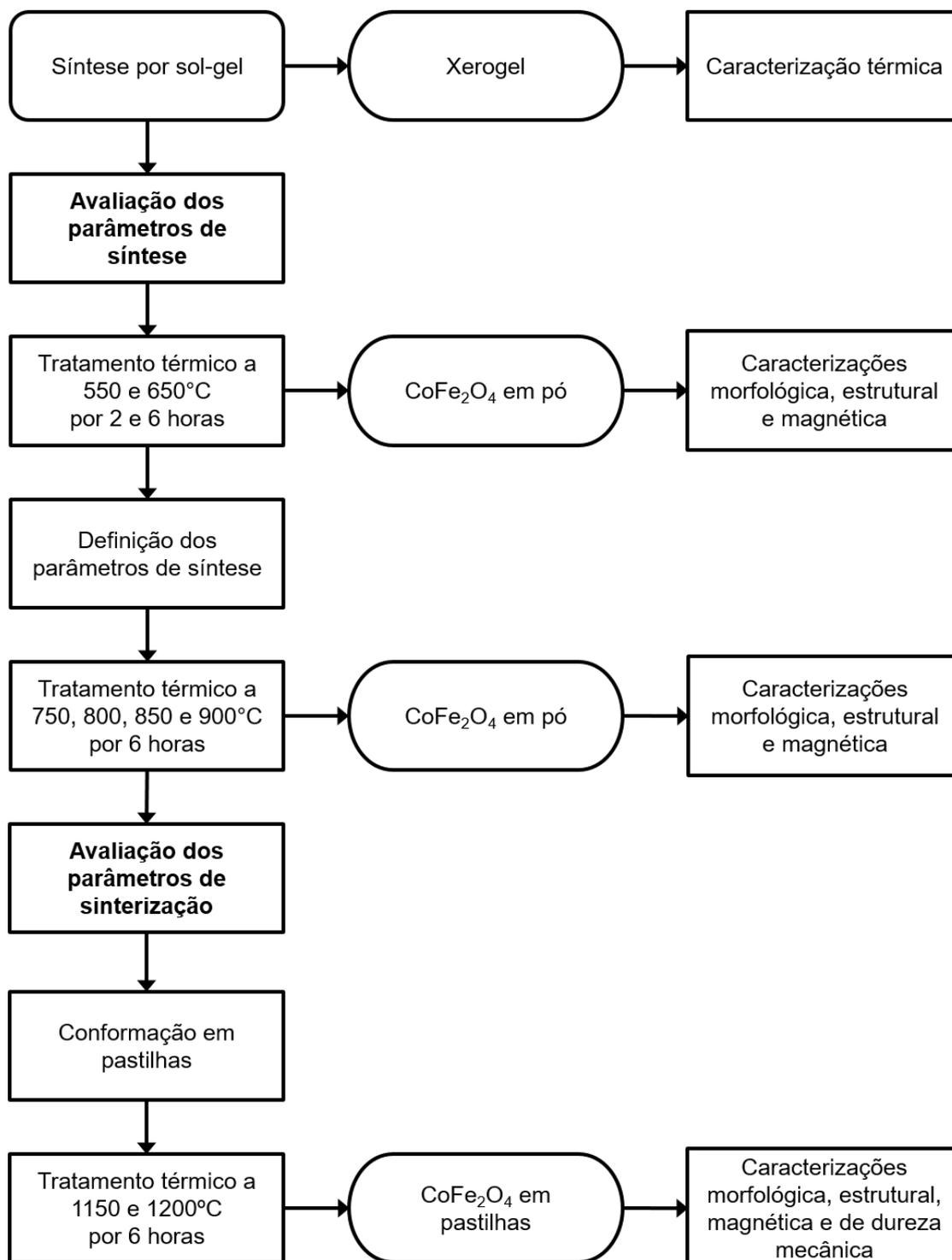


Figura 10. Fluxograma da metodologia empregada nesse trabalho para as etapas de síntese, sinterização e caracterização dos materiais produzidos.

## 4.1. Materiais

A ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) foi sintetizada usando uma mistura de nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Synth, 98%) e nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica, 98%) como precursores de cátions, e ácido cítrico anidro ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Êxodo Científica, 99,5%) como agente complexante e combustível. A água utilizada para diluição foi previamente deionizada.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Obtenção dos xerogéis

Os materiais descritos na subseção anterior foram misturados em quantidades de 0,8733 g (3 mmol) de nitrato de cobalto hexahidratado, 2,4240 g (6 mmol) de nitrato de ferro nonahidratado e 1,7217g (9 mmol) de ácido cítrico anidro, considerando uma razão de 1:2:3, respectivamente. Essa mistura foi dissolvida em 20 mL de água ultra-pura de tipo I, para a produção de 10 mmol de produto. A razão utilizada foi baseada em (JUNIOR, 2015, 2018), que foram trabalhos desenvolvidos anteriormente no laboratório.



Figura 11. Síntese de ferrita de cobalto pela método sol-gel. Na foto, os precursores em banho maria a 85°C sob agitação magnética.

A solução foi aquecida em banho-maria a 85°C, sob agitação magnética, até obtenção de um gel de cor vermelha (tempo aproximado de uma hora), conforme mostra a foto da Figura 11. As fotos da Figura 12 ilustram as etapas seguintes. O gel foi transferido imediatamente para um forno apropriado e com saída para gases (forno da marca Sanchis), a 110°C por 24 horas, com o objetivo de secagem da água restante na solução. O xerogel, de cor marrom, foi levemente fragmentado de forma a ser totalmente transferido para um cadinho de alumina de 25 mL e posteriormente ser submetido ao tratamento térmico.



Figura 12. Síntese de ferrita de cobalto pelo método sol-gel. Nas fotos, como ficam os aspectos do produto antes da secagem (à esquerda) e após a secagem (à direita), a 110°C por 24 horas.

#### 4.2.2. Obtenção dos pós de ferrita de cobalto

Os xerogéis foram preparados em duas etapas distintas. Primeiramente, foram submetidos a duas temperaturas de tratamento térmico (550 e 650°C) e a dois tempos de queima (2 e 6 horas), de modo a se avaliar os efeitos dos parâmetros de síntese sobre as propriedades dos pós. Após este estudo preliminar, foram definidas as condições mais adequadas para a obtenção dos pós, que seriam conformados posteriormente em pastilhas. Na segunda etapa,

então, foram definidas as temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C, e um tempo de queima único de 6 horas para cada amostra.

Separadamente, cada cadinho foi aquecido, a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, até atingir a temperatura definida. Ao atingir o tempo definido, o forno desliga-se e resfria a temperatura ambiente. No momento em que a temperatura do forno esteja abaixo de 100°C, o forno foi aberto e o material, de cor preta, foi retirado e moído com um gral e pistilo, de forma a deixá-lo pronto para as caracterizações posteriores.

#### 4.2.3. Obtenção das pastilhas cerâmicas de ferrita de cobalto

Os pós foram conformados em pastilhas (com dimensões de 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura) por prensagem uniaxial, usando uma matriz cilíndrica de aço em uma prensa hidráulica (ST Bovenau P10, Brasil) a uma pressão de 100 MPa. A influência dos parâmetros de sinterização sobre as propriedades das pastilhas foi avaliada. As pastilhas produzidas foram queimadas em duas temperaturas diferentes, em 1150 e 1200°C, por um tempo de 6 horas e com uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.4. Caracterizações

##### *4.2.4.1. Análise térmica dos xerogéis (TG/DSC)*

De forma a selecionar as temperaturas de tratamento para a síntese dos pós de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) simultaneamente a análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC). O equipamento utilizado foi SDT Q600, produzido pela TA Instruments. O material foi inserido em cadinho de platina e suspenso em uma balança de platina-ródio. O experimento examinou o comportamento da decomposição térmica dos géis no ar sintético a uma taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.4.2. Difração de raios X (DRX)

Para a investigação da formação da fase cúbica do espinélio nas amostras, a estrutura cristalina da ferrita de cobalto, tanto em formato de pó quanto em pastilha, foi caracterizada pela técnica de difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro Philips (modelo X'Pert MPD). O equipamento conta com um monocromador de grafite e com um ânodo fixo de cobre (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV e 40 mA. As amostras foram analisadas em uma faixa  $2\theta$  de  $10^\circ$ - $75^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ.s^{-1}$ , com radiação Cu-K $\alpha$ . As fases cristalinas resultantes foram identificadas por comparação ao banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e suas quantificações foram definidas através do método do refinamento de Rietveld (RIETVELD, 2014; SAKATA; COOPER, 1979) por meio do software X'pert Highscore Plus® (Philips).

A equação de Debye-Scherrer (Equação 1) foi utilizada para a determinação do limite mínimo do tamanho de cristalito, considerando a reflexão de maior intensidade da ferrita de cobalto, a de geometria 311.

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$\tau$  é o tamanho médio do cristalito;

$K$  é um fator de forma (0,94 para esferas);

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

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

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

#### 4.2.4.3. Isotermas de adsorção de $N_2$

Para a determinação da área superficial específica, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de dessorção.

Os materiais passam 24 horas em uma estufa a 110°C e, posteriormente, 2 horas a 300 °C sob pressão reduzida. Os experimentos foram realizados em um equipamento Nova 1000e (Quantachrome) utilizando nitrogênio como adsorbato à temperatura de -195,8°C. O método BET foi aplicado sobre as isotermas obtidas para o cálculo das áreas superficiais específicas.

#### 4.2.4.4. Espectroscopia Raman

As energias vibracionais dos pós e das pastilhas de ferritas de cobalto foram analisadas através da utilização da técnica de caracterização da espectroscopia Raman. Foi utilizado um espectrômetro Raman modelo Renishaw inVia Spectrometer, equipado com laser incidente de 532 nm. As leituras foram conduzidas à temperatura ambiente controlada e utilizando uma faixa de frequências de 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas dos pós e das pastilhas foram observadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo EVO MA10, da Carl Zeiss. Para obtenção das imagens da amostra em pó de ferrita de cobalto, a mesma foi depositada sobre uma fita de carbono amorfo, previamente anexada a um porta amostras metálico. Por sua vez, a microestrutura das pastilhas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi analisada diretamente na superfície de fratura.

O método de interceptação linear (ASTM E112-13) foi usado para estimar a distribuição do tamanho de grão das micrografias das pastilhas, usando um software de análise de imagem (*ImageJ*).

#### 4.2.4.6. Densidade, porosidade e absorção de água

Os valores de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água das peças sinterizadas foram determinadas pelo método de Arquimedes (ASTM C373-88) a 25°C, usando um equipamento Shimadzu (AX200, Japão) equipado com um dispositivo para medição de massa imersa.

#### 4.2.4.7. Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

As curvas de histerese magnética foram adquiridas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *vibrating sample magnetometer*) MicroSense, modelo EZ9. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em um campo de aplicação entre -20 kOe e 20 kOe, com tempos de leitura (loop de histerese completo) de 40 minutos. As medidas de magnetometria foram realizadas no Laboratório de Magnetismo (LAM), do Instituto de Física da UFRGS.

#### 4.2.4.8. Dureza Mecânica

Foram realizados testes de dureza Vickers nas pastilhas de ferritas de cobalto, utilizando um Buehler Micromet 2000. Dez medições para cada amostra foram obtidas, com uma carga aplicada de 3 N.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões referentes aos xerogéis e aos pós e pastilhas de ferritas de cobalto são apresentados nos itens subsequentes. Os resultados são apresentados em quatro etapas.

A primeira etapa se refere à análise térmica dos xerogéis obtidos através da síntese por sol-gel.

A segunda etapa apresenta um estudo e avaliação do comportamento das propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas em função de várias temperaturas de tratamento e de diferentes tempos de queima para obtenção dos pós de ferrita de cobalto. Tal análise teve como finalidade a correta seleção do tempo de queima a ser utilizado no processo, assim como a confirmação ou não da faixa de temperaturas escolhida para a posterior obtenção das pastilhas cerâmicas.

A terceira parte dos resultados obtidos se trata da caracterização estrutural, morfológica e magnética dos pós de ferrita de cobalto, utilizando-se de uma faixa de temperaturas de tratamento e de um tempo de queima adequados.

A última parte desse capítulo mostra a avaliação das caracterizações estruturais, morfológicas, magnéticas e de dureza mecânica das pastilhas cerâmicas.

### 5.1. Análise térmica dos xerogéis

De forma a selecionar as temperaturas de processamento para a produção dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , foi investigado o comportamento térmico do xerogel desde a temperatura ambiente até  $1300^\circ\text{C}$ . Os dados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise termogravimétrica (TG) são mostrados na Figura 13.

Inicialmente, é observada uma perda de massa de 4% da temperatura ambiente até  $140^\circ\text{C}$ . Esse evento pode ser associado à evaporação da água residual da estrutura do gel e também das esferas de coordenação dos cátions (VENTURINI et al., 2019b). Uma segunda perda de massa, de 20%, ocorre na faixa de temperatura entre  $140$  e  $280^\circ\text{C}$ . Essa perda de massa geralmente está

associada à decomposição de grupos funcionais hidroxila ou carboxila não coordenados do ácido cítrico (NELIS et al., 2005).

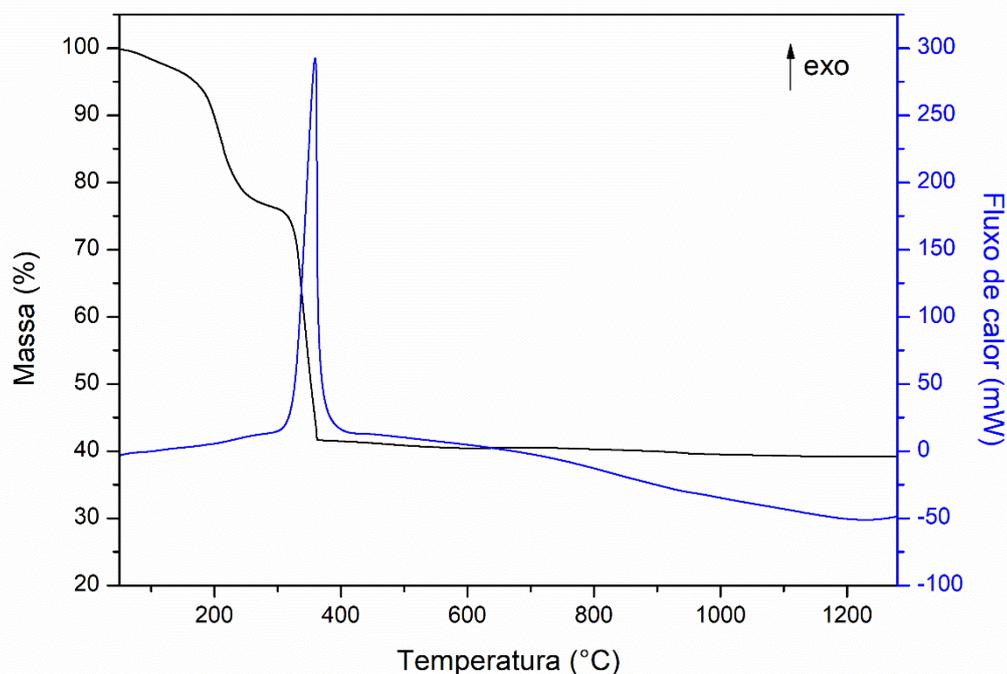


Figura 13. Curvas de TG (linha preta) e DSC (linha azul) de xerogéis de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Em maiores temperaturas, na Figura 13, ocorre um terceiro e mais pronunciado pico de perda de massa (280 - 360°C), acompanhado por um forte pico exotérmico centrado em 360°C, cuja reação corresponde à rápida decomposição da matéria orgânica residual na presença de nitrato. Essa perda de massa de 35% está relacionada à combustão de nitratos com ácido cítrico, resultando em intensa liberação de calor.

A perda total de peso é de aproximadamente 59% para os pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , e apenas uma pequena perda de peso de ~2% pode ser observada acima de 360°C. Um único pico exotérmico ocorreu a 360°C, ao longo do aquecimento do xerogel, confirmando que nenhuma outra reação sucedeu. Acima dessa temperatura, o material apresenta-se como termicamente estável.

Desse modo, em um primeiro momento, foram selecionadas as temperaturas de 550 e 650°C para tratamento e obtenção dos pós de ferrita de cobalto. Na seção a seguir, são mostrados resultados da correlação entre os parâmetros de síntese com as propriedades estruturais, morfológicas e

magnéticas. Essa correlação teve como objetivo uma definição adequada dos parâmetros de síntese, de modo a determinar corretamente tempos de queima e temperaturas de tratamento para obtenção dos pós de ferrita de cobalto.

## **5.2. Estudo e avaliação dos parâmetros de síntese sobre as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas dos pós de ferrita de cobalto**

### 5.2.1. Avaliação da temperatura de tratamento e do tempo de queima

Inicialmente, os pós de ferrita de cobalto, tratados em diferentes temperaturas (550 e 650°C) e tempos de queima (2 e 6 horas), foram submetidos a caracterizações estruturais, morfológicas e magnéticas, de modo a ter conhecimento dos seus comportamentos em diferentes condições de síntese.

#### *5.2.1.1. Análise das fases e da estrutura*

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparados por meio da técnica de sol-gel e tratados termicamente a 550 e 650°C por 2 e 6 horas. Os resultados permitem a análise da estrutura cristalina das amostras em pó. As principais reflexões de todas as amostras foram indexadas ao espinélio de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ICSD 1533163,  $Fd\bar{3}m$ , nº 227). Assim, a síntese da ferrita de cobalto foi alcançada em todas as combinações de temperatura e tempo de queima estudadas.

Uma pequena reflexão, identificada na Figura 14 por um losango, indica a presença de uma fase secundária de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ICSD 15840,  $R\bar{3}c$ , nº 167). Essa presença foi observada em todas as quatro amostras, com quantidades variando de 2,5% (550°C-6H) a 7,8% (650°C-2H) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . As amostras 550°C-2H e 650°C-6H apresentaram a mesma quantidade de segunda fase em suas estruturas, com 3,4% cada.

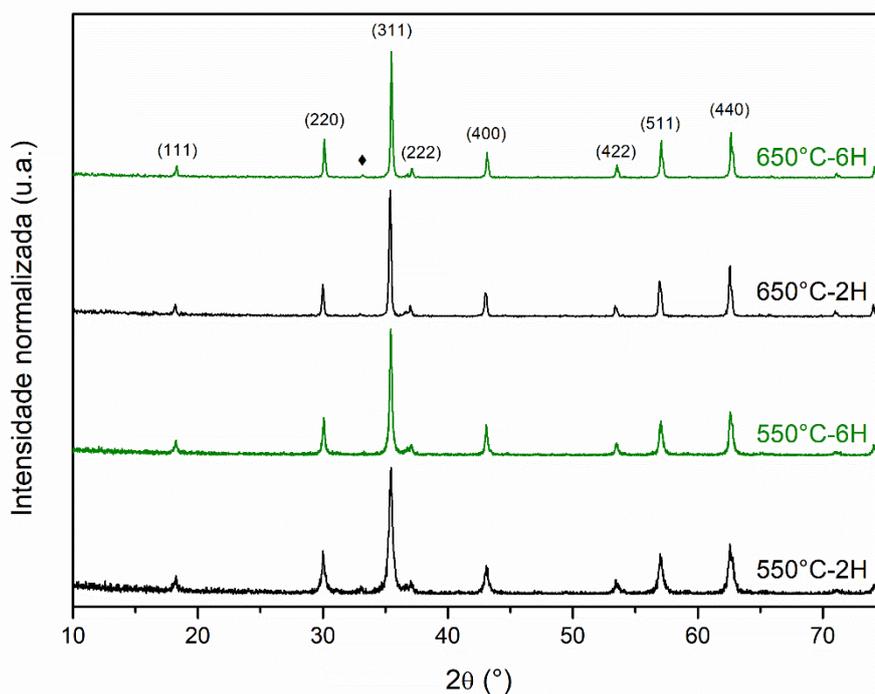


Figura 14. Difratomogramas dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratados termicamente a 550 e 650°C por 2 e 6 horas. As reflexões indexadas estão relacionadas ao espinélio de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . A reflexão identificada com losango está relacionada à presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Um pequeno alargamento na principal reflexão (311) em todas as amostras também pode ser observado, indicando a produção de cristalitos em dimensões nanométricas. Um maior alargamento nas curvas de DRX e, conseqüentemente, um tamanho de cristalito menor, emergiu para as amostras tratadas na temperatura mais baixa (550°C). A análise dos tamanhos dos cristalitos usando a equação de Scherrer confirma tal fenômeno.

A Tabela 2 mostra os valores dos tamanhos de cristalito calculados dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Amostras tratadas em temperaturas mais baixas e tempos mínimos de queima apresentam os menores tamanhos. Um acréscimo no tempo de queima e, mais importante, na temperatura de tratamento levam a um aumento no tamanho do cristalito. Os valores obtidos para as amostras de 550°C são consideravelmente menores quando comparados com as amostras tratadas a 650°C, o que é esperado do alargamento menos pronunciado de seus difratogramas observados na Figura 14.

Tabela 2. Tamanhos de cristalitos, calculados através da aplicação da equação de Scherrer aos difratogramas de raios X, e áreas superficiais, obtidas por BET, dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Tamanho de cristalito (nm)	Área superficial ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
550	2	18,2	18,8
	6	20,4	13,4
650	2	54,7	4,3
	6	67,6	5,6

A dependência da área de superfície, obtida por BET (Brunauer-Emmett-Teller), dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com a temperatura de tratamento e tempo de queima foi analisada. Os resultados da aplicação do método BET às isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  são mostrados na Tabela 2. As áreas superficiais diminuem com o aumento da temperatura de tratamento para os dois tempos de queima estudados. Os resultados corroboram os dados obtidos através da análise dos difratogramas de raios X, com tamanhos de cristalitos menores, resultando em áreas de superfície maiores.

A diminuição da área de superfície é bastante pronunciada quando a temperatura aumenta de  $550^\circ\text{C}$  a  $650^\circ\text{C}$  para os dois tempos de queima analisados. Uma redução de 58% na área de superfície de BET foi observada para as amostras queimadas por 6 horas. Essa redução foi ainda mais intensa para as amostras obtidas em 2 horas (77%).

### 5.2.1.2. Modos vibracionais por espectroscopia Raman

A Figura 15 apresenta os espectros Raman das partículas produzidas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , registradas em temperatura ambiente na faixa de  $100$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ . A análise da teoria de grupos prevê cinco modos Raman ativos:  $A_{1g}$  ( $\sim 610 - 750\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $\sim 270 - 350\text{ cm}^{-1}$ ) e  $3T_{2g}$  ( $\sim 539 - 565$ ,  $\sim 449 - 500$  e  $\sim 200 - 250\text{ cm}^{-1}$ ) relacionados ao movimento dos íons O e íons sítio-A e sítio-B na estrutura do espinélio (KHARAT et al., 2018). O modo  $A_{1g}$  está associado ao alongamento simétrico dos átomos de oxigênio em relação aos íons Fe e Co. O

modo  $T_{2g}$  é devido ao alongamento assimétrico do ânion oxigênio em relação aos cátions tetraédricos e octaédricos. O modo  $E_g$  está associado à flexão simétrica de  $Fe(Co)-O$  (BARTŮNĚK et al., 2018; KHARAT et al., 2018).

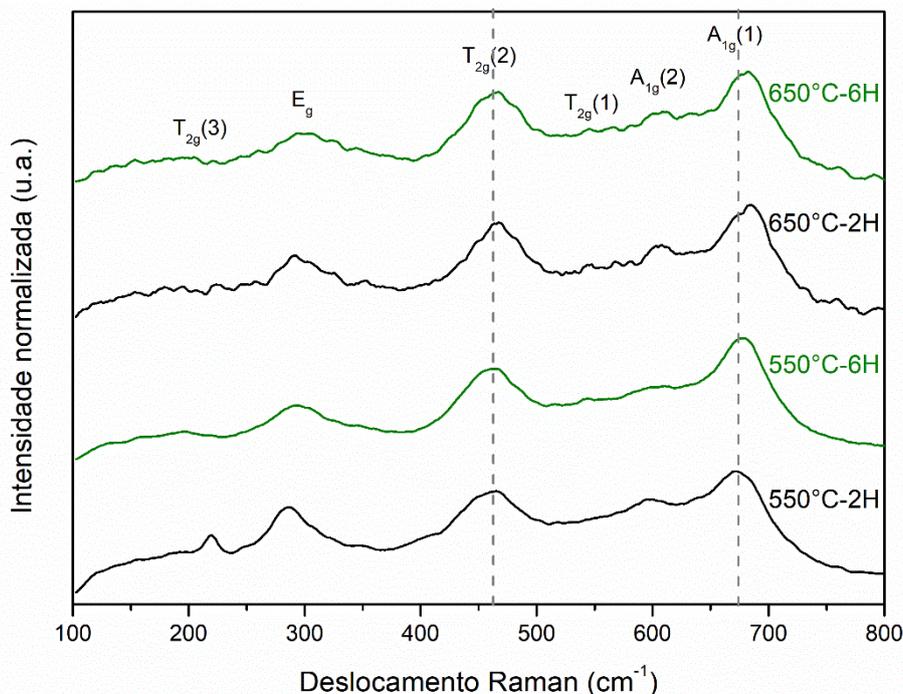


Figura 15. Espectroscopia Raman dos pós de  $CoFe_2O_4$  tratados termicamente a 550 e 650°C por 2 e 6 horas.

Vários autores destacaram o uso da espectroscopia Raman para sondar o grau de inversão das ferritas de espinélio (CHANDRAMOHAN et al., 2011; SICKAFUS; WILLS; GRIMES, 2004; VENTURINI et al., 2019b; ZAMPIVA et al., 2018, 2021). O modo Raman  $T_{2g}(2)$  praticamente não sofreu alterações entre amostras, deslocando-se de  $466\text{ cm}^{-1}$  (550°C-2H e 550°C-6H) para  $467\text{ cm}^{-1}$  (650°C-2H e 650°C-6H). Nessa banda, uma mudança muito pequena ocorreu entre amostras submetidas a diferentes temperaturas. Quando analisadas de acordo com as mudanças de tempo de queima, não houve alteração.

A banda  $A_{1g}(1)$  alterou de  $673\text{ cm}^{-1}$  (550°C) para  $679\text{ cm}^{-1}$  (650°C), para amostras queimadas por 2 horas, e de  $686\text{ cm}^{-1}$  (550°C) para  $681\text{ cm}^{-1}$  (650°C), por 6 horas. Essa mudança está associada com o crescimento do tamanho de partícula e redistribuição de cátions entre os sítios A e B na estrutura do espinélio de  $CoFe_2O_4$  (YADAV et al., 2017). Os deslocamentos das bandas  $T_{2g}(2)$  e  $A_{1g}(1)$

indicam que a variação da temperatura teve uma influência mais decisiva no tamanho e na distribuição catiônica do que o tempo de queima. Esse mesmo efeito foi observado para o tamanho do cristalito (Tabela 2), conforme mencionado anteriormente.

### 5.2.1.3. Morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura das amostras em pó (Figura 16). Uma tendência em relação ao tamanho e formato das partículas para amostras queimadas em tempos diferentes (2 e 6 horas) pode ser vista ao analisarmos a mesma temperatura de tratamento.

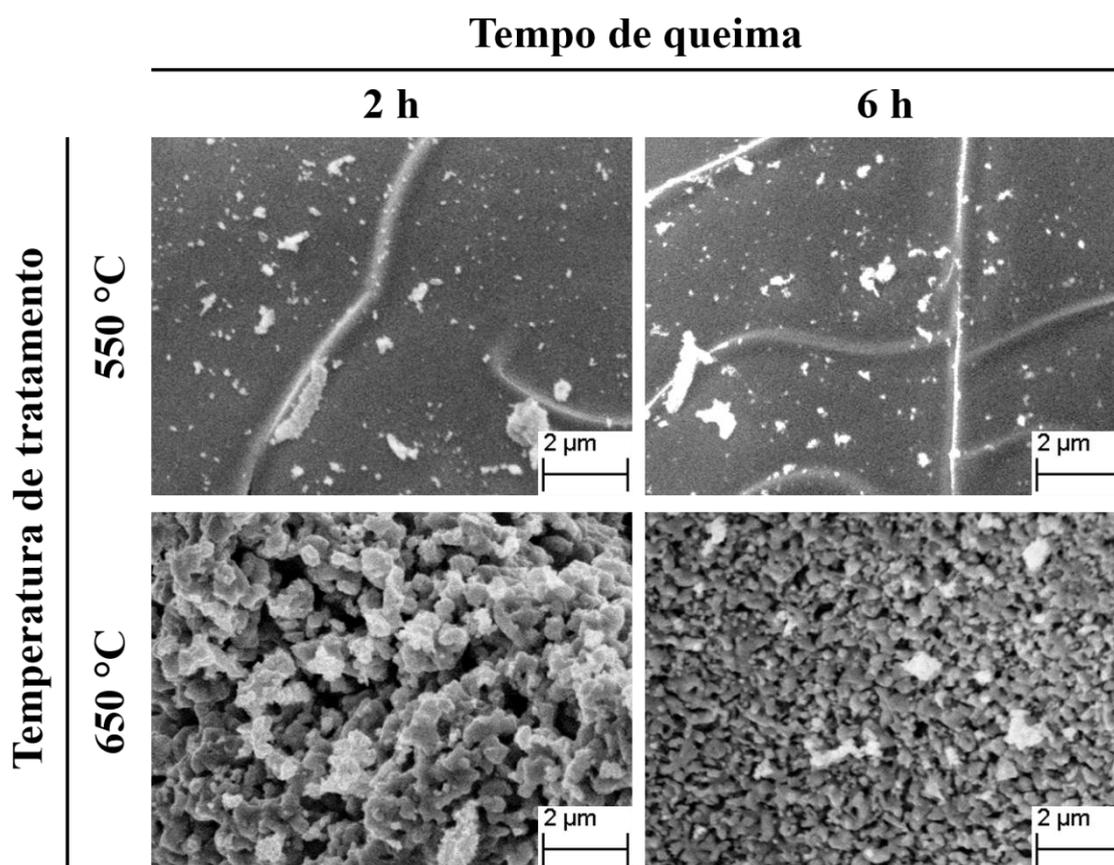


Figura 16. Imagens obtidas por MEV dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparados em diferentes temperaturas e tempos de tratamento de queima.

De um modo geral, como as amostras tratadas a  $550^\circ\text{C}$  têm um tamanho de partícula muito menor do que as outras, as imagens obtidas por MEV não têm

resolução suficiente para mostrar cada partícula separadamente. As imagens analisadas mostram uma maior agregação de nanopartículas. Há uma dependência dessa aglomeração, bem como do tamanho das partículas, com as suas propriedades magnéticas (HAN et al., 2015).

É possível observar um aspecto de aglomeração de partículas, em locais com formatos de linhas mais claras, nas imagens de MEV dos pós tratados a 550°C. É possível que se trate de resíduos de materiais carbonosos que ainda não foram queimados nestas amostras tratadas a 550°C. Nas amostras tratadas a 650°C, um completo desprendimento da matéria orgânica para a formação das ferritas de cobalto parece ter ocorrido. Essa morfologia desaparece, então, com o aumento da temperatura. Um aumento no tamanho das partículas com o aumento de temperatura também foi observado, como era de se esperar.

Comparando com a análise térmica feita nos xerogéis (Figura 13), há uma perda de massa muito pequena, porém notável, acontecendo após a temperatura de combustão de 360°C. Os pós obtidos a 550°C podem ainda apresentar uma maior quantidade de carbono na sua composição, ocasionando, assim, essa diferença na morfologia em relação às amostras obtidas em temperatura superior. Essas alterações superficiais, como essas observadas, além de modificarem a morfologia, podem afetar outras propriedades, como, por exemplo, as propriedades magnéticas (KAMRAN; ANIS-UR-REHMAN, 2020; KOLEKAR et al., 2014).

A 650°C, há uma tendência de formação de um formato esférico. As partículas são maiores do que as tratadas na temperatura de 550°C. Não há mudança significativa na morfologia com o aumento do tempo de queima. Como mostrado na literatura (VENTURINI et al., 2019a), a morfologia das partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é fortemente influenciada pelas condições de síntese, apresentando formas esféricas e angulares dependendo do meio reacional e das condições de tratamento.

#### *5.2.1.4. Comportamento magnético*

A resposta magnética das amostras produzidas é necessária para diversas aplicações comerciais e industriais. As Figuras 17 e 18 mostram as curvas de magnetização obtidas em função do campo coercitivo ( $H_c$ ) à

temperatura ambiente para todos os pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  produzidos. Os valores de coercividade ( $H_c$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ), saturação máxima ( $M_s$ ) e *squareness* ( $M_r/M_s$ ) são relatados para todas as amostras na Tabela 3.

As curvas magnéticas das amostras tratadas termicamente a  $550^\circ\text{C}$  apresentaram os maiores valores de coercividade ( $H_c$ ), de  $1624,25\text{ Oe}$  ( $550^\circ\text{C}$ - $2\text{H}$ ) e  $1543,48\text{ Oe}$  ( $550^\circ\text{C}$ - $6\text{H}$ ). Uma diminuição gradual desses valores foi observada ao aumentarmos a temperatura para  $650^\circ\text{C}$ , atingindo um mínimo de  $902,99\text{ Oe}$  para a amostra de  $650^\circ\text{C}$ - $6\text{H}$ .

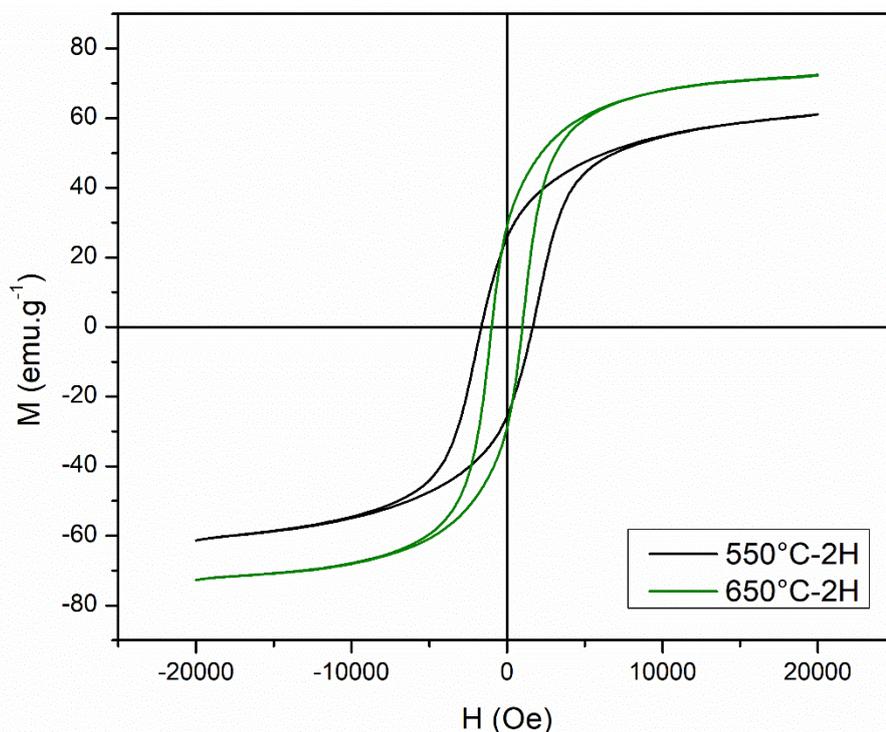


Figura 17. Curvas de histerese dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratados termicamente a  $550$  e  $650^\circ\text{C}$  por 2 horas.

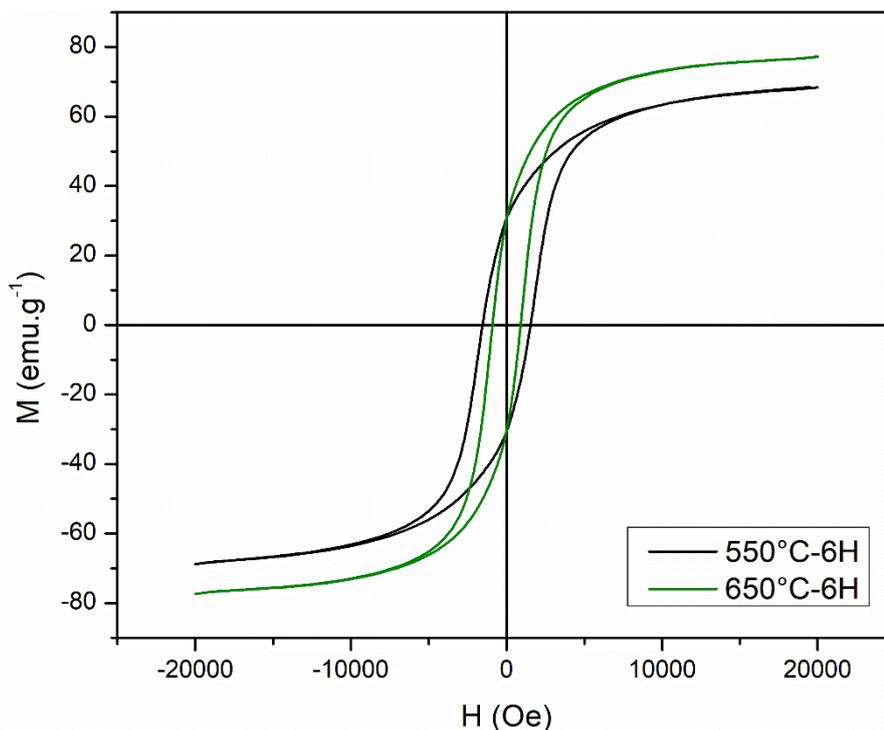


Figura 18. Curvas de histerese dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratados termicamente a 550 e 650°C por 6 horas.

De acordo com a Tabela 3, os valores de  $H_c$  diminuem com o aumento da variável temperatura e com o aumento do tempo de queima. Uma redução notável na coercividade de pelo menos 40% é observada em amostras queimadas a 650°C quando comparadas àquelas tratadas a 550°C. Os valores de  $H_c$  e  $M_s$  são semelhantes aos encontrados na literatura (HOSSAIN et al., 2018) em temperatura ambiente pelo mesmo método sol-gel.

Tabela 3. Parâmetros magnéticos dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparados por diferentes temperaturas de tratamentos e tempos de queima.

Temperatura	Tempo (h)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu.g <sup>-1</sup> )	$M_s$ (emu.g <sup>-1</sup> )	$M_r/M_s$
550°C	2	1654,25	25,75	61,23	0,421
	6	1543,48	30,67	68,75	0,446
650°C	2	980,14	28,73	72,34	0,397
	6	902,99	30,40	77,34	0,393

Nota:  $H_c$  – coercividade;  $M_r$  – remanência;  $M_s$  – saturação;  $M_r/M_s$  – *squareness*.

Em um regime de multidomínio magnético, quanto menor o tamanho da partícula, maior o valor do campo coercitivo necessário para desmagnetizar um material (ROUTRAY; SAHA; BEHERA, 2019). Os tamanhos de cristalito mostrados na Tabela 2 diminuíram com a diminuição da temperatura de tratamento. Assim, os resultados magnéticos provavelmente surgem dessa relação em que as coercividades são maiores em amostras com tamanhos de cristalitos menores.

A magnetização de saturação ( $M_s$ ) dos pós de ferrita de cobalto está aumentando progressivamente de  $61,23 \text{ emu.g}^{-1}$  a  $68,75 \text{ emu.g}^{-1}$  para as amostras  $550^\circ\text{C-2H}$  e  $550^\circ\text{C-6H}$ , respectivamente. Esse aumento também é observado para os pós obtidos a  $650^\circ\text{C-2H}$  ( $72,34 \text{ emu.g}^{-1}$ ) e  $650^\circ\text{C-6H}$  ( $77,34 \text{ emu.g}^{-1}$ ). É possível afirmar que a ordem de spin está aumentando, o que se reflete na diminuição do  $H_c$  (Tabela 3) (PEDDIS et al., 2013). No entanto, as propriedades magnéticas foram profundamente afetadas devido às mudanças microestruturais, especialmente as observadas nas amostras tratadas a  $550^\circ\text{C}$ , conforme visto nas imagens de MEV da Figura 16. As amostras com maiores coercividades estão relacionadas às amostras que apresentaram maiores aglomerações de partículas. O valor  $M_r/M_s$  de aproximadamente 0,4 indica formato aleatório de grãos magnéticos, dominados por anisotropia uniaxial, que é um reflexo dos valores reduzidos de remanência (Tabela 3) (BHOWMIK; VASANTHI; PODDAR, 2013).

### 5.2.2. Definição dos parâmetros de síntese

Nessa primeira etapa foi realizado um estudo do efeito dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas dos pós de ferrita de cobalto. Os pós foram obtidos com sucesso em todas as amostras produzidas, independentemente da temperatura e do tempo estabelecidos. Apesar de não influenciarem os resultados com a mesma intensidade, tanto as variáveis de temperatura de tratamento quanto de tempo de queima afetaram as propriedades finais das amostras estudadas.

Conforme visto nos resultados apresentados até esse momento, as amostras sintetizadas em temperaturas menores apresentaram dimensões

muito inferiores àquelas queimadas em maiores temperaturas. Pós com dimensões muito pequenas, conforme os obtidos para amostras queimadas a 550°C, ocasionam uma prensagem inadequada das pastilhas para queima adicional. Tendo em vista a importância da temperatura de tratamento na síntese dos pós de ferritas de cobalto, e com o intuito de maximizar a compreensão do comportamento desse material, foi selecionada uma faixa de temperatura superior à essa estudada, de 750 a 900°C, para obtenção de novos pós.

Com relação ao tempo de queima, os resultados foram pouco afetados por essa variável. As variações nas propriedades estruturais, morfológicas e, principalmente, magnéticas ocorreram de forma mais expressiva em virtude das mudanças nas temperaturas de tratamento. De forma a facilitar o processo de obtenção e considerando questões técnicas do forno utilizados, optou-se por utilizar um tempo de queima de 6 horas.

Na seção a seguir, portanto, serão apresentados os resultados das caracterizações das propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas dos pós de ferrita de cobalto tratados termicamente a 750, 800, 850 e 900°C e queimados por 6 horas.

### 5.2.3. Obtenção dos pós de ferrita de cobalto após a definição dos parâmetros de síntese

#### 5.2.3.1. Análise das fases e da estrutura

As estruturas cristalinas das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparadas pela técnica sol-gel e tratadas termicamente a 750, 800, 850 e 900°C, por 6 horas, foram analisadas por difração de raios X. Os resultados são mostrados na Figura 19. As principais reflexões estão relacionadas ao espinélio de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , JCPDS 00-001-1121,  $Fd\bar{3}m$ , nº 227), demonstrando que uma síntese efetiva de ferrita de cobalto foi alcançada em todas as temperaturas selecionadas para o tratamento térmico. Cinco reflexões (identificadas na Figura 19 por losangos) indicam a presença de uma fase secundária de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , JCPDS 01-084-0310,  $R\bar{3}c$ , nº 167).

As intensidades das reflexões relacionadas à hematita aumentam com o aumento da temperatura do tratamento até 850°C. Contudo, acima dessa

temperatura, as alturas das reflexões diminuem. Os pós obtidos no tratamento a 850°C apresentaram as maiores reflexões relacionadas à fase hematita. Acima de 850°C, a diminuição da fase secundária também pode surgir da sua solubilização na estrutura da magnetita; esse fenômeno é esperado quando a mistura é submetida a temperaturas mais altas, de acordo com os diagramas de fases Fe-O (WRIEDT, 1991). A segunda fase de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  está presente em 8,3% para os pós tratados a 750°C, 15,6% para 800°C, 35,9% para 850°C e 24,1% para 900°C. Essas quantidades são consideradas elevadas, demonstrando um alto teor de impureza nos pós de ferrita de cobalto obtidos.

Não foram observados alargamentos nas reflexões da Figura 19, o que indica que as amostras tratadas entre 750 e 900°C não possuem tamanhos de cristalitos pequenos, ao contrário do que foi visto nas reflexões das amostras tratadas a 550°C (Figura 14).

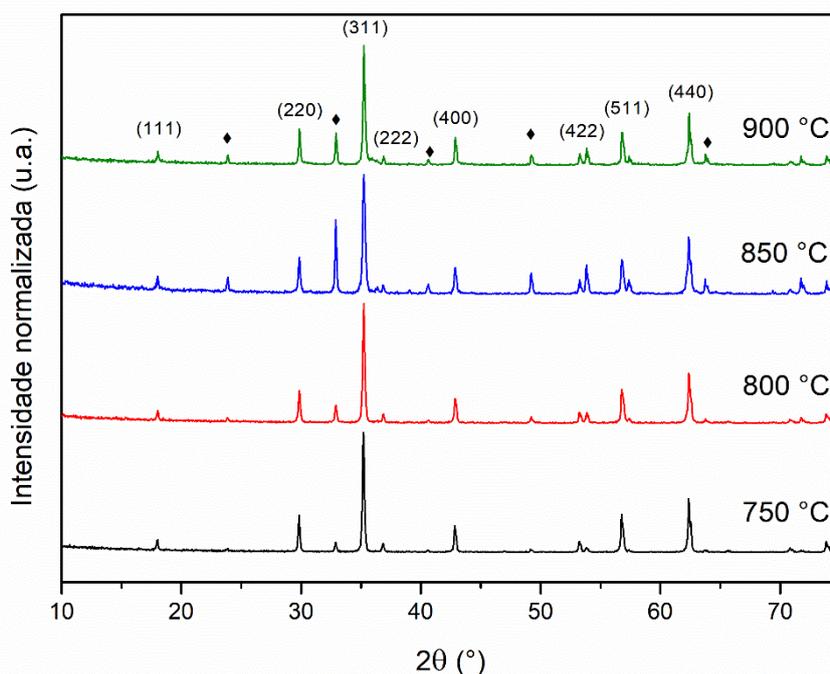


Figura 19. Difratogramas dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratados termicamente a 750, 800, 850 e 900°C. As reflexões indexadas estão relacionadas ao espinélio de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . As reflexões identificadas com losangos estão relacionadas à presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita).

### 5.2.3.2. Modos vibracionais por espectroscopia Raman

A composição da ferrita de cobalto sintetizada foi avaliada por espectroscopia Raman. A Figura 20 mostra os espectros Raman dos pós tratados em diferentes temperaturas. Todos os sinais estão relacionados à ferrita de cobalto, sem outros sinais que poderiam indicar a presença de fases secundárias.

Os cinco modos ativos Raman  $T_{2g}$  ( $196\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_g$  ( $304\text{ cm}^{-1}$ ),  $T_{2g}$  ( $464\text{ cm}^{-1}$ ),  $T_{2g}$  ( $560\text{ cm}^{-1}$ ) e  $A_{1g}$  ( $685\text{ cm}^{-1}$ ) estão identificados nos espectros dos pós preparados. Além disso, é observada uma divisão do modo  $A_{1g}$ , com um sinal secundário em aproximadamente  $613\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura, essa banda pode ser atribuída a vibrações de Co-O em sítios tetraédricos (CHANDRAMOHAN et al., 2011). A presença de íons  $\text{Co}^{2+}$  nessas posições leva a uma redução na simetria da estrutura original do espinélio da ferrita (GRAVES; JOHNSTON; CAMPANIELLO, 1988). Essa divisão, portanto, indica um maior grau de inversão da estrutura do espinélio.

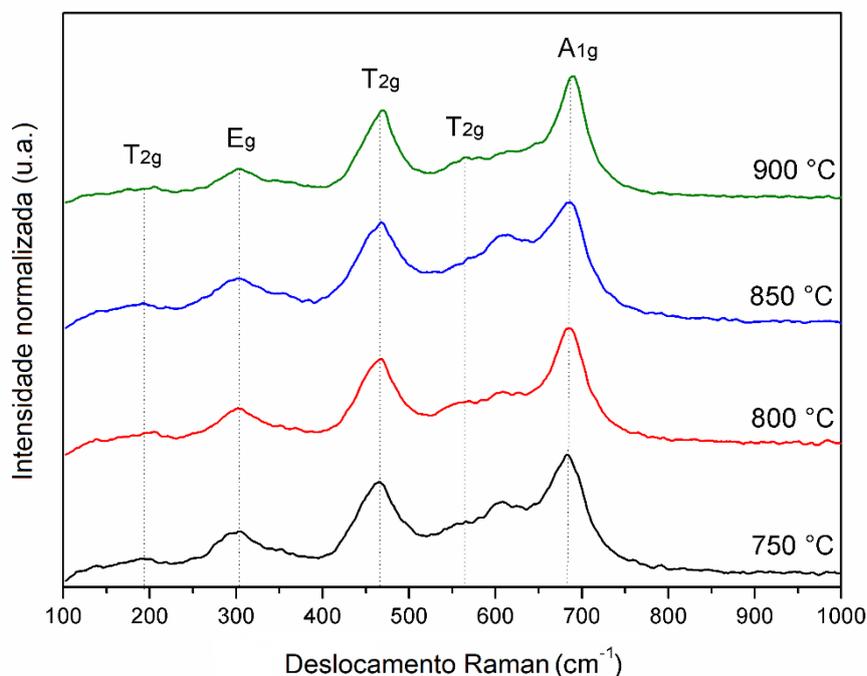


Figura 20. Espectroscopia Raman dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratados termicamente a 750, 800, 850 e 900°C.

Além disso, a temperatura do tratamento também influenciou a posição dos modos. Pode-se observar uma ligeira mudança dos modos Raman para a amostra tratada a 900°C. Conforme relatado por (YADAV et al., 2017), a mudança de modo associada ao aumento de temperatura ocorre devido ao aumento no tamanho das partículas e à redistribuição de cátions entre os sítios tetraédrico e octaédrico.

### 5.2.3.3. *Morfologia das partículas*

Análises da microestrutura dos pós tratados termicamente em diferentes temperaturas também foram realizadas. As micrografias de MEV dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  abaixo mostram a microestrutura esperada da ferrita magnética de cobalto preparada via sol-gel. A amostra tratada a 750°C (Figura 21a) apresentou uma morfologia composta por partículas menores e aglomeradas, quando comparada às imagens das demais amostras. Como visto anteriormente nos resultados do DRX, uma possível segunda fase também aparece nas imagens de MEV.

A imagem da amostra tratada a 800°C (Figura 21b) exibe algumas partículas mais claras espalhadas, ou seja, fases nas quais a condutividade eletrônica pode diferir das outras regiões, indicando, possivelmente, a presença de uma fase secundária. Embora ainda apresente aglomerados, essa imagem mostra que a temperatura de 800°C contribuiu para a modificação da morfologia da amostra. As partículas de ferrita mostram um crescimento acentuado ao longo do aumento da temperatura do tratamento. Essa variação se torna ainda mais evidente nas outras amostras (Figura 21c e d). O aumento da temperatura do tratamento também contribuiu para o aumento da fração de volume da fase secundária, conforme esperado em seus difratogramas (Figura 19).

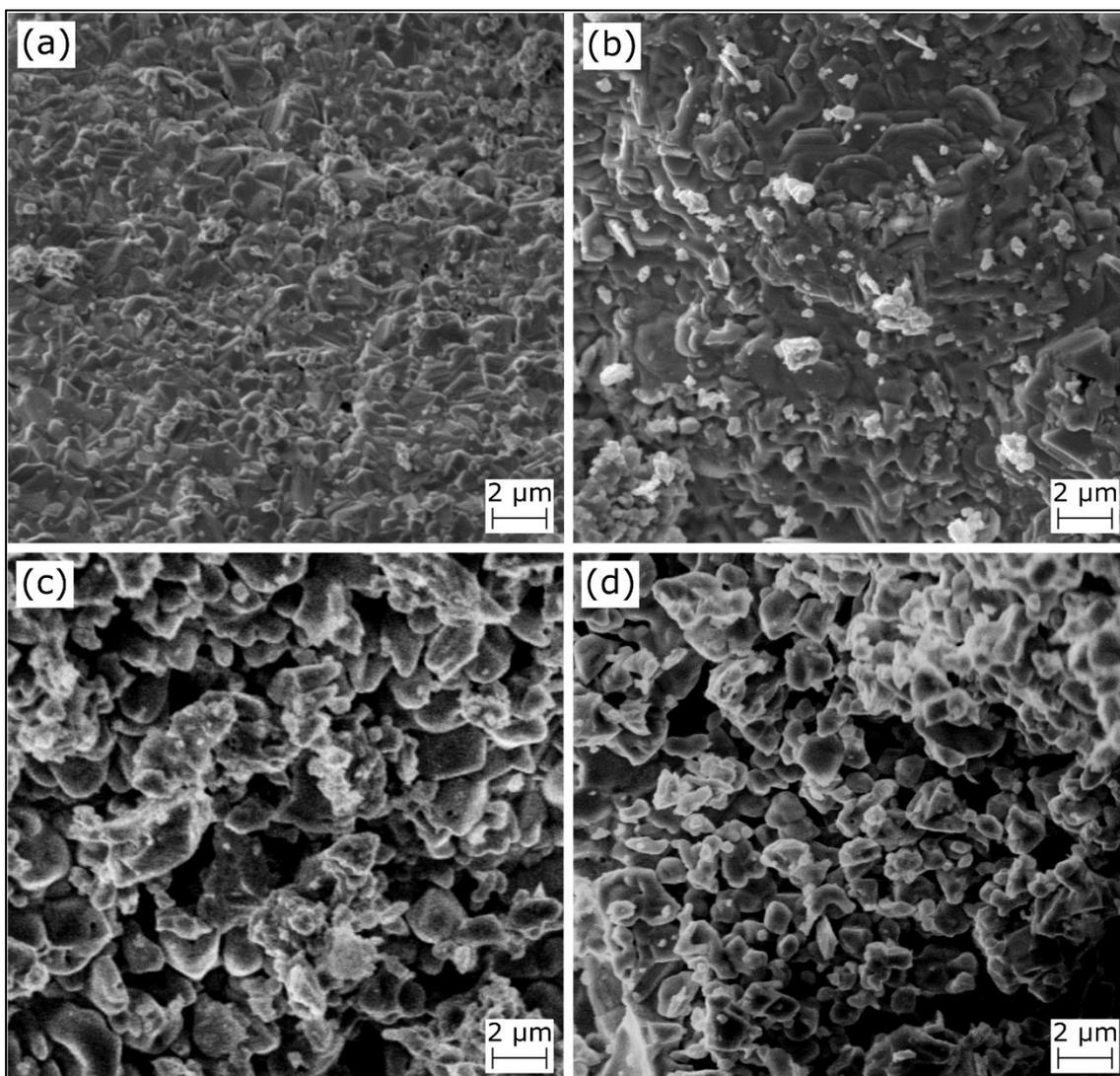


Figura 21. Imagem de MEV dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  tratados termicamente a (a)  $750^\circ\text{C}$ , (b)  $800^\circ\text{C}$ , (c)  $850^\circ\text{C}$  e (d)  $900^\circ\text{C}$  por 6 horas.

#### 5.2.3.4. Comportamento magnético

A influência da temperatura do tratamento nas propriedades magnéticas dos pós foi verificada através da análise VSM. As curvas de histerese das amostras de pó são mostradas na Figura 22. Todas as curvas de histerese exibem um comportamento ferrimagnético clássico, como seria esperado do espinélio de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , embora com diferentes valores de remanência e coercividade. Essa variação mostra que o tratamento térmico dentro da faixa selecionada realmente afetou o magnetismo dos pós.

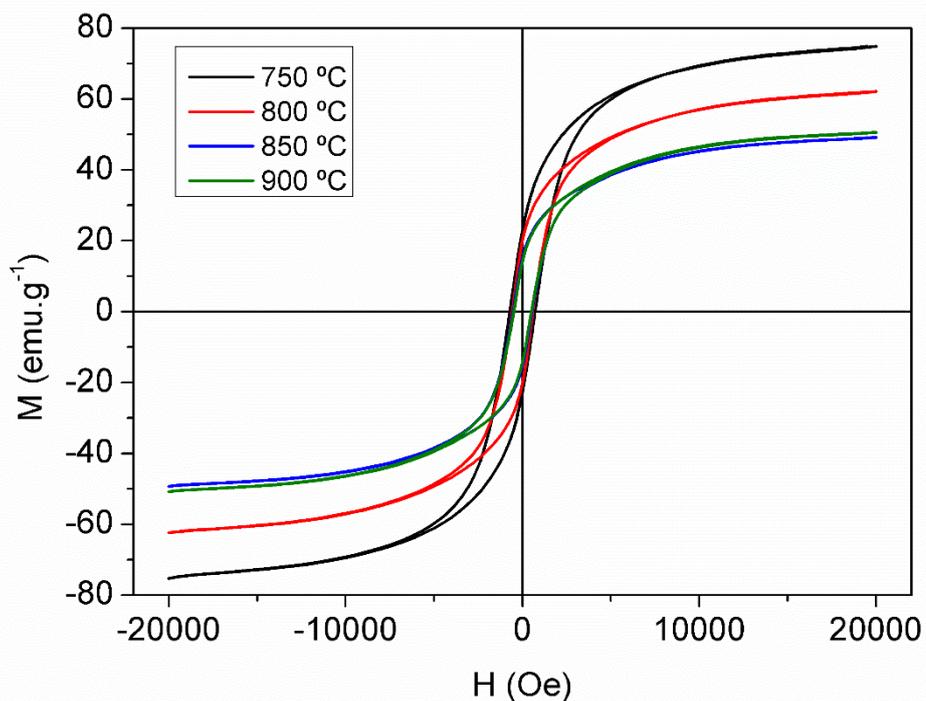


Figura 22. Curvas de histerese dos pós de ferrita de cobalto tratados termicamente a temperaturas variadas.

Os parâmetros magnéticos obtidos a partir das curvas de histerese são mostrados na Tabela 4. Tanto a magnetização remanescente ( $M_r$ ) quanto a saturação ( $M_s$ ) diminuem ao longo dos aumentos na temperatura do tratamento. Esse fator provavelmente está relacionado ao aumento da fração de massa de hematita presente na amostra. Como a magnetização desse material é praticamente insignificante quando comparada à ferrita de cobalto (RAMING et al., 2002), a presença da fase secundária dilui o magnetismo específico exibido pelo material.

O valor máximo de  $M_r$  entre as amostras, que é a condição de o material continuar magnético mesmo na ausência de um campo magnético, pertence aos pós tratados a  $750^\circ\text{C}$  ( $22,68 \text{ emu.g}^{-1}$ ), que também é o material com a menor fração de hematita. Esse parâmetro diminui linearmente ao longo das temperaturas crescentes, atingindo um valor de  $14,20 \text{ emu.g}^{-1}$  para o pó preparado a  $900^\circ\text{C}$ . A mesma tendência de diminuição ocorre para  $M_s$ , como visto na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros magnéticos dos pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  preparados por diferentes tratamentos térmicos.

Temperatura de tratamento (°C)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ (emu.g <sup>-1</sup> )	$M_s$ (emu.g <sup>-1</sup> )	$M_r/M_s$
750	715,0	22,68	75,22	0,302
800	584,2	20,13	62,35	0,323
850	538,5	15,27	49,23	0,310
900	498,1	14,20	50,70	0,280

Nota:  $H_c$  – coercividade;  $M_r$  – remanência;  $M_s$  – saturação;  $M_r/M_s$  – *squareness*.

A coercividade ( $H_c$ ) segue um padrão semelhante de  $M_r$  e  $M_s$ , com valores decrescentes ao longo dos aumentos na temperatura do tratamento. A amostra tratada a 750°C atingiu uma coercividade de 715 Oe, enquanto o valor de 498,1 Oe foi observado para a amostra de 900°C. O aumento no tamanho das partículas - ou seja, uma tendência de afastar-se das partículas de domínio único - acarretaria uma coercividade ligeiramente decrescente (MEHRMOHAMMADI et al., 2011), conforme observado na Tabela 4. O crescimento das partículas observado nas imagens de MEV das amostras (Figura 21) corrobora a diminuição mencionada, uma vez que o tamanho das partículas aumenta com o aumento da temperatura do tratamento.

### 5.3. Estudo e avaliação dos parâmetros de sinterização sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de dureza mecânica das pastilhas de ferrita de cobalto

Os pós previamente caracterizados em função dos parâmetros de síntese - tratados termicamente a 750, 800, 850 e 900°C por 6 horas - foram utilizados como precursores para a produção das pastilhas obtidas em duas temperaturas de queima, 1150 e 1200°C, por 6 horas. Essas condições foram selecionadas com base na literatura que descreve a densificação da cerâmica de ferrita de cobalto (CHANDRA et al., 2017; RANA et al., 2015).

### 5.3.1. Densidade, porosidade e absorção de água

A Tabela 5 mostra os valores de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água das pastilhas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Os resultados da densidade não apresentaram variação significativa. Por exemplo, foi observada uma diferença de apenas  $0,03 \text{ g.cm}^{-3}$  entre as pastilhas tratadas termicamente a  $750^\circ\text{C}$  e queimadas em  $1150$  e  $1200^\circ\text{C}$  ( $5,08$  e  $5,11 \text{ g.cm}^{-3}$ , respectivamente). Essa pequena variação foi observada repetidamente para todas as amostras.

Tabela 5. Valores de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água das pastilhas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  queimadas a  $1150$  e  $1200^\circ\text{C}$ , preparadas a partir de pós obtidos por diferentes temperaturas de tratamento.

Temperatura de queima ( $^\circ\text{C}$ )	Temperatura de tratamento ( $^\circ\text{C}$ )	Densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
<b>1150</b>	750	$5,08 \pm 0,52$	$7,65 \pm 0,22$	$1,65 \pm 0,21$
	800	$5,10 \pm 0,10$	$7,77 \pm 0,25$	$1,65 \pm 0,02$
	850	$5,04 \pm 0,47$	$7,48 \pm 0,10$	$1,61 \pm 0,13$
	900	$5,10 \pm 0,54$	$7,92 \pm 0,30$	$1,70 \pm 0,22$
<b>1200</b>	750	$5,11 \pm 0,29$	$7,92 \pm 0,22$	$1,69 \pm 0,13$
	800	$5,12 \pm 0,16$	$8,04 \pm 0,34$	$1,71 \pm 0,13$
	850	$5,09 \pm 0,01$	$7,78 \pm 0,21$	$1,66 \pm 0,05$
	900	$5,11 \pm 0,14$	$7,94 \pm 0,21$	$1,69 \pm 0,10$

A menor densidade aparente média calculada foi de  $5,04 \text{ g.cm}^{-3}$  (para pastilhas obtidas por pós tratados a  $850^\circ\text{C}$  e posteriormente queimadas a  $1150^\circ\text{C}$ ) e a maior foi de  $5,12 \text{ g.cm}^{-3}$  (temperatura de tratamento de  $800^\circ\text{C}$  e queimadas a  $1200^\circ\text{C}$ ). No entanto, os desvios padrão não indicam uma variação significativa entre as amostras.

Comparado com a densidade teórica de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $5,31 \text{ g.cm}^{-3}$ ), observou-se que as densidades relativas são todas encontradas entre 95% e 96,4%. O aumento da temperatura de síntese dos pós, bem como o aumento da

temperatura de queima das pastilhas, não influenciou a densidade relativa das mesmas. O mesmo ocorreu para os valores de porosidade aparente e absorção de água. Os valores médios de porosidade aparente calculados encontram-se na faixa entre 7,48% (850°C/1150°C) e 8,04% (800°C/1200°C). Tais porosidades aparentes podem ter uma contribuição significativa nas propriedades magnéticas e na dureza mecânica das pastilhas.

Os valores de densidade comprovam a densificação das amostras e também indicam a presença de baixas porosidades fechadas para os materiais queimados. Portanto, pode-se supor que outros fatores tenham um efeito mais pronunciado sobre a densidade final exibida pelas amostras. Para a obtenção das pastilhas foram utilizados métodos de prensagem e sinterização convencionais. É possível que, para esse trabalho, atingiu-se um limite máximo de densificação para todas as pastilhas. Se, porventura, a prensagem fosse a quente ou sob pressão, onde haveria um controle do crescimento de grãos durante a sinterização, as densidades poderiam ter um comportamento diferente do apresentado nesse trabalho, conforme visto em (SINGH YADAV et al., 2018).

### 5.3.2. Análise das fases e da estrutura

As pastilhas queimadas também foram analisadas em relação à sua estrutura cristalina, como mostrado nos difratogramas de raios X das Figura 23 e Figura 24.

A fase de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) presente nos pós não é visível nos difratogramas das pastilhas queimadas. Uma única fase de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi alcançada em ambas as condições de queima para todos os pós. O fenômeno observado nos difratogramas é bastante impressionante, pois mostra que é possível obter um material final puro com o método de queima adotado, independentemente da pureza dos pós precursores.

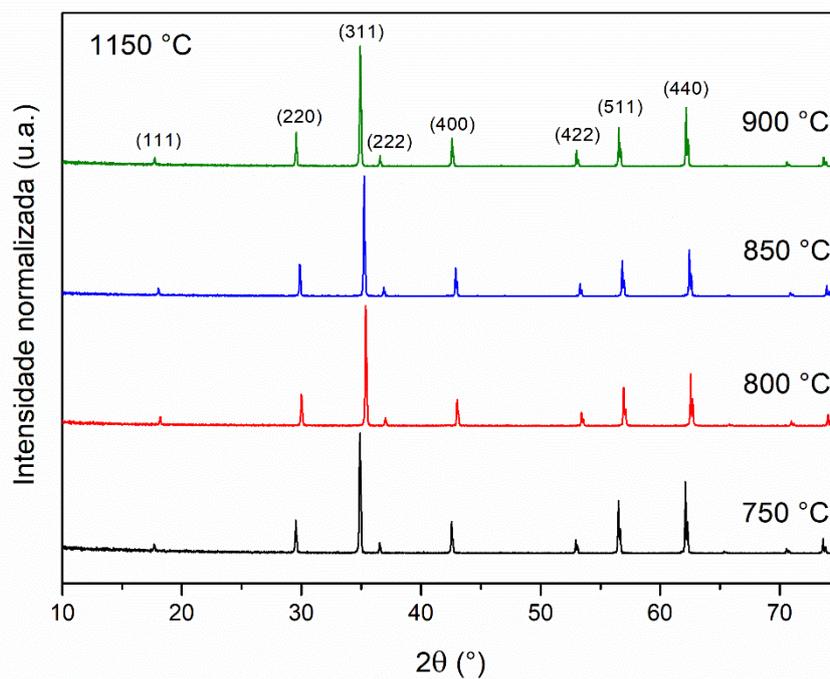


Figura 23. Difratogramas de raios X das pastilhas queimadas a 1150°C. Reflexões indexadas estão relacionadas ao espinélio de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

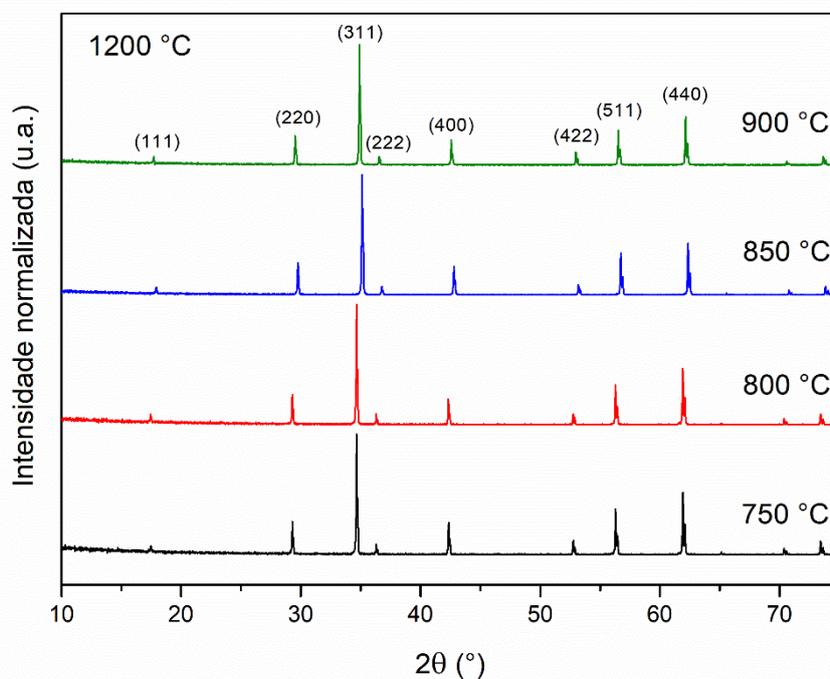


Figura 24. Difratogramas de raios X das pastilhas queimadas a 1200°C. Reflexões indexadas estão relacionadas ao espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

O desaparecimento completo da segunda fase do  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nas ferritas queimadas pode ser diretamente indexado à incorporação dessa fase secundária na estrutura cristalina dos espinélios. Como afirmado anteriormente sobre os difratogramas de raios X dos pós, a fase de hematita se solubiliza na estrutura do espinélio a temperaturas mais altas. Esse trabalho avalia a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades finais. Com isso, a hematita observada nos pós deixa de ter um aspecto negativo na qualidade do material, pois foi mostrado que tal fato torna-se indiferente quando se deseja obter pastilhas queimadas em altas temperaturas como produtos finais. Observa-se uma pequena mudança nos ângulos das reflexões, o que provavelmente está relacionado ao fato de que os difratogramas de raios X foram obtidos de amostras sólidas; as mudanças de fase surgem devido ao fato de que as pastilhas sólidas podem ter direcionalidade e muito menos anisotropia do que uma amostra de pó.

### 5.3.3. Modos vibracionais por espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras queimadas a 1150 e 1200°C são exibidos nas Figura 25 e Figura 26, respectivamente. Os modos vibracionais do espinélio de ferrita de cobalto ( $3T_{2g} + E_g + A_{1g}$  (KUMAR et al., 2015)) estão presentes em todas as pastilhas. Não foram observados modos adicionais, demonstrando assim a pureza das amostras após a queima. Além disso, os espectros Raman são notavelmente semelhantes para todas as temperaturas de tratamento dos pós e para ambas as condições de queima, sugerindo que o grau de inversão é bastante semelhante para todas as amostras obtidas, independentemente de seu histórico térmico. No entanto, são observadas diferenças em relação aos espectros Raman dos pós (Figura 20).

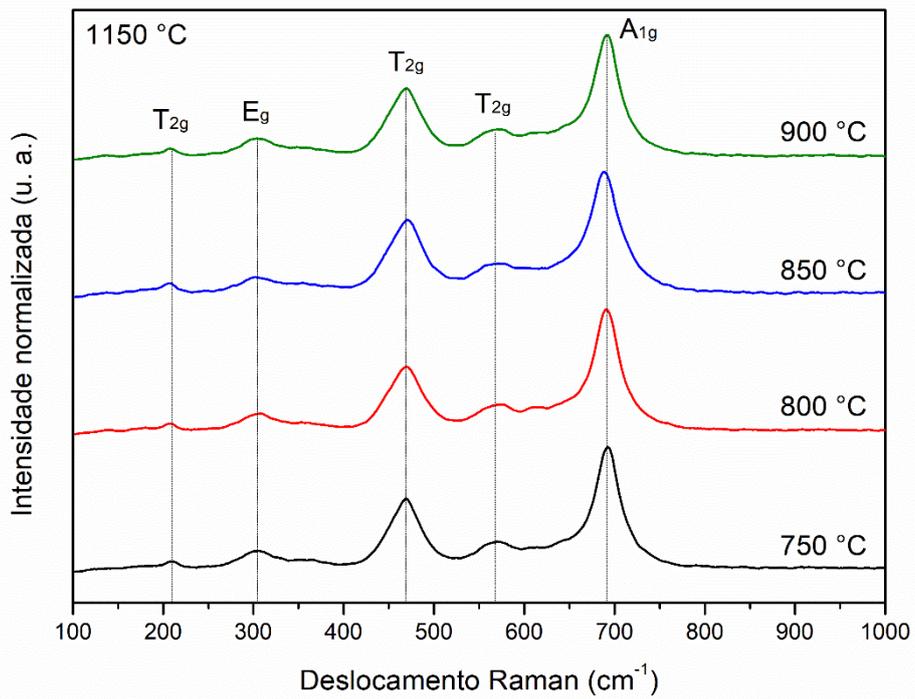


Figura 25. Espectros Raman das amostras queimadas a 1150 °C

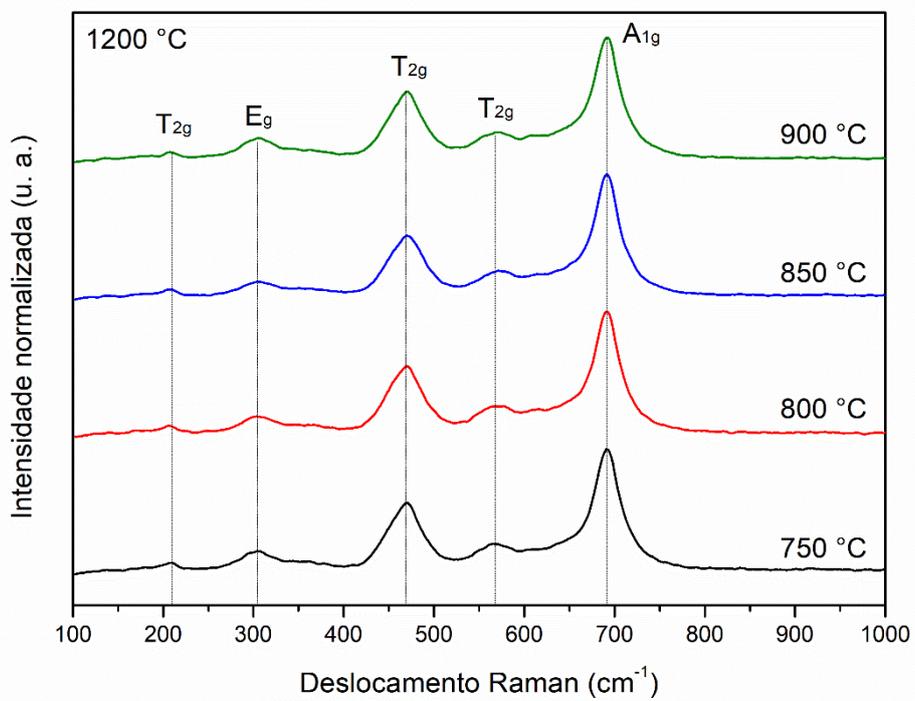


Figura 26. Espectros Raman das amostras queimadas a 1200 °C.

Como pode ser visto na Figura 25 e na Figura 26, os modos Raman das pastilhas queimadas apresentam uma mudança para números de onda mais altos. A posição dos modos mudou para 200 ( $T_{2g}$ ), 310 ( $E_g$ ), 467 ( $T_{2g}$ ), 570 ( $T_{2g}$ ) e  $691\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ). Além disso, foi observado um aumento de intensidades e da relação sinal/ruído, indicando um maior grau de cristalinidade após o processo de queima. Os modos observados nas amostras em pastilhas apresentam uma melhor definição em comparação às amostras em pós tratadas em menores temperaturas.

#### 5.3.4. Morfologia e avaliação da sinterização

As micrografias de MEV foram obtidas analisando as fraturas frescas de todas as amostras queimadas (Figura 27). Alterações microestruturais, especialmente em relação às dimensões dos grãos, podem ser observadas tanto no aumento da temperatura de síntese dos pós quanto no aumento da temperatura de queima. Inicialmente, a micrografia dos pós tratados termicamente a  $750^\circ\text{C}$  e queimados a  $1150^\circ\text{C}$  mostra grãos individualizados com morfologia arredondada e hexagonal. Essas observações indicam que as temperaturas aplicadas já são altas o suficiente para permitir o processo de sinterização, o que se intensifica à medida que a temperatura aumenta.

Como é possível observar nas micrografias, os grãos apresentam um crescimento considerável e tornam-se cada vez mais arredondados. Como esperado, com o aumento da temperatura do tratamento de  $1150$  para  $1200^\circ\text{C}$ , observa-se um aumento no tamanho do grão. O principal fenômeno observado no tratamento térmico foi o crescimento de grãos, o que pode ser facilmente percebido pela observação do tamanho de grão das amostras de  $750^\circ\text{C}$  sinterizadas a  $1150^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$  ( $1,36 \pm 0,65\ \mu\text{m}$  e  $2,59 \pm 1,29\ \mu\text{m}$ , respectivamente).

O aparecimento de grãos com mais de seis lados e com diferentes contornos foi observado em amostras sinterizadas a  $1200^\circ\text{C}$ . Além disso, as morfologias de pescoço observadas para as amostras sinterizadas a  $1150^\circ\text{C}$  (tratadas a  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ ) desaparecem quando as amostras são submetidas a  $1200^\circ\text{C}$ , uma indicação de melhor sinterização dos grãos de ferrita.

## Temperatura de queima

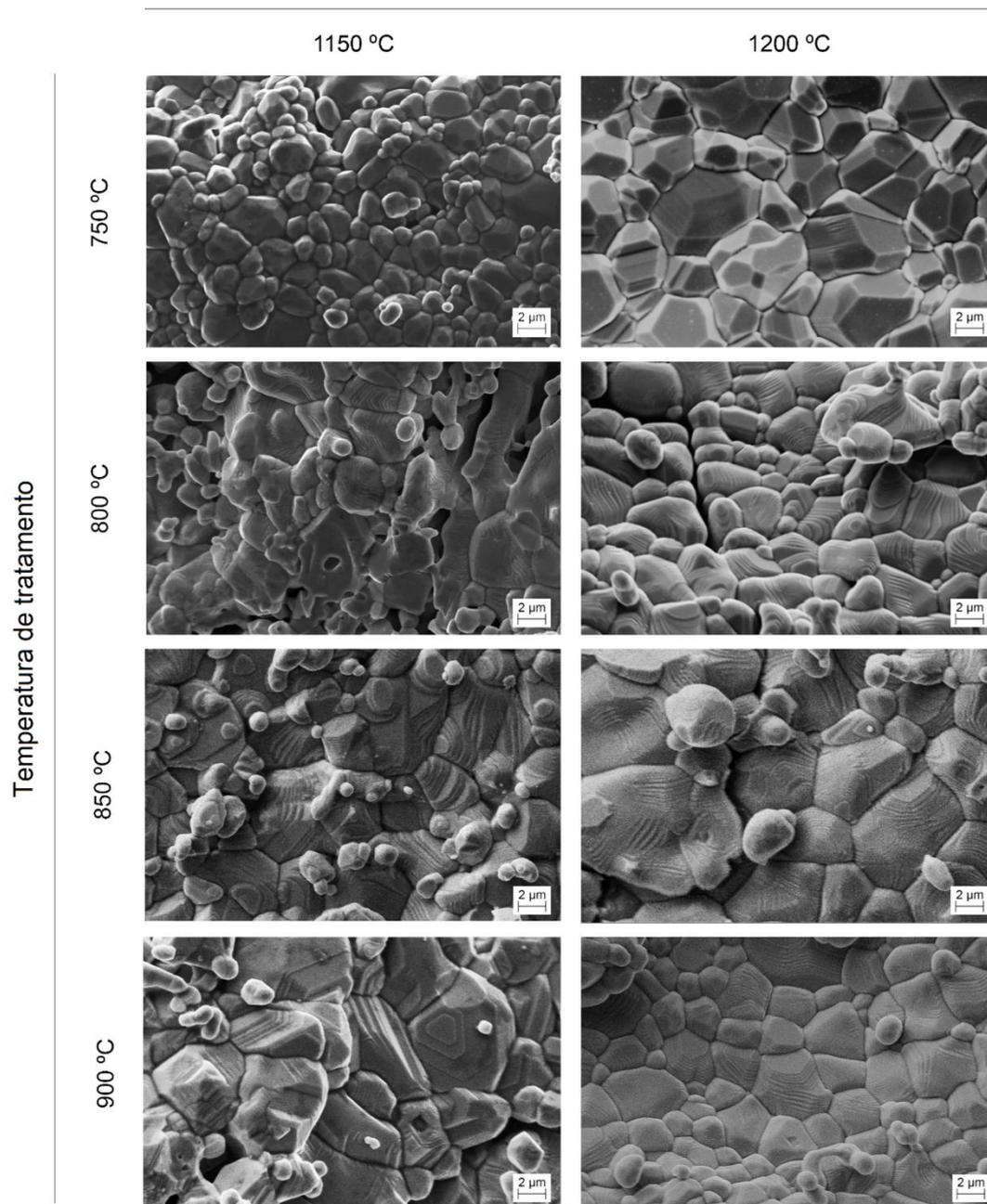


Figura 27. Imagem de MEV da pastilha de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  queimada a  $1150^\circ\text{C}$  e obtida através de pós tratados termicamente a  $750^\circ\text{C}$ .

Em geral, o aumento da temperatura de tratamento e de sinterização leva a uma distribuição de tamanho não homogênea. Esses materiais exibem uma grande fração de partículas menores distribuídas ao longo da superfície. Com uma maior entrada de calor, esses grãos menores são dissolvidos nas partículas grandes, desaparecendo totalmente nas amostras tratadas a 1200°C, com a aparência de poros. Um efeito de crescimento semelhante ocorre quando se considera a temperatura de síntese. Observou-se um crescimento acentuado dos grãos em todas as amostras quando a temperatura do tratamento aumentou de 750 para 900°C - cerca de  $1,36 \pm 0,65$ ,  $2,49 \pm 1,84$ ,  $2,86 \pm 1,53$  e  $3,31 \pm 1,81$   $\mu\text{m}$ , para as pastilhas sinterizadas a 1150°C, respectivamente. As pastilhas sinterizadas a 1200°C apresentaram tamanhos de grãos em torno de  $2,59 \pm 1,29$ ,  $2,85 \pm 0,84$ ,  $3,79 \pm 2,14$  e  $2,70 \pm 1,06$  (para as pastilhas de 750, 800, 850 e 900°C, respectivamente).

#### 5.3.5. Comportamento magnético das pastilhas sinterizadas

Curvas de histerese e parâmetros magnéticos foram obtidos para verificar a influência da temperatura de queima nas propriedades magnéticas do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . As pastilhas queimadas foram submetidas à análise VSM, assim como os materiais em pós. As curvas de histerese das amostras tratadas a 750, 800, 850 e 900°C e posteriormente queimadas a 1150 e 1200°C são mostradas na Figura 28 e Figura 29.

Um comportamento ferrimagnético clássico é exibido novamente, como ocorreu com os pós, mostrando assim que o processo de queima manteve o alinhamento de spins da estrutura. Além disso, não foi observada diferença significativa nos valores de coercividade e magnetização remanescente entre as amostras. O efeito observado nas Figura 28 e Figura 29 indica fortemente que os materiais de ferrita de cobalto têm um comportamento magnético único quando queimados em temperaturas mais altas, independentemente do tratamento térmico anterior ao qual foram submetidos para a obtenção dos pós. Essa invariância pode ser facilmente relacionada aos espectros Raman semelhantes das amostras. Como eles indicaram arranjos catiônicos muito semelhantes, segue-se que o alinhamento de spins líquido não deve variar entre as amostras, nem suas propriedades magnéticas.

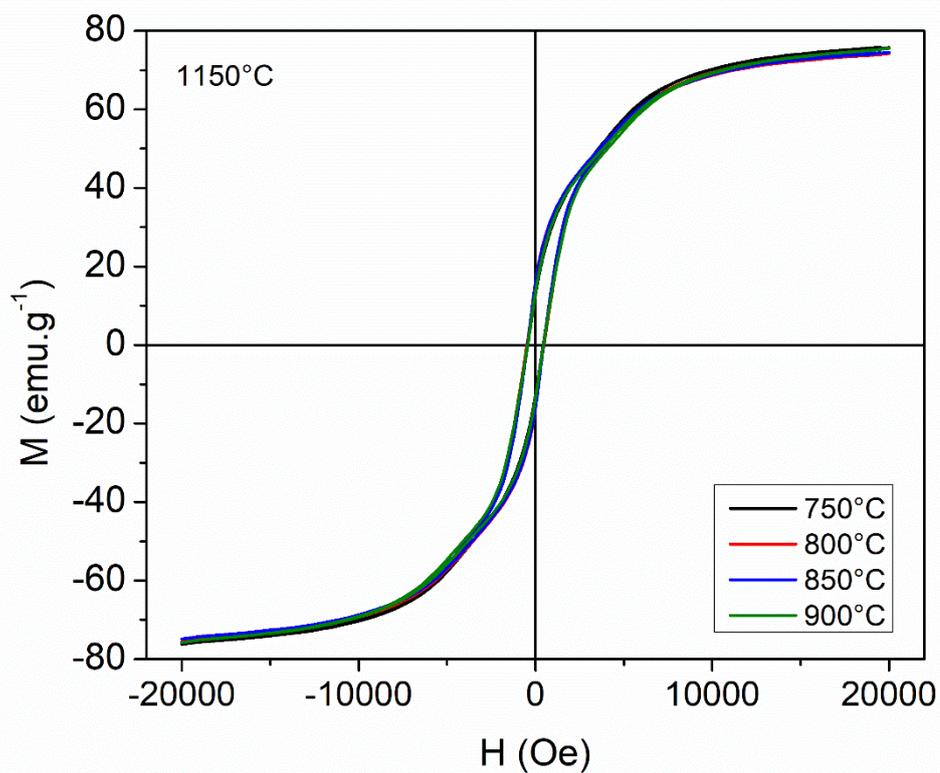


Figura 28. Curvas de histerese das pastilhas de ferrita de cobalto queimadas a 1150°C.

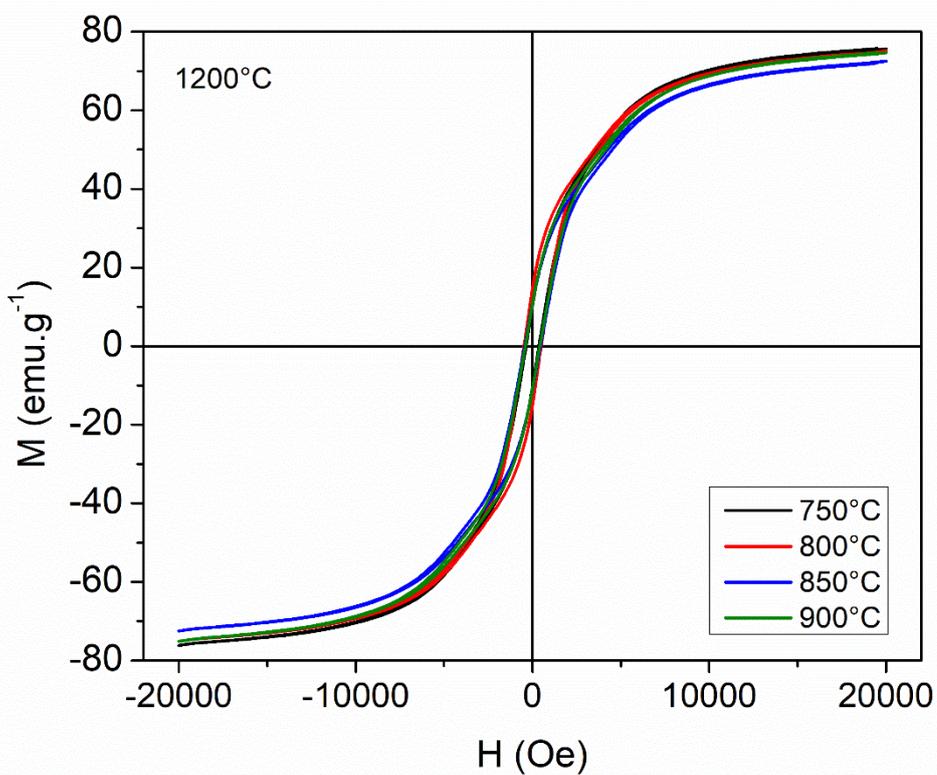


Figura 29. Curvas de histerese das pastilhas de ferrita de cobalto queimadas a 1200°C.

Os parâmetros magnéticos, como coercividade ( $H_c$ ), remanência ( $M_r$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ) e *squareness*, são exibidos na Tabela 6. Os valores de  $H_c$  e  $M_r$  são semelhantes aos obtidos com os pós tratados termicamente a 900°C (Tabela 4). Considerando as temperaturas de tratamento e as temperaturas de queima adotadas nesse trabalho, observou-se que a coercividade e a remanência tendem a diminuir com o aumento da temperatura de tratamento, saturando em temperaturas acima de 900°C. Assim, esse fenômeno indica uma estabilização das propriedades magnéticas em temperaturas de tratamento acima de 900°C, afirmando que o comportamento magnético dos materiais  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  não é suscetível a alterações causadas pela queima em altas temperaturas.

Tabela 6. Propriedades magnéticas das pastilhas queimadas a 1150 e 1200°C.

Temperatura de queima (°C)	Temperatura de tratamento (°C)	$H_c$ (Oe)	$M_r$ ( $\text{emu.g}^{-1}$ )	$M_s$ ( $\text{emu.g}^{-1}$ )	$M_r/M_s$
<b>1150</b>	750	438,06	12,95	76,18	0,170
	800	477,92	15,29	75,59	0,202
	850	457,20	15,79	74,80	0,211
	900	447,40	13,38	75,67	0,177
<b>1200</b>	750	367,48	10,44	76,08	0,137
	800	485,96	14,75	75,11	0,196
	850	447,57	11,00	72,51	0,152
	900	410,76	10,85	75,01	0,145

Nota:  $H_c$  – coercividade;  $M_r$  – remanência;  $M_s$  – saturação;  $M_r/M_s$  – *squareness*.

Os resultados de coercividade ( $H_c$ ) obtidos nas análises VSM das pastilhas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  podem ser explicados pelo crescimento de grãos observado nas imagens de MEV das amostras sinterizadas (Tabela 6). Os menores valores de  $H_c$  causados pela sinterização das amostras verdes foram discutidos por (SUN et al., 2017). Foi relatado que o aumento da temperatura de sinterização tende a elevar a cristalinidade e o tamanho de grão do material. Esse evento, associado ao crescimento dos domínios magnéticos, diminui a

resistência ao deslocamento das paredes dos domínios, aumentando a uniformidade e enfraquecendo a anisotropia magnética das ferritas de cobalto, resultando em uma diminuição da coercividade ( $H_c$ ).

### 5.3.6. Avaliação da dureza das pastilhas

O crescimento de grãos e sua morfologia identificados nas imagens de MEV tiveram uma influência notável nas durezas mecânicas dos materiais. As medidas de dureza Vickers (Figura 30) mostraram que as amostras produzidas a 1150°C apresentaram maiores valores de dureza em todas as temperaturas de tratamento estudadas, quando comparadas às pastilhas de 1200°C.

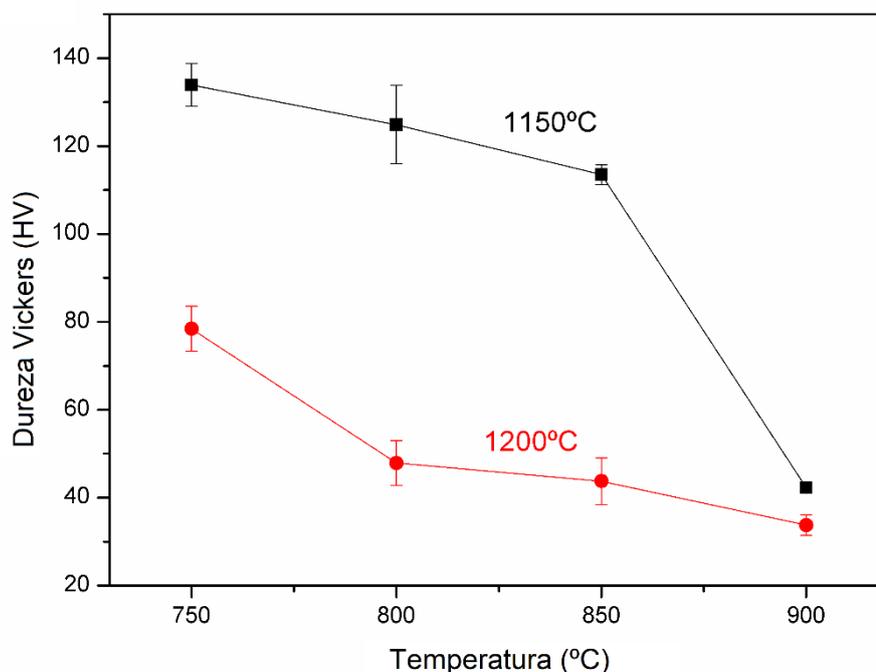


Figura 30. Dureza Vickers das amostras, previamente tratadas termicamente, queimadas em duas temperaturas diferentes, 1150 e 1200°C.

Em todos os casos, o aumento da temperatura, isto é, o crescimento dos grãos, resultou em uma diminuição na dureza de Vickers. Por exemplo, uma dureza Vickers de  $133,91 \pm 4,83$  HV foi obtida pela amostra tratada termicamente a 750°C e sinterizada a 1150°C, que foi o valor mais alto encontrado em todas as pastilhas analisadas. A pastilha obtida por pós similares tratados a 750°C,

porém sinterizados a 1200°C, alcançou uma dureza Vickers de  $78,44 \pm 5,09$  HV. O valor mínimo encontrado foi de  $33,77 \pm 2,35$  HV associado à amostra tratada a 900°C e sinterizada a 1200°C. Na Figura 30 é possível verificar que a amostra tratada termicamente a 750°C e sinterizada a 1150°C apresentou o menor tamanho de grão dentre os estudados. Essa amostra também apresentou a maior dureza Vickers, uma propriedade extremamente importante quando se trata de aplicações magnéticas de materiais. Pastilhas obtidas a partir de pós tratados a 750, 800, 850 e 900°C apresentaram, respectivamente, durezas de  $133,91 \pm 4,83$  HV,  $124,90 \pm 8,93$  HV,  $113,50 \pm 2,24$  HV e  $42,27 \pm 0,67$  HV, quando sinterizadas a 1150°C, e de  $78,44 \pm 5,09$  HV,  $47,90 \pm 5,13$  HV,  $43,74 \pm 5,33$  HV e  $33,77 \pm 2,35$  HV, quando sinterizadas a 1200°C.

O pequeno desvio padrão dos resultados mostra que as amostras são notavelmente homogêneas, um resultado muito positivo a ser alcançado com relação à dureza mecânica. Acredita-se que a porosidade aparente, nesse caso, contribuiu de forma igualitária na dureza de todas as amostras, em virtude de seus valores (apresentados na Tabela 5) serem muito similares entre si. Os resultados também mostram claramente o desempenho mecânico aprimorado das amostras sinterizadas na temperatura mais baixa. Todas as amostras tratadas a 1150°C apresentam dureza maior que em comparação àquelas queimadas a 1200°C. Esse fenômeno indica que o aprimoramento da dureza mecânica das ferritas de cobalto sinterizadas não requer um processo intensivo em termos de energia térmica.

Poucos trabalhos relatam resultados de dureza mecânica para ferritas de cobalto. Os valores de dureza reportados por (VENTURINI et al., 2019a) para pastilhas de ferritas de cobalto, obtidas por prensagem de pós tratados a 850°C via síntese por sol-gel, foram de 113 HV, quando sinterizadas a 1150°C e de 170 HV, em 1200°C. Um valor de dureza superior de 378 HV foi reportado por (SINGH YADAV et al., 2018), porém os autores realizaram sinterização por prensagem a quente, na qual a densificação e o tamanho de grãos foram fortemente afetados, causando um aumento na dureza do material. Apesar de ser uma característica importante para materiais magnéticos, porém pouco analisada, os valores encontrados aqui estão em conformidade com aqueles apresentados na literatura.

### 5.3.7. Relação de Hall-Petch

O tamanho dos grãos pode estar diretamente relacionado à resistência mecânica, uma vez que materiais com tamanhos menores de grãos têm maior resistência mecânica, como ditado pela relação de Hall-Petch (BUSHKOVA; YAREMIY, 2018). Portanto, para avaliar a validade dessa relação, analisou-se um gráfico de Hall-Petch das amostras sinterizadas (Figura 31). Os diâmetros médios foram obtidos a partir de imagens de MEV (Figura 27).

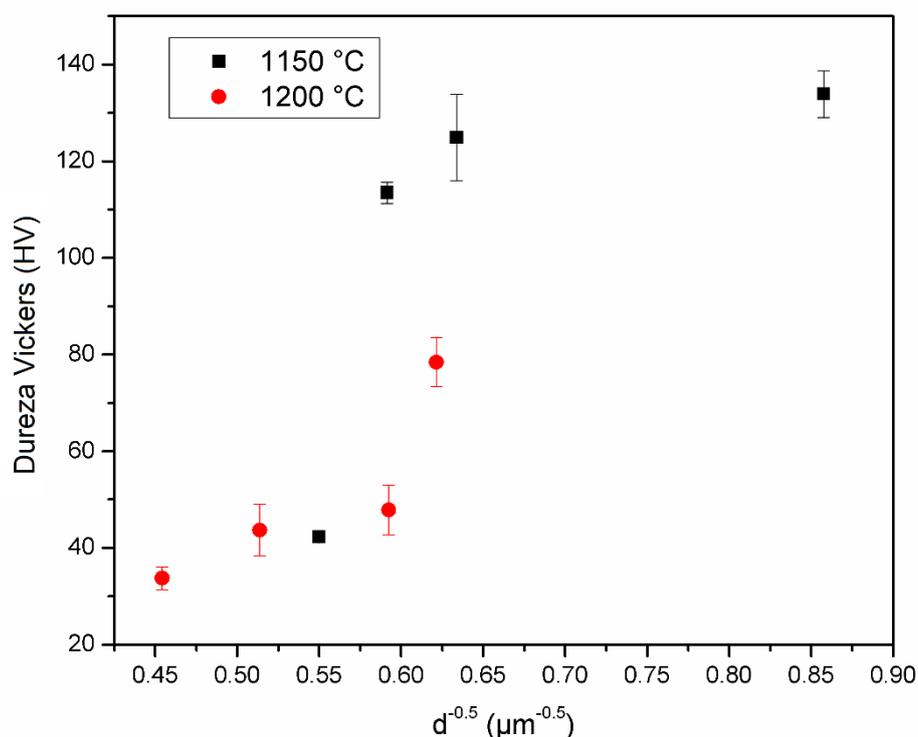


Figura 31. Relação de Hall-Petch entre a Dureza Vickers e o tamanho de grão das amostras sinterizadas a 1150 e 1200°C.

Os dados claramente não seguem uma relação linear. No entanto, pode-se observar uma tendência de maior dureza com a diminuição do tamanho do grão. Esse desvio da linearidade provavelmente está relacionado à falta de homogeneidade no tamanho das pastilhas sinterizadas e também ao aparecimento de poros e trincas locais, para as amostras sinterizadas em altas temperaturas. Como se pode observar nas imagens de MEV, as amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sinterizadas a 1150°C exibem uma grande fração de grãos menores,

que desaparecem quando a amostra é submetida a tratamento a 1200°C. Grãos maiores e mais irregulares, por influência da porosidade, tendem a reduzir a dureza exibida macroscopicamente pela pastilha - como visto em amostras sinterizadas a 1200°C. Portanto, amostras com uma fração volumétrica grande de partículas pequenas, embora com tamanho de grão médio semelhante, apresentaram uma melhor resposta mecânica, como visto no gráfico de Hall-Petch das amostras.

Esse trabalho apresentou um estudo completo sobre os efeitos dos parâmetros de síntese e de sinterização sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de dureza mecânica dos pós e de pastilhas cerâmicas de ferritas de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) produzidas via síntese por sol-gel. Foi mostrado que, independentemente da pureza dos pós utilizados na conformação de pastilhas, o produto final é composto de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , que por sua vez abre a possibilidade de utilização de matérias-primas impuras na fabricação da ferrita de cobalto.

Além disso, apesar de não influenciar as propriedades magnéticas do produto final, as temperaturas de síntese e sinterização demonstraram afetar profundamente a dureza das amostras sinterizadas. Esse comportamento é fundamental ao considerar aplicações que possam exigir resistência mecânica, como seria esperado de ímãs permanentes, considerando os requisitos práticos desses materiais.

## 6. CONCLUSÕES

O método sol-gel de síntese escolhido mostrou-se eficaz na produção de pós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Os pós foram obtidos com sucesso para todas as condições de síntese impostas – temperatura de tratamento e tempo de queima. Uma fase secundária de hematita esteve presente em todas as amostras em pó, porém em maior quantidade para amostras tratadas em temperaturas acima de  $750^\circ\text{C}$ .

Apesar de não influenciarem os resultados com a mesma intensidade, tanto as variáveis de temperatura de tratamento como de tempo de queima afetaram as propriedades finais dos pós estudados. As variações nas propriedades estruturais, morfológicas e, principalmente, magnéticas dos pós de ferrita de cobalto ocorreram de forma mais expressiva em virtude das mudanças nas temperaturas de tratamento.

Em todas as temperaturas estudadas de tratamento térmico das pastilhas, as condições de queima levaram a uma homogeneidade composicional. Dessa forma, a fase secundária (hematita) foi dissolvida na estrutura do espinélio, como mostraram os difratogramas analisados, o que comprovou a pureza das cerâmicas produzidas.

As imagens obtidas por MEV indicam que as temperaturas aplicadas já são altas o suficiente para permitir o processo de sinterização, o qual se intensifica à medida que a temperatura aumenta. O principal fenômeno observado no tratamento térmico foi o de crescimento de grãos para amostras submetidas a maiores temperaturas tanto de obtenção de pós, como de sinterização de pastilhas. Os espectros Raman das pastilhas mostram um arranjo catiônico muito semelhante em todas as amostras queimadas. Esse fenômeno se refletiu nas propriedades magnéticas finais das amostras, que não variaram com a síntese ou com a temperatura de queima. A magnetização de saturação de todas as pastilhas foi de aproximadamente  $75 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ .

As durezas das pastilhas cerâmicas de ferrita de cobalto foram profundamente afetadas pelo ciclo térmico. Uma temperatura mais baixa de sinterização resultou em uma dureza aprimorada para todas as pastilhas estudadas. Foi obtido um máximo de 133,9 HV na dureza Vickers para a amostra preparada a partir de xerogéis tratados a  $750^\circ\text{C}$  e sinterizados a  $1150^\circ\text{C}$ , o que pode ser relacionado ao menor tamanho de grão dessa amostra, como pode ser

visto nas imagens de MEV. As amostras não seguiram a relação linear de Hall-Petch, podendo concluir que a presença de grãos menores, em elevado grau de dispersão, nas amostras sinterizadas a 1150°C foi responsável por esse desvio da linearidade.

Os resultados apresentados contribuem à aplicação de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  como material magnético industrial avançado. Apesar das propriedades magnéticas do produto final terem atingido um limite em seus resultados, os parâmetros de síntese e de sinterização demonstraram afetar profundamente as propriedades das cerâmicas da ferrita de cobalto, em especial a estrutura, a morfologia e a dureza das pastilhas sinterizadas.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento dessa tese de doutorado, sugere-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Avaliar o comportamento da tenacidade à fratura de pastilhas cerâmicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em função dos parâmetros de sinterização;

- Estudar os efeitos da síntese de pós de ferritas de cobalto na susceptibilidade magnética;

- Obtenção de pastilhas de ferrita de cobalto por outros métodos de sinterização, como à vácuo, sob pressão, *two-step sintering*, por micro-ondas, entre outros, com o objetivo de melhorar a densificação, obtendo menores tamanhos de grão.

- Sintetizar e caracterizar ferritas com outros compostos, como por exemplo de Ni ou Zn, de modo a obter uma comparativo entre precursores distintos;

- Aprimorar o estudo realizado nesse trabalho com caracterização elétrica de ferritas de cobalto sintetizadas por método sol-gel;

- Sintetizar e caracterizar ferritas de cobalto dopadas com outro material que aprimore ainda mais as propriedades encontradas nessa pesquisa.

## 8. PUBLICAÇÕES NO PERÍODO

CALDEIRA, Luis Eduardo et al. Sintering-dependent mechanical and magnetic properties of spinel cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) ceramics prepared via sol-gel synthesis. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 2465–2472, 2020.

ERHARDT, Camila Stockey et al. Sucrose as a sol-gel synthesis additive for tuning spinel inversion and improving the magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **Ceramics International**, [s. l.], 2020.

GUAGLIANONI, W. C. et al. Single-step synthesis of Fe-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with improved light harvesting properties for application as photoactive electrodes. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 263, 2021.

GONZÁLEZ-JIMÉNEZ, Álvaro et al. Low velocity impact response of R-glass/epoxy composites produced by vacuum infusion. **Multiscale and Multidisciplinary Modeling, Experiments and Design**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 89–96, 2019.

## 9. REFERÊNCIAS

ABRAIME, B. et al. Tunable maximum energy product in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowder for permanent magnet application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 467, n. May, p. 129–134, 2018.

ABRAIME, B. et al. Influence of synthesis methods with low annealing temperature on the structural and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders for permanent magnet application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 500, p. 166416, 2020.

ADEELA, N. et al. Influence of manganese substitution on structural and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 639, p. 533–540, 2015.

AJROUDI, Lilia et al. Magnetic, electric and thermal properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 59, p. 49–58, 2014.

ALSHEHRI, Saad M. et al. An efficient and cost-effective tri-functional electrocatalyst based on cobalt ferrite embedded nitrogen doped carbon. **Journal of colloid and interface science**, [s. l.], v. 514, p. 1–9, 2018.

AMIRI, Mahnaz; ESKANDARI, Khalil; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 271, p. 101982, 2019.

AVAZPOUR, L. et al. Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG precursor-based route and their magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 637, p. 497–503, 2015.

BAKHSHI, Hamed et al. Comparison of the effect of nickel and cobalt cations addition on the structural and magnetic properties of manganese-zinc ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 474, p. 56–62, 2019.

BANERJEE, S.; KUMAR, A.; SUJATHA DEVI, P. Preparation of

nanoparticles of oxides by the citrate–nitrate process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], v. 104, n. 3, p. 859–867, 2011.

BARTŮNĚK, Vilém et al. Synthesis and properties of Nanosized stoichiometric cobalt ferrite spinel. **Materials**, [s. l.], v. 10, n. 7, 2018.

BHOWMIK, R. N.; VASANTHI, V.; PODDAR, Asok. Alloying of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to develop Co<sub>3</sub>xFe<sub>3</sub>(1-x)O<sub>4</sub> ferrite with high magnetic squareness, tunable ferromagnetic parameters, and exchange bias. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 578, p. 585–594, 2013.

BRAGG, W. H. XXX. The structure of the spinel group of crystals. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, [s. l.], v. 30, n. 176, p. 305–315, 1915.

BRECKENKAMP, Jurgen; BERG, Gabriele; BLETTNER, Maria. Biological effects on human health due to radiofrequency/microwave exposure: a synopsis of cohort studies. **Radiation and Environmental Biophysics**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 141–154, 2003.

BRUNSMAN, E. M. et al. Magnetic properties of monodomain Nd-Fe-B-C nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 79, n. 8, p. 5293–5295, 1996.

BULAI, G. et al. Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 390, p. 123–131, 2015.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering**. [s.l.] : John wiley & sons NY, 2011. v. 5

CALVO-DE LA ROSA, Jaume; SEGARRA, Mercè. Optimization of the Synthesis of Copper Ferrite Nanoparticles by a Polymer-Assisted Sol–Gel Method. **ACS Omega**, [s. l.], v. 4, n. 19, p. 18289–18298, 2019.

**Caracol Tech Product Lineup**. 2020. Disponível em: <<http://www.caracoltech.com/>>.

CHAGAS, E. et al. Thermal effect on magnetic parameters of high-coercivity cobalt ferrite. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 116, 2014.

CHANDRA, Grish et al. Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer parameters of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 427, p. 225–229, 2017.

CHANDRAMOHAN, P. et al. Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 184, n. 1, p. 89–96, 2011.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

DE BIASI, Ronaldo Sergio; DE SOUZA LOPES, Rayanne Dezio. Magnetocrystalline anisotropy of NiCoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 7, p. 9315–9318, 2016.

DIEP, Hung T. **Theory of Magnetism**. [s.l.] : World Scientific, 2014.

DIPPONG, Thomas et al. Structure and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites obtained by sol-gel and post annealing pathways. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 2113–2122, 2017.

DOJCINOVIC, Milena P. et al. Mixed Mg–Co spinel ferrites: Structure, morphology, magnetic and photocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 855, p. 157429, 2021.

DUN, Changwei et al. Comparative study on the magnetostrictive property of cobalt ferrite synthesized by different methods from spent Li-ion batteries. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 7, p. 8539–8545, 2019.

DUNLOP, David J.; ÖZDEMİR, Özden. **Rock magnetism: fundamentals and frontiers**. [s.l.] : Cambridge university press, 2001.

ERHARDT, Camila Stockey et al. Sucrose as a sol-gel synthesis additive for tuning spinel inversion and improving the magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

nanoparticles. **Ceramics International**, [s. l.], 2020.

FAIRWEATHER, A.; ROBERTS, F. F.; WELCH, A. J. E. Ferrites. **Reports on Progress in Physics**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 306, 1952.

FERNANDES DE MEDEIROS, Indira Aritana; LOPES-MORIYAMA, André Luis; DE SOUZA, Carlson Pereira. Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 5, p. 3962–3969, 2017.

FOROUGH, Firoozeh; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A.; AMIGHIAN, Jamshid. Microemulsion synthesis and magnetic properties of hydroxyapatite-encapsulated nano CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 382, p. 182–187, 2015.

GABAL, M. A. et al. Synthesis and characterization of nano-sized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via facile methods: A comparative study. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 89, p. 68–78, 2017. a.

GABAL, M. A. et al. PSynthesis, characterization and electromagnetic properties of Zn-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via sucrose assisted combustion route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 426, n. April 2016, p. 670–679, 2017. b.

GATELYTÉ, Aurelija et al. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Selected Transition Metal Nano-Ferrites. **Materials Science**, [s. l.], v. 17, 2011.

GENG, Liwei D. et al. Computational study of cobalt-modified nickel-ferrite/PZT magnetoelectric composites for voltage tunable inductor applications. **Acta Materialia**, [s. l.], v. 166, p. 493–502, 2019.

GILL, Nisha et al. Enhanced microwave absorption and suppressed reflection of polypyrrole-cobalt ferrite-graphene nanocomposite in X-band. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 797, p. 1190–1197, 2019.

GORE, Shyam K. et al. The structural and magnetic properties of dual phase cobalt ferrite. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 2524, 2017.

GRAVES, P. R.; JOHNSTON, C.; CAMPANIELLO, J. J. Raman scattering in spinel structure ferrites. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 23, n. 11, p. 1651–1660, 1988.

**Gravity and Magnetics Exploration**. 2020. Disponível em: <[http://gravmag.ou.edu/mag\\_rock/mag\\_rock.html](http://gravmag.ou.edu/mag_rock/mag_rock.html)>.

GUL, I. H.; MAQSOOD, A. Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol–gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 465, n. 1, p. 227–231, 2008.

GYERGYEK, Sašo et al. Influence of synthesis method on structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 1263–1273, 2010.

HAN, Dedong et al. Transparent gallium doped zinc oxide thin-film transistors fabricated on glass substrate. **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 594, p. 266–269, 2015.

HARRIS, V. G. et al. Direct measurement of octahedral and tetrahedral site environments in NiZn-ferrites. **IEEE Transactions on Magnetics**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 3473–3475, 1995.

HARRIS, Vincent G. et al. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 321, n. 14, p. 2035–2047, 2009.

HOSSAIN, A. et al. Structural, magnetic, and electrical properties of sol–gel derived cobalt ferrite nanoparticles. **Applied Physics A**, [s. l.], v. 124, n. 9, p. 608, 2018.

HOUSHIAR, Mahboubeh et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 371, p. 43–48, 2014.

ISMAIL, Mukhils M. et al. Electromagnetic interference shielding and

microwave absorption properties of cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /polyaniline composite. **Applied Physics A**, [s. l.], v. 124, n. 5, p. 1–12, 2018.

ISSA, Bashar et al. **Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications** *International Journal of Molecular Sciences*, 2013.

JACOB, Binu et al. Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. **Bulletin of Materials Science**, [s. l.], v. 34, 2011.

JAUHAR, Sheenu et al. Tuning the properties of cobalt ferrite: a road towards diverse applications. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 100, p. 97694–97719, 2016.

JUNIOR, Janio Venturini. Síntese por Sol-Gel de Ferrita de Cobalto e sua Caracterização Microestrutural e de Propriedades Magnéticas. [s. l.], p. 64, 2015.

JUNIOR, Janio Venturini. Estudo da Estequiometria e das Propriedades Elétricas e Magnéticas de Ferritas de Cobalto Sintetizadas pelo Método Sol-gel. [s. l.], p. 110, 2018.

KAISER, Christina et al. Complete Nuclear Dipolar Line Shapes for High Transverse Field  $\mu\text{SR}$ . **Physics Procedia**, [s. l.], v. 30, p. 133–136, 2012.

KAMALI, Saeed et al. Magnetization and stability study of a cobalt-ferrite-based ferrofluid. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 404, p. 143–147, 2016.

KAMRAN, M.; ANIS-UR-REHMAN, M. Enhanced transport properties in Ce doped cobalt ferrites nanoparticles for resistive RAM applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 822, p. 153583, 2020.

KAZEMI, Mosstafa; GHOBADI, Massoud; MIRZAIE, Ali. Cobalt ferrite nanoparticles ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  MNPs) as catalyst and support: magnetically recoverable nanocatalysts in organic synthesis. **Nanotechnology Reviews**, Berlin, Boston, v. 7, n. 1, p. 43–68, 2018.

KHAN, Muhammad Azhar et al. Impacts of Tb substitution at cobalt site on structural, morphological and magnetic properties of cobalt ferrites synthesized via double sintering method. **Ceramics International**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 2286–2293, 2015.

KHANDEKAR, M. S. et al. Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 509, n. 5, p. 1861–1865, 2011.

KHARAT, Prashant B. et al. Temperature dependent viscosity of cobalt ferrite / ethylene glycol ferrofluids. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 1942, n. April, 2018.

KIM, Chul Sung et al. Magnetic properties of  $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$  thin films grown by a sol–gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 215–216, p. 551–553, 2000.

KOLEKAR, Y. D. et al. Grain and grain boundary effects on the frequency and temperature dependent dielectric properties of cobalt ferrite-hafnium composites. **Solid State Communications**, [s. l.], v. 184, p. 34–39, 2014.

KOMBALIAH, K. et al. Self heating efficiency of  $CoFe_2O_4$  nanoparticles: A comparative investigation on the conventional and microwave combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 735, p. 1536–1545, 2018.

KUMAR, E. Ranjith; KAMZIN, A. S.; JANANI, K. Effect of annealing on particle size, microstructure and gas sensing properties of Mn substituted  $CoFe_2O_4$  nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 417, p. 122–129, 2016.

KUMAR, Hemaunt et al. Onset of size independent cationic exchange in nano-sized  $CoFe_2O_4$  induced by electronic excitation. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 645, p. 274–282, 2015.

KUMAR, R. Vijaya et al. Cation distributions and magnetism of Al-substituted  $CoFe_2O_4$  -  $NiFe_2O_4$  solid solutions synthesized by sol-gel auto-

combustion method. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 17, p. 20708–20715, 2018.

LATHER, Sushma et al. Effect of mechanical milling on structural, dielectric and magnetic properties of BaTiO<sub>3</sub>–Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> multiferroic nanocomposites. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 3, p. 3246–3251, 2017.

LI, Jianjun et al. Cation distribution dependence of magnetic properties of sol–gel prepared MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 322, n. 21, p. 3396–3400, 2010.

LI, Mian et al. Facile synthesis of electrospun MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction. **Nanoscale**, [s. l.], v. 7, n. 19, p. 8920–8930, 2015. a.

LI, Qing et al. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 9894, 2017.

LI, Wanxi et al. Hollow CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Co<sub>3</sub>Fe<sub>7</sub> microspheres applied in electromagnetic absorption. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 377, p. 259–266, 2015. b.

LI, Wanxi et al. Single-crystal octahedral CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded on carbon balls as a lightweight microwave absorbent. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 633, p. 11–17, 2015. c.

LIU, Li et al. Binary cobalt ferrite nanomesh arrays as the advanced binder-free electrode for applications in oxygen evolution reaction and supercapacitors. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 327, p. 599–609, 2016.

LOHAR, K. S. et al. Self-propagating high temperature synthesis, structural morphology and magnetic interactions in rare earth Ho<sup>3+</sup> doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 604, p. 204–210, 2014.

LÓPEZ-ORTEGA, Alberto et al. Exploring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles for the development of a rare-earth-free permanent magnet. **Chemistry of materials**, [s. l.], v. 27, n. 11, p. 4048–4056, 2015.

LÜDERS, U. et al. Spin filtering through ferrimagnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tunnel barriers. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 88, n. 8, p. 82505, 2006.

MADHUKARA NAIK, M. et al. Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies. **Nano-Structures & Nano-Objects**, [s. l.], v. 19, p. 100322, 2019.

MAHDIKHAH, V. et al. Control of structural and magnetic characteristics of cobalt ferrite by post-calcination mechanical milling. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 134, p. 286–294, 2019.

MALI, A.; ATAIE, A. Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol–gel combustion method. **Ceramics International**, [s. l.], v. 30, n. 7, p. 1979–1983, 2004.

MAMMO, Tulu Wegayehu et al. Studies of structural, morphological, electrical, and magnetic properties of Mg-substituted Co-ferrite materials synthesized using sol-gel autocombustion method. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 523, n. August, p. 24–30, 2017.

MANSOUR, S. F. et al. Influence of La doping and synthesis method on the properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 420, p. 7–18, 2016.

MARIOSI, Fabrício Ravello et al. Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles for environmental applications. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 2772–2779, 2020.

MATHEW, Daliya S.; JUANG, Ruey-Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 129, n. 1, p. 51–65, 2007.

MAZARIO, Eva et al. Synthesis and Characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ferrite Nanoparticles Obtained by an Electrochemical Method. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 23, p. 355708, 2012.

MEHRMOHAMMADI, M. et al. Enhanced pulsed magneto-motive ultrasound imaging using superparamagnetic nanoclusters. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 045502, 2011.

MORRISH, Allan H. **The physical principles of magnetism**. [s.l.: s.n.].

MUND, H. S.; AHUJA, B. L. Structural and magnetic properties of Mg doped cobalt ferrite nano particles prepared by sol-gel method. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 85, p. 228–233, 2017.

NELIS, D. et al. Synthesis of strontium bismuth niobate (SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) using an aqueous acetate–citrate precursor gel: thermal decomposition and phase formation. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 426, n. 1–2, p. 39–48, 2005.

NIKAM, S. M. et al. Pulsed laser deposited CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films as supercapacitor electrodes. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 33, p. 19353–19359, 2020.

NISHIKAWA, SHŌJI. Structure of Some Crystals of Spinel Group. **Tokyo Sugaku-Buturigakkwai Kizi Dai 2 Ki**, [s. l.], v. 8, n. 7, p. 199- 209\_1, 1915.

ORTEGA, Daniel. Structure and magnetism in magnetic nanoparticles. **Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications**, [s. l.], p. 3, 2012.

PACHARI, Sreenivasulu; PRATIHAR, Swadesh K.; NAYAK, Bibhuti B. Improved magneto-capacitance response in combustion derived BaTiO<sub>3</sub>-(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) composites. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 784, p. 897–905, 2019.

PAULING, L. International Tables for X-ray Crystallography . Volume I. Symmetry Groups edited by N. F. M. Henry and K. Lonsdale. **Acta**

**Crystallographica**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 304–304, 1954.

PEDDIS, D. et al. Beyond the Effect of Particle Size: Influence of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle Arrangements on Magnetic Properties. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 25, n. 10, p. 2005–2013, 2013.

PILANIA, Ghanshyam et al. Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel. **Communications Materials**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 84, 2020.

PILLAI, V.; SHAH, D. O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 163, n. 1, p. 243–248, 1996.

POURGOLMOHAMMAD, B.; MASOUDPANAH, S. M.; ABOUTALEBI, M. R. Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 11, p. 8262–8268, 2017.

PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Combustion synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 12, p. 14113–14120, 2016.

RAMING, T. P. et al. The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 249, n. 2, p. 346–350, 2002.

RANA, Kush et al. Improved structural and magnetic properties of cobalt nanoferrites: Influence of sintering temperature. **Ceramics International**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 4492–4497, 2015.

RANI, B. Jansi et al. Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. **Nano-Structures & Nano-Objects**, [s. l.], v. 14, p. 84–91, 2018.  
a.

RANI, B. Jansi et al. Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. **Nano-Structures and Nano-Objects**, [s. l.], v. 14, p. 84–91, 2018.

b.

RANJITH KUMAR, E. et al. Effect of reaction time on particle size and dielectric properties of manganese substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 74, n. 1, p. 110–114, 2013.

RIETVELD, Hugo M. The Rietveld method. **Physica Scripta**, [s. l.], v. 89, n. 9, p. 98002, 2014.

ROCA, A. G. et al. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [s. l.], v. 42, n. 22, p. 224002, 2009.

RONDINONE, Adam J.; SAMIA, Anna C. S.; ZHANG, Z. John. Characterizing the magnetic anisotropy constant of spinel cobalt ferrite nanoparticles. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 76, n. 24, p. 3624–3626, 2000.

ROUTRAY, Krutika; SAHA, Sunirmal; BEHERA, Dhruvananda. Rare-earth ( $\text{La}^{3+}$ ) substitution induced changes in the structural, dielectric and magnetic properties of nano- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  for high-frequency and magneto-recording devices. **Applied Physics A**, [s. l.], v. 125, 2019.

SAFI, Rohollah et al. The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 396, p. 288–294, 2015.

SAJJIA, M. et al. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process. **Ceramics International**, [s. l.], v. 40, n. 1 PART A, p. 1147–1154, 2014.

SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 554–563, 1979.

SAMAD, Rubiya; RATHER, Mehraj ud Din; WANT, Basharat. Dielectric, ferroelectric and magnetic properties of  $\text{Pb}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  –  $\text{CoPr}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$  ceramic composite. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.

l.], v. 715, p. 43–52, 2017.

SATHEESHKUMAR, M. K. et al. Study of structural, morphological and magnetic properties of Ag substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by honey assisted combustion method and evaluation of their antibacterial activity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 469, n. August 2018, p. 691–697, 2019.

SHANG, Tao et al. Effects of ordered mesoporous structure and La-doping on the microwave absorbing properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 434, p. 234–242, 2018.

SHARIFI DEHSARI, Hamed; ASADI, Kamal. Impact of Stoichiometry and Size on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 122, n. 51, p. 29106–29121, 2018.

SHARMA, Rimi et al. Boosting the catalytic performance of pristine CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with yttrium (Y<sup>3+</sup>) inclusion in the spinel structure. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 90, p. 94–103, 2017.

SHEN, Wei et al. Synthesis of nonstoichiometric Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their excellent electromagnetic wave absorption property. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 774, p. 997–1008, 2019.

SHINDE, Vishnu S. et al. Structure, Morphology, Cation Distribution and Magnetic Properties of Cr<sup>3+</sup>-Substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 945–955, 2019.

SHIRSATH, Sagar et al. Ferrites Obtained by Sol–Gel Method. In: [s.l.: s.n.].

SHU, Chang; QIAO, Haoxue. Tuning magnetic properties of magnetic recording media cobalt ferrite nano-particles by co-precipitation method. In: 2009 SYMPOSIUM ON PHOTONICS AND OPTOELECTRONICS 2009, **Anais...** : IEEE, 2009.

SICKAFUS, Kurt E.; WILLS, John M.; GRIMES, Norman W. Structure of Spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 82, n. 12, p. 3279–3292, 2004.

SINGH YADAV, Raghvendra et al. Structural, magnetic, elastic, dielectric and electrical properties of hot-press sintered  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x=0.0, 0.5$ ) spinel ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 447, p. 48–57, 2018.

SODAEI, Tahmineh; GHASEMI, Ali; SHOJA RAZAVI, Reza. Cation distribution and microwave absorptive behavior of gadolinium substituted cobalt ferrite ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 706, p. 133–146, 2017.

SOLER, Maria A. G. et al. Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low pH magnetic fluid. **Langmuir**, [s. l.], v. 23, n. 19, p. 9611–9617, 2007.

SPALDIN, Nicola A. **Magnetic materials: fundamentals and applications**. [s.l.] : Cambridge university press, 2010.

SRINIVASAMURTHY, K. M. et al. Tuning of ferrimagnetic nature and hyperfine interaction of  $\text{Ni}^{2+}$  doped cobalt ferrite nanoparticles for power transformer applications. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 8, p. 9194–9203, 2018.

SRINIVASAN, Sumithra Y. et al. Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology. **Nanomedicine**, [s. l.], v. 13, n. 10, p. 1221–1238, 2018.

SUGIMOTO, Mitsuo. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 82, n. 2, p. 269–280, 1999.

SUN, Yu-jia et al. Synthesis, structure and magnetic properties of spinel ferrite  $(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$  from low nickel matte. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 18, p. 16474–16481, 2017.

TAHAR, L. Ben et al. Magnetic properties of  $\text{CoFe}_{1.9}\text{RE}_{0.1}\text{O}_4$

nanoparticles (RE=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho) prepared in polyol. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 320, n. 23, p. 3242–3250, 2008.

TATARCHUK, Tetiana et al. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications BT - Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. In: (Olena Fesenko, Leonid Yatsenko, Eds.) 2017, Cham. **Anais...** Cham: Springer International Publishing, 2017.

THANDAPANI, Prabhakaran; HEMALATHA, J. Combustion synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, 2016.

TOLANI, Smita C.; GOLHAR, A. R.; REWATKAR, K. G. A review of morphological, structural behaviour and technological applications of ferrites. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 2104, n. 1, p. 30032, 2019.

TORKIAN, Shahab; GHASEMI, Ali; SHOJA RAZAVI, Reza. Cation distribution and magnetic analysis of wideband microwave absorptive  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 9, p. 6987–6995, 2017.

URUSOV, V. S. Interaction of cations on octahedral and tetrahedral sites in simple spinels. **Physics and Chemistry of Minerals**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–5, 1983.

VAITHYANATHAN, V. et al. Structural and magnetic properties of Sn and Ti doped Co ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 382, p. 88–92, 2015.

VELHO-PEREIRA, S. et al. Antibacterial action of doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals on multidrug resistant bacterial strains. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 52, p. 282–287, 2015.

VENTURINI, Janio et al. Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 11, p. 12381–12388, 2018.

VENTURINI, Janio et al. The influence of solvent composition in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): A route to tuning its magnetic and mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 39, n. 12, p. 3442–3449, 2019. a.

VENTURINI, Janio et al. Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): A pathway to switching the inversion degree of spinels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 482, n. March, p. 1–8, 2019. b.

VERMA, A. et al. High-resistivity nickel–zinc ferrites by the citrate precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 192, n. 2, p. 271–276, 1999.

VLAZAN, Paulina; STOIA, Marcela. Structural and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders, prepared using a modified Pechini method. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 530–536, 2018.

WRIEDT, H. A. The Fe-O (Iron-Oxygen) System. **Journal of Phase Equilibria**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 170–200, 1991.

WU, Xiaofei et al. Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 3, p. 4246–4255, 2016.

YADAV, Raghvendra Singh et al. Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 45002, 2017.

ZAKI, H. M.; DAWOUD, H. A. Far-infrared spectra for copper–zinc mixed ferrites. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 405, n. 21, p. 4476–4479, 2010.

ZAMPIVA, R. Y. S. et al. Influence of the fuel composition and the fuel/oxidizer ratio on the combustion solution synthesis of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst nanoparticles. **FME Transactions**, [s. l.], v. 46, n. 2, 2018.

ZAMPIVA, Rúbia Young Sun et al. Role of the fuel stoichiometry and post-treatment temperature on the spinel inversion and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles produced by solution combustion synthesis. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 138, p. 111238, 2021.

ZHANG, F. et al. Spin-spray ferrite-plated co ferrite films with high coercivity for perpendicular magnetic recording media. **IEEE Transactions on Magnetics**, [s. l.], v. 35, n. 5 PART 1, p. 2751–2753, 1999.

ZHANG, Ru et al. Dielectric and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by sol-gel auto-combustion method. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 98, p. 133–138, 2018.

ZHANG, Shenli et al. Vapor diffusion synthesis of rugby-shaped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites as absorbing materials. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 630, p. 195–201, 2015.

ZHAO, Jiahui et al. Dielectric relaxation and magnetic resonance in microwave absorption performance of Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) nanocrystals. **Ceramics International**, [s. l.], v. 45, n. 15, p. 18347–18355, 2019.

ZIARKOWSKA, Weronika; NOWICKI, Michał; CHARUBIN, Tomasz. Magnetic Moment Measurement Stand. In: [s.l: s.n.]. p. 178–185.

ZONG, Meng et al. Influence of (RGO)/(ferrite) ratios and graphene reduction degree on microwave absorption properties of graphene composites. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 644, p. 491–501, 2015.