



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FERRITAS DO TIPO
 $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) PELO MÉTODO
HIDROTHERMAL DE MICRO-ONDAS**

São Luís – MA
2016

JÉSSICA ANDREZA OLIVEIRA RODRIGUES

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FERRITAS DO TIPO
 $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) PELO MÉTODO
HIDROTERMAL DE MICRO-ONDAS**

Monografia apresentada ao Curso de Química Industrial da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

Andreza Oliveira Rodrigues, Jéssica.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FERRITAS DO TIPO $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) PELO MÉTODO HIDROTERMAL DE MICRO-ONDAS/ Jéssica Andreza Oliveira Rodrigues. - 2016.

54 p.

Orientador (a): Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

Monografia (Graduação) – Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, São Luís – MA, 2016.

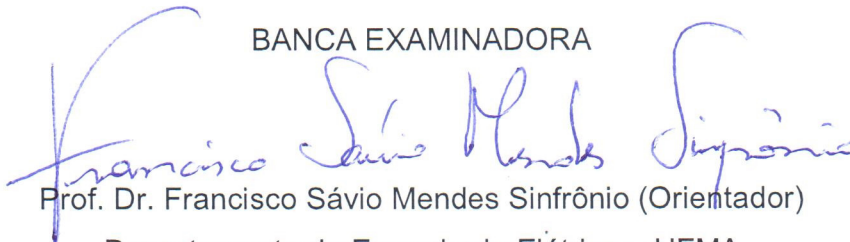
1. Ferritas binárias. 2. Método hidrotermal de micro-ondas. 3. Nanopartículas.
I. Sávio Mendes Sinfrônio, Francisco. II. Título.

JÉSSICA ANDREZA OLIVEIRA RODRIGUES

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FERRITAS DO TIPO
 $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) PELO MÉTODO
HIDROTHERMAL DE MICRO-ONDAS

Aprovada em: 02/09/2016

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio (Orientador)

Departamento de Engenharia Elétrica – UFMA



Prof. Dr. Nestor Everton Mendes Filho

Departamento de Tecnologia Química – UFMA



Prof. Dr. Joacy Batista de Lima

Departamento de Química – UFMA

AGRADECIMENTOS

Ao meu senhor e salvador Jesus Cristo, por tudo que vem realizando em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio, pela oportunidade, confiança, orientação e amizade.

Aos professores do Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental, Adeilton Maciel, Márcio Almeida e Cáritas Mendonça, pelos ensinamentos científicos e pela disponibilidade do laboratório.

Ao Prof. Dr. Alan Menezes por toda a atenção, dedicação e apoio prestado na execução desse trabalho.

Aos meus amados pais, Rosanne e Célio Rodrigues, por estarem sempre ao meu lado, me incentivando e acreditando nos meus sonhos independentemente de qualquer coisa. São sem dúvida o meu exemplo de força e dedicação. Se me tornei o que sou hoje é por mérito de vocês, pois são os melhores pais do mundo.

À minha avó, Raimunda Oliveira, pelo amor de mãe e pelo apoio familiar. Aos meus tios, tias, primos e primas por apoiarem as minhas escolhas; A minha madrinha, Rosilene Oliveira por ser minha segunda mãe e por ter colocado no mundo os meus amores, Igor e Yasmim.

Ao meu irmão Natanael Rodrigues, por sempre trazer alegria à minha vida e acreditar nos meus sonhos tanto quanto eu.

Aos meus companheiros da CEA, Renilma, Pedro, Sérgio, Mikaelly, Tayanne, Patrícia e Neto. E do NCCA, Rógenes, Wanderson, Michell, Luciano, Jefferson, Ana Cristina, Ângela, Wendel, Ana Flávia, Rilza e Neurene.

Aos meus grandes e melhores amigos, Bia, Fernanda e Jhon, aos quais não poderia, de forma alguma, deixar de citar. Vocês se tornaram irmãos para mim, dentro e fora da universidade.

Aos demais professores e alunos do curso de Química Industrial da Universidade Federal do Maranhão, que me acompanharam durante todos esses anos.

Aos meus eternos amigos do Instituto Federal do Maranhão, que me ensinaram a superar qualquer obstáculo com um sorriso no rosto.

*“Os ideais que iluminaram o meu caminho,
a bondade, a beleza e a verdade.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar ferritas binárias do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) pelo método hidrotermal de micro-ondas. Para tanto, tais sólidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-x por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM). Os resultados de DRX sugerem a formação de nanopartículas cúbicas monofásicas, com exceção da estrutura tetragonal bifásica $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$. Os espectros do FTIR exibem estiramentos vibracionais para as ligações $\nu(\text{M-O})_A$ na ordem de 600 cm^{-1} e $\nu(\text{M-O})_B$ por volta de 400 cm^{-1} . Os espectros Raman exibem os cinco modos vibracionais (A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$) característicos das ferritas cúbicas e os dez modos vibracionais ($2A_{1g} \oplus 3B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 4E_g$) da ferrita tetragonal. Segundo VSM, os materiais apresentaram comportamentos magnéticos como o ferrimagnetismo. Dessa forma, o método hidrotermal de micro-ondas se mostrou eficaz quanto a formação de ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$).

Palavras-chave: Método hidrotermal de micro-ondas; Ferritas binárias; Nanopartículas.

ABSTRACT

The objective of this work was to synthesize and characterize binary ferrites type $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) by hydrothermal method microwave. To achieve such solids were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) Wavelength Dispersion X-Ray Fluorescence Spectroscopy (WDXRF) Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy and Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The XRD results suggest the formation of nanoparticles cubic monophasic, with except $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ biphasic tetragonal structure. The FTIR spectra exhibit vibrational stretches for connections $\nu(\text{M-O})_A$ in the order of 600 cm^{-1} and $\nu(\text{M-O})_B$ around 400 cm^{-1} . The Raman spectra exhibit the five vibrational modes (A_{1g} , E_g and $3T_{2g}$) characteristic of cubic ferrites and the ten vibrational modes ($2A_{1g} \oplus 3B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 4E_g$) of tetragonal ferrite. According to VSM, the materials showed magnetic behaviors such as ferrimagnetism. Thus, the microwave hydrothermal method was effective as the formation of ferrites type $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$).

Keywords: Microwave hydrothermal method; Binary ferrites; Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral do espinélio AB_2O_4 (ANTONIO, 2006).....	3
Figura 2: Curva de histerese magnética. (CALLISTER, 2007)	5
Figura 3: Curvas de histerese características de materiais moles (<i>soft</i>) e duros (<i>hard</i>). (FRANCO, 2009)	6
Figura 4: Ilustração demonstrando de forma simplificada a diferença entre o aquecimento convencional e o auxiliado por micro-ondas (ANDRADE, 2012). .	8
Figura 5: Estabilização relativa de um estado de transição mais polar. (ANDRADE, 2012)	8
Figura 6: Difratogramas de Raios X das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00$; $0,20$; $0,50$; $0,70$; $1,00$).	22
Figura 7: Espectro de FTIR das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00$; $0,20$; $0,50$; $0,70$; $1,00$).	24
Figura 8: Espectro Raman das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00$; $0,20$; $0,50$; $0,70$; $1,00$).	28
Figura 9: Curvas de magnetização das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00$; $0,20$; $0,50$; $0,70$; $1,00$).	31
Figura 10: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $Cu_{1,0}Fe_{2,0}O_4$	47
Figura 11: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $Co_{0,20}Cu_{0,80}Fe_{2,0}O_4$	48
Figura 12: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $Co_{0,50}Cu_{0,50}Fe_{2,0}O_4$	49
Figura 13: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $Co_{0,70}Cu_{0,30}Fe_{2,0}O_4$	50
Figura 14: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$	51
Figura 15: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $Cu_{1,0}Fe_{2,0}O_4$	52
Figura 16: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $Co_{0,20}Cu_{0,80}Fe_{2,0}O_4$.	53
Figura 17: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $Co_{0,50}Cu_{0,50}Fe_{2,0}O_4$.	54
Figura 18: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $Co_{0,70}Cu_{0,30}Fe_{2,0}O_4$.	55
Figura 19: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação do grau de inversão i na estrutura do espinélio.	4
Tabela 2: Reagentes.....	17
Tabela 3: Composição elementar das ferritas.	20
Tabela 4: Parâmetro de rede, <i>Goodness-of-fit</i> (Gof), Resíduo ponderado (R_{wp}), tamanho do cristalito (D), microdeformação (ϵ) e densidade de Raios X (ρ_x) das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).....	21
Tabela 5: Modos vibracionais e constante de força das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).....	25
Tabela 6: Modos ativos no Raman das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).	29
Tabela 7: Magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r), coercividade (H_c) e momento magnético (nB) das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).	32

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1. Espinélios e Ferritas.....	3
2.2. Método Hidrotermal de Micro-Ondas	6
2.3. Técnicas Utilizadas na Caracterização das Ferritas	10
2.3.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda	10
2.3.2. Difractometria de Raios X.....	11
2.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	12
2.3.4. Espectroscopia Raman	13
2.3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante.....	14
3. OBJETIVOS.....	16
3.1. Objetivo Geral.....	16
3.2. Objetivos Específicos.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1. Reagentes.....	17
4.2. Síntese.....	17
4.3. Caracterização	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1. Composição Química.....	20
5.2. Propriedades Estruturais.....	20
5.3. Propriedades Vibracionais	22
5.3.1. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	22
5.3.2. Espectroscopia Raman	26
5.4. Propriedades Magnéticas	29
6. CONCLUSÕES.....	33
7. REFERENCIAS	34
ANEXOS	46

1. INTRODUÇÃO

As ferritas do tipo espinélio são óxidos magnéticos isolantes, representadas pela fórmula química MFe_2O_4 , na qual M representa um íon metálico divalente como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc. Tem se destacado por suas enormes aplicações tecnológicas como: Biomedicina, catalisadores, sistemas ferrofluidos, biossensores, gravação magnética, telecomunicações, cerâmica de revestimentos, entre outros (ZHANG *et al.*, 2015; REITZ, *et al.*, 2008; KUMAR *et al.*, 2014; WAHBA e MOHAMED, 2015). Consistem de uma mistura de óxidos metálicos, dos quais 70% do total da composição consiste em óxido de ferro (Fe_2O_3) e os 30% restantes são constituídos por óxidos de outros metais de transição (GOLDMAN, 2006). Nesta estrutura, os íons de diferentes estados de oxidação estão presentes em ambos os sítios tetraédricos e octaédricos. (COSTA *et al.*, 2011).

Entre os espinélios mais importantes estão o de cobalto ($CoFe_2O_4$) e cobre ($CuFe_2O_4$) que exibem uma elevada magnetização de saturação (M_s), elevada coercividade (H_c), anisotropia magnética, boa estabilidade química e excelente atividade catalítica. Além disso, a obtenção de uma nova composição química para esses óxidos é de grande importância devido à elevação de características, tais como a magnetização e a resistividade elétrica (ALBUQUERQUE *et al.*, 2012; BHUKAL *et al.*, 2014; KOOTI e AFSHARI, 2012). Porém, todas essas importantes propriedades dos espinélios dependem de vários fatores como a dimensão das partículas, as propriedades redoxes dos íons metálicos e sua distribuição entre os sítios tetraédricos e octaédricos (JAUHAR & SINGHAL, 2014).

Dessa forma, tais materiais cerâmicos vem despertando grande interesse devido tais propriedades e muito tem se discutido sobre a confiabilidade dos seus métodos de obtenção (PULLAR, 2012; SOSMAN *et al.*, 2006; SPALDIN, 2010). Na verdade, as propriedades químicas, dielétricas, ópticas e magnéticas de ferritas são intensamente influenciadas pelo método de preparação (KALE *et al.*, 2006). Existem muitos métodos utilizados para síntese de ferritas, como sol-gel, co-precipitação, precursor polimérico, microemulsão inversa, sonoquímico, hidrotermal convencional, solvatermal e o método de combustão (ALIA *et al.*,

2016; RASHAD *et al.*, 2015; MARTINS *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2015; ABBAS *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2013; LIN *et al.*, 2015; ANGADI *et al.*, 2016)

Recentemente, o aquecimento dielétrico tem sido associado a metodologia hidrotérmica para maximizar os rendimentos da reação e simplificar os procedimentos operacionais. Assim, este método passou a ser utilizado para sintetizar materiais ferromagnéticos (WANG *et al.*, 2016) gerando estruturas espinélios bem definidas, em baixo custo e tempo operacional (MELO *et al.*, 2015)

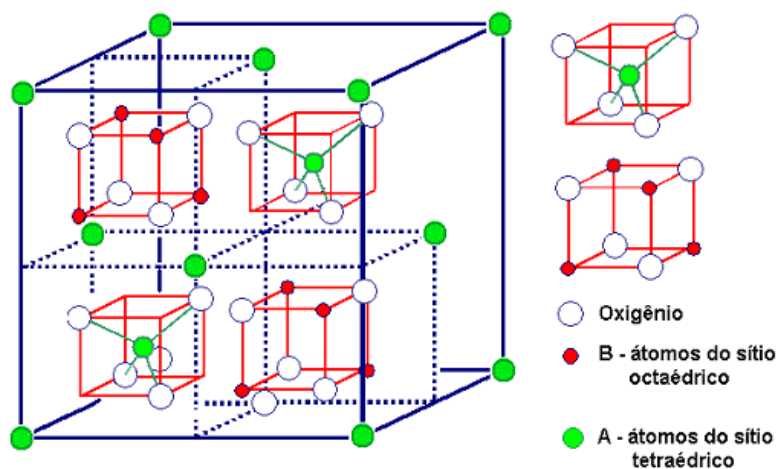
Mediante a importância do método de obtenção, este trabalho tem como objetivo sintetizar ferritas binárias do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, bem como, caracterizar suas propriedades composicionais, estruturais, vibracionais e magnéticas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Espinélios e Ferritas

Segundo CULLITY e GRAHAM (2009), os espinélios são óxidos mistos, de fórmula geral AB_2O_4 (Figura 1), cuja estrutura é formada por um empacotamento cúbico de face centrada, pertencendo ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. De um total de 96 interstícios atômicos, somente 24 interstícios são ocupados por cátions. Neste caso, são gerados 16 sítios octaédricos e 8 tetraédricos, deixando os outros 72 interstícios (56 sítios tetraédricos e 16 octaédricos) disponível para ocupação adicional (SEKULIC *et al.*, 2013; MALLAPUR *et al.*, 2009).

Figura 1: Estrutura geral do espinélio AB_2O_4 (ANTONIO, 2006).



Dentre os materiais ditos espinélios, destacam-se as ferritas devido às suas enormes aplicações tecnológicas. Esses óxidos podem ser considerados normais, inversos e parcialmente inversos, de acordo com a distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos e o grau de inversão.

Tabela 1: Variação do grau de inversão i na estrutura do espinélio.

i	Estrutura	
0	$(A)_A[B_2]_B O_4$	Normal
1	$(B)_A[AB]_B O_4$	Inverso
$0 \leq i \leq 1$	$(A_{1-i}B_i)_A[A_iB_{2-i}]_B O_4$	Misto

Desta forma é possível deduzirmos a partir das fórmulas citadas (Tabela 1) que as espécies entre “parênteses” designam os íons localizados nos sítios tetraédricos, enquanto aqueles notados entre “colchetes” referem-se aos íons nos sítios octaédricos. Assim o espinélio é dito normal quando os cátions A^{2+} ocupam apenas os sítios tetraédricos e B^{3+} os sítios octaédricos. No espinélio inverso os cátions A^{2+} tendenciosamente passam a ocupar os sítios octaédricos. E no espinélio parcialmente inverso ou misto, os cátions A^{2+} e B^{3+} ocupam ambos os sítios tetraédricos e octaédricos (ANDRADE, 2012; ANTONIO, 2006).

Por exemplo, $CoFe_2O_4$ é um espinélio inverso, enquanto que $ZnFe_2O_4$ é um espinélio normal, apesar de Zn^{2+} e Co^{2+} possuírem raios iônicos muito próximos. Temos ainda que $NiAl_2O_4$ é parcialmente inversa, $NiCr_2O_4$ normal e $NiFe_2O_4$ inversa. As divergências podem ser explicadas por uma preferência "individual" dos sítios pelos íons (MARTINS e TRINDADE, 2012).

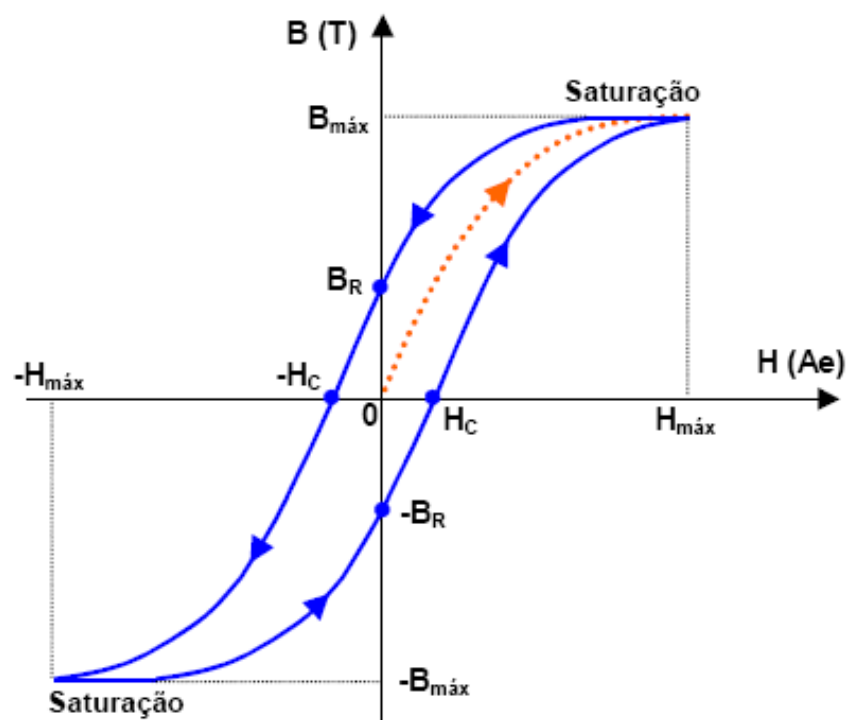
Segundo Harris, *et al* (2009), devido às baixas perdas pelas correntes de *Foucault*, não existem outros materiais com tal valor elevado para aplicações eletrônicas em termos de geração de energia, condicionamento e conversão, como as ferritas. Para tanto, esses materiais demonstram um comportamento ferrimagnético, pois possuem íons distintos que se orientam de forma antiparalela e desigual e, como os íons têm momentos magnéticos diferentes, a magnetização não é nula (KELSALL, 2005) (ARAÚJO, 2009).

Quando um campo magnético externo de elevada intensidade (H) é aplicado a um material ferromagnético faz com que os domínios sejam alinhados e cresçam à custa dos que estão orientados de forma desfavorável. Esse aumento permanece, com o aumento da força do campo, até que todos os domínios tornem-se alinhados com o campo chegando à saturação (M_s ou $B_{máx}$) (CALLISTER, 2007).

Com a diminuição do campo H para zero, a magnetização reduzirá a um valor diferente de zero em consequência do aprisionamento de paredes que fazem certa quantidade de domínios permanecerem alinhados. Logo, a amostra terá uma magnetização remanescente (M_r ou B_r) (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Se aplicado um campo externo com sentido oposto ao anterior, os domínios se reorientam até à desmagnetização da amostra no ponto H_c , onde a magnetização é zero. Esta propriedade é chamada de coercividade e é entendida como a característica que um material tem em resistir a um campo desmagnetizante. Uma continuação do campo no sentido oposto acarreta um aumento da magnetização no mesmo sentido até atingir a saturação. Com uma segunda reversão do campo, completa-se a curva de histerese simétrica produzindo tanto uma magnetização remanescente negativa ($-M_r$) bem como uma coercividade positiva (H_c) (CALLISTER, 2007; BUSCHOW e BOER, 2003).

Figura 2: Curva de histerese magnética. (CALLISTER, 2007)

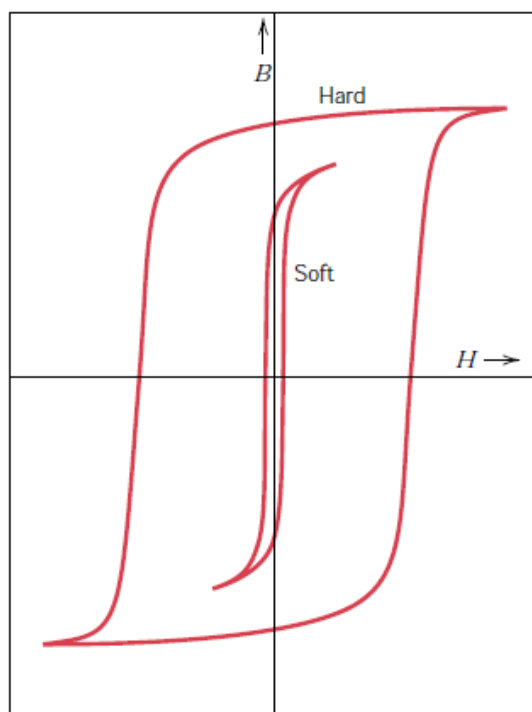


Por meio do valor da coercividade é possível classificar os materiais em *moles* ou *duros*. Ferritas moles são os materiais magnéticos que não retêm o seu magnetismo depois de serem magnetizados. Estes tipos de materiais

incluem ferritas de cobalto, níquel, zinco, manganês e magnésio com estrutura de espinélio. Eles são largamente utilizados em núcleos de transformadores, onde respondem rapidamente a um campo oscilante.

Ferritas duras são ímãs permanentes porque elas podem manter o seu magnetismo depois de serem magnetizadas. Tem ampla aplicação em dispositivos de memória magnética como disquetes, HD de computadores, e tarja de cartões bancários. (JAHANBIN *et al.*, 2010)

Figura 3: Curvas de histerese características de materiais moles (*soft*) e duros (*hard*). (FRANCO, 2009)



2.2. Método Hidrotermal de Micro-Ondas

De um modo geral, a aplicação de uma nova tecnologia requer que a mesma seja capaz de produzir mais benefícios, além de comodidade quando comparada com as tecnologias em uso. Desse modo, ao comparar aos métodos convencionais de obtenção de óxidos, o método hidrotermal de micro-ondas é um novo método de grande interesse no processamento de materiais orgânicos

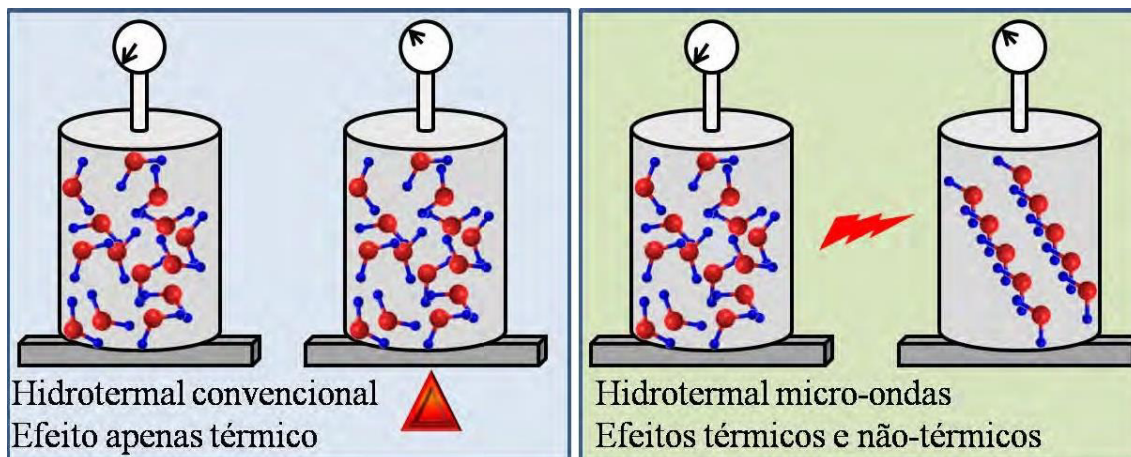
e inorgânicos, e se mostra como uma tecnologia alternativa capaz de superar as expectativas, uma vez que estão envolvidas as inúmeras vantagens do método hidrotermal bem como o aquecimento por micro-ondas, podendo assim se obter diversos tipos de materiais em baixas temperaturas e em baixo tempo de síntese, com propriedades interessantes para aplicação tecnológica (WU *et al.*, 2005)

Atualmente o processamento de óxidos semicondutores em condições hidrotermais assistido por micro-ondas constituem um importante aspecto do processamento de materiais por causa de suas vantagens na preparação de nanopartículas altamente monodispersas com controle de tamanho e morfologia. Há um grande número de relatos na literatura a respeito da preparação de diversos óxidos metálicos por este método, dentre os quais se destacam: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , CuO , Al_2O_3 , Dy_2O_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , etc. (OLIVEIRA, 2009)

O aquecimento por micro-ondas se deve a habilidade de certas substâncias de transformarem energia eletromagnética em calor, sendo bem diferente dos processos de aquecimento usuais (condução, irradiação, convecção). O uso das micro-ondas permite transferir a energia diretamente para dentro do material onde é convertida em calor através da interação dos átomos e moléculas com o campo eletromagnético, em processos de condução iônica, relaxação dipolar, interação fóton-fônon.

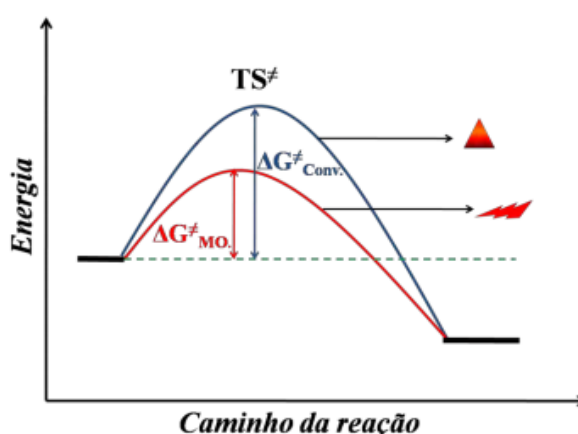
Assim, com micro-ondas é possível um aquecimento volumétrico do material, o que resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento. Assim, o aumento na cinética de cristalização em até duas ordens de magnitude é conseguido devido ao superaquecimento localizado na solução provocado pelas micro-ondas, reduzindo marcadamente os tempos de processamento. Essas vantagens fazem a tecnologia de micro-ondas muito atrativa em virtude de seus potenciais econômicos e benefícios tecnológicos. (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001).

Figura 4: Ilustração demonstrando de forma simplificada a diferença entre o aquecimento convencional e o auxiliado por micro-ondas (ANDRADE, 2012).



O aquecimento através das micro-ondas advém das interações do material com a radiação eletromagnética, devido ao fenômeno de polarização dipolar. Assim quanto maior a polaridade, maior a interação com as micro-ondas. (PERREUX e LOUPY, 2001). A Figura 5 apresenta uma ilustração da mesma reação ocorrendo sob a influência do aquecimento convencional e o aquecimento induzido por micro-ondas.

Figura 5: Estabilização relativa de um estado de transição mais polar. (ANDRADE, 2012)



Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade

térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas (FORTUNY *et al.*, 2008).

O aquecimento de um material por meio da irradiação por micro-ondas é devido à interação das ondas eletromagnéticas com o dipolo elétrico de uma molécula. Esse aquecimento, pode ser simplificarmente entendido, fazendo-se uma analogia ao que acontece com as moléculas quando submetidas à ação de um campo elétrico. Quando o campo é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico, tendem a alinhar-se com o campo e quando este campo é removido ocorre uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar para o estado anterior (menos alinhado), dissipando a energia absorvida na forma de calor.

A princípio, quanto maior for o dipolo mais intensa deve ser a orientação molecular sob a ação do campo elétrico. Se o campo elétrico pudesse ser ligado e desligado (ou se os polos positivo e negativo) se alternassem com certa frequência teríamos então uma situação similar com aquela onde o campo elétrico da onda eletromagnética interage com a molécula, aumentando a sua energia rotacional (BRAGA *et al.*, 2012).

A capacidade de um material específico para absorver a energia de microondas e convertê-la em calor desempenha um papel vital no aquecimento por microondas. Ela depende das propriedades dielétricas do material, isto é, constante dielétrica (ϵ'), e perda dielétrica (ϵ''). O primeiro descreve a capacidade das moléculas a serem polarizados por um campo elétrico, enquanto que a última mede a eficiência com que a energia da radiação eletromagnética pode ser convertida em calor (YIN, 2012).

Basicamente existem três tipos de materiais, com relação à forma de interação com as micro-ondas. Os materiais transparentes às micro-ondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. A última categoria de materiais que pode ser dividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Esses materiais interagem com as micro-ondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a categoria de

materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas (FORTUNY *et al.*, 2008).

Durante o aquecimento dielétrico, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o interior do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura (PINTO *et al.*, 2008). A energia de micro-ondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta, em geral, em significativa economia de energia e redução do tempo de processamento, o que vem mostrando ser o fator decisivo na aceitação do uso das micro-ondas em muitas aplicações industriais (ARRUDA e SANTELLI, 1997; BARBOZA *et al.*, 2001).

Komarmeni *et al* (1998) foram os pioneiros a trabalhar com a rota de síntese hidrotermal de micro-ondas para vários tipos de materiais na forma de pós. Por outro lado, Kholam *et al* (2002) relatam vários tipos de óxidos (simples ou compostos por mais de um cátion) têm sido sintetizados, na forma de pós, pelo método hidrotermal de micro-ondas com um controle físico e químico de suas características. As maiores vantagens desse método sobre os processos convencionais são: o rápido aquecimento, cinética mais rápida, baixas temperaturas de síntese, a boa pureza das fases e elevada reprodutibilidade.

2.3. Técnicas Utilizadas na Caracterização das Ferritas

2.3.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda

A espectrometria de fluorescência de raios-x é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. Na espectrometria de fluorescência de Raios X uma fonte de radiação de elevada energia, provoca a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar.

Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia, ele absorve esta energia, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Neste estado o átomo estará numa situação instável, chamada “estado excitado”. Na natureza tudo tende a buscar o estado de estabilidade, desta forma o átomo excitado tende naturalmente a retornar ao seu estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia. Esta energia envolvida na absorção é uma característica específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação. (BECKHOFF *et al.*, 2006)

2.3.2. Difratometria de Raios X

A difratometria de raios x corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros.

Os Raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de Raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de Raios X. (BISH e REINOLDS, 1989).

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arrançados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos Raios X podem ser observados em vários ângulos. (CULLITY, 1978)

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de Raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos Raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é

expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número inteiro (ordem de difração), “d” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos Raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. (JENKINS, 1986).

2.3.3. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier tem uma larga faixa de aplicações que vai desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos como células e tecidos (BERTHOMIEU e HIENERWADEL, 2009).

Assim como qualquer técnica espectroscópica, a espectroscopia no IV é devida à interação da radiação, no caso IV, com a matéria, e ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente. A faixa de radiação do infravermelho, no espectro eletromagnético, ocorre na faixa entre o visível e micro-ondas (Figura 1), sendo que a faixa de maior interesse se encontra na região de 4000 a 400 cm^{-1} (CANTOR & SCHIMMEL, 1980).

Para que uma determinada molécula apresente absorção no IV, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos são as alterações da distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição dessa distância, alternadamente. Já as deformações angulares podem consistir

de uma mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula. (GRIFFTHS, 1975)

O número de modos vibracionais de uma molécula é determinado de acordo com seus graus de liberdade de vibração, por exemplo, uma molécula não linear (de n átomos) tem $3n-6$ graus de liberdade vibracionais, já moléculas lineares apresentam $3n-5$ graus de liberdade vibracionais (CANTOR e SCHIMMEL, 1980)

2.3.4. Espectroscopia Raman

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando radiação de mesma energia ou de energia diferente daquela incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia.

Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática, portanto) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. Caso seja utilizado um microscópio óptico convencional no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia Raman, a qual permite o estudo de áreas de até 1 μm de diâmetro (ROUSSEAU *et al.*, 1981).

O interessante é que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas. É por esse motivo que essa ferramenta é tão poderosa, permitindo inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que tem diferentes

estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química (RODRIGUES, 2004).

Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia é chamado de espectro Raman. Cada espécie química, seja um pigmento, corante, substrato, aglutinante, veículo ou verniz, fornece um espectro que é como sua impressão digital, permitindo sua identificação inequívoca ou, por exemplo, a detecção de alterações químicas decorrentes de sua interação com outras substâncias ou com a luz. (RODRIGUES e GALZERANI, 2012)

2.3.5. Magnetometria de Amostra Vibrante

Os materiais magnéticos são classificados em duas grandes categorias, moles ou duros. Materiais magnéticos moles são caracterizados por uma alta permeabilidade e pequenos valores de coercividade, normalmente menos de 1 Oe. Materiais magnéticos duros são frequentemente utilizados em aplicações de imã permanente, e são caracterizados pela alta magnetização de saturação, grandes valores de coercividade, normalmente superiores a 10 kOe.

Materiais magnéticos intermediários são geralmente caracterizados por valores de coercividade na ordem de 1 kOe, e são normalmente utilizados em meios magnéticos. Como exemplo: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$, $\text{Co}_{77}\text{Ni}_{10}\text{O}_{13}$ e filmes finos. As características de qualquer material magnético, se é duro, mole, ou intermediário, são melhores descritos em termos de sua curva de histerese. O método de medição mais comum empregado para determinações da curva de histerese em temperatura ambiente, é o magnetômetro de amostra vibrante (VSM) (BERTRAM, 1994).

A magnetometria de amostra vibrante é uma técnica utilizada para medir as propriedades magnéticas dos materiais em função do campo magnético, da temperatura e do tempo. É ideal para pesquisa e desenvolvimento, testes de

produção, qualidade e controle de processo. Os pós, sólidos, líquidos, cristais individuais, e filmes finos são todos facilmente acomodados em um VSM. (VALENZUELA, 1994)

Se um material é colocado dentro de um campo magnético uniforme H , um momento magnético M será induzido na amostra. Em um VSM, a amostra é colocada adequadamente dentro de bobinas de detecção, e é submetida um movimento senoidal, isto é, vibrado mecanicamente. As alterações de fluxo magnético resultantes induzem uma tensão nas bobinas de detecção que é proporcional ao momento magnético da amostra. O campo magnético pode ser gerado por um eletroímã, ou eletroímã supercondutor. A variação de temperatura pode ser alcançada usando sistemas criogénicos ou conjuntos de fornos (MALLINSON, 1993).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

- Obter ferritas binárias do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) pelo método hidrotermal de micro-ondas.

3.2. Objetivos Específicos

- Otimizar o processo de síntese com base no método hidrotermal de micro-ondas.
- Estudar a composição das ferritas binárias por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Comprimento de Onda.
- Determinar as características estruturais das ferritas obtidas por Difratomia de Raios X.
- Caracterizar o comportamento espectroscópico das ferritas por Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman.
- Observar o comportamento magnético das ferritas por Magnetometria de Amostra Vibrante.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados apresentaram grau analítico como descrito na Tabela 2.

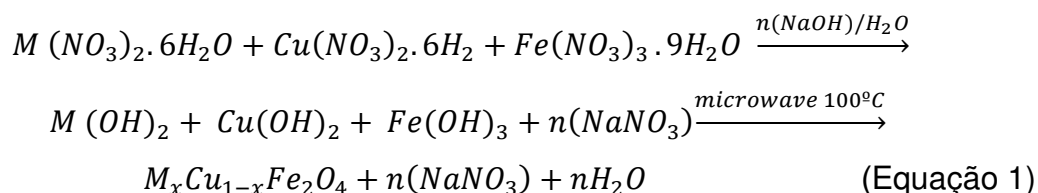
Tabela 2: Reagentes

Reagentes	Fórmula Química	MM (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Marca
Nitrato de Cobalto	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	291,0	98 – 100	Sigma-Aldrich
Nitrato de Ferro	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	404,0	98 – 100	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cobre	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	241,60	98 - 100	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,0	99	Sigma-Aldrich

4.2. Síntese

O método hidrotermal assistido por micro-ondas foi utilizado para a obtenção de todas as ferritas. Para tanto, foram preparadas soluções aquosas 0,05 mol.L⁻¹ dos nitratos de cobre, cobalto e ferro, separadamente (Tabela 2). Posteriormente, tais soluções foram misturadas de acordo com a estequiometria de interesse e a mistura foi então transferida para o vaso reacional, onde seu pH é elevado à 13 pela adição de solução aquosa de NaOH (2,00 mol.L⁻¹).

Em seguida, a mistura reacional foi tratada em reator hidrotermal de micro-ondas, modelo RMW-1 da marca iSTEC, a 100°C, por 40 min, utilizando uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Então os sólidos obtidos foram filtrados, e lavados repetitivamente com água ultrapura até pH 7,0. Por fim, foram secos em estufa a 100 °C por 2h e desaglomerados em almofariz. A reação de síntese é representada pela Equação 1.



4.3. Caracterização

A composição elementar e fórmula química de ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) foram confirmadas por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda, utilizando um S8 Tiger (Bruker) com tubo de Ródio (Rh), o qual foi operado entre 30 - 50 kV/20 - 33 mA, cristais de XS-55, PET, LiF200, XS-GE-55 e colimador de $0,23^\circ$ e $0,40^\circ$, além da utilização de filmes Myler® ($3,6 \mu m$) e recipientes de teflon. A técnica foi realizada na Central de Energia e Ambiente (CEA) da Universidade Federal do Maranhão.

Para a técnica de Difractometria de Raios X, foi utilizado o difratômetro D8 Advance (Bruker) com radiação $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) tubo operando a 40 kV/40 mA e detector linear LynxEye. Os dados foram coletados em geometria do tipo Bragg-Brentano na faixa de $20 - 100^\circ$ com uma taxa de varredura de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,5 s. Os padrões do DRX foram comparados com o banco de dados cristalográficos *Joint Committee on Powder Diffracton Standards* (JCPDS) para a avaliação da fase. A técnica foi realizada na Central de Materiais (CEMAT) da Universidade Federal do Maranhão.

Os espectros de infravermelho foram obtidos por Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier utilizando um espectrofotômetro prestígio-21 (Shimadzu), aplicando KBr como agente dispersante (1:100 m/m) na faixa média de $400-1000 \text{ cm}^{-1}$. Posteriormente todos os espectros foram refinados por meio de desconvoluções, realizadas através do programa Origin 8.1, com o objetivo de determinar com precisão o centro dos picos. Usou-se a função *Gaussian* para esta finalidade. A técnica foi realizada no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) da Universidade Federal do Maranhão.

Os espectros vibracionais Raman foram obtidos num espectrofotômetro Jobin-Yvon, modelo LABRAM-HR, equipado com um microscópio confocal Olympus, empregando objetiva de 10x (resolução lateral de 1,0 mm). Para tanto, foi utilizado um laser He₂/Ne resfriado a ar, na faixa de 632,8 nm, resolução espectral de 1 cm⁻¹ e potência de 12.5 mW. Os espectros foram obtidos na região de 0 a 1000 cm⁻¹. Todos os espectros foram tratados por desconvoluções matemáticas, com o objetivo de determinar o centro dos picos de modo mais preciso. Foi utilizado o programa Origin[®], aplicando-se linha de base de função *Gaussian*. A técnica foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e de Impedância (LEVI) da Universidade Federal do Maranhão.

As análises magnéticas foram obtidas por um Magnetômetro de Amostra Vibrante. A técnica foi realizada no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) da Universidade de Campinas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição Química

De acordo com os resultados de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), as fórmulas químicas dos materiais obtidos são descritas na tabela 3.

Ao compararmos os valores empíricos com aqueles inicialmente propostos (teóricos), observa-se que alguns óxidos não apresentaram exatidão nos resultados, o que pode estar relacionado a uma ligeira dificuldade de Cu^{2+} em sair da rede cristalina e ser substituído por Co^{2+} . Entretanto, há uma grande proximidade estequiométrica, o que indica a pureza dos reagentes e a eficácia do método hidrotermal de micro-ondas para a síntese de ferritas binárias.

Tabela 3: Composição elementar das ferritas.

Ferrita (nominal)	Teor de óxidos (Cu/Co/Fe) (%)	Ferrita (experimental)
$\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	33,55/ 61,14	$\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$
$\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	6,75/ 26,53/ 62,49	$\text{Co}_{0,20}\text{Cu}_{0,80}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$
$\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	16,58/ 13,21/ 62,12	$\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$
$\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	20,85/ 8,86/ 63,80	$\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$
$\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	26,85/ 62,71	$\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

Após a técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda, será utilizada a composição experimental das ferritas no decorrer deste trabalho.

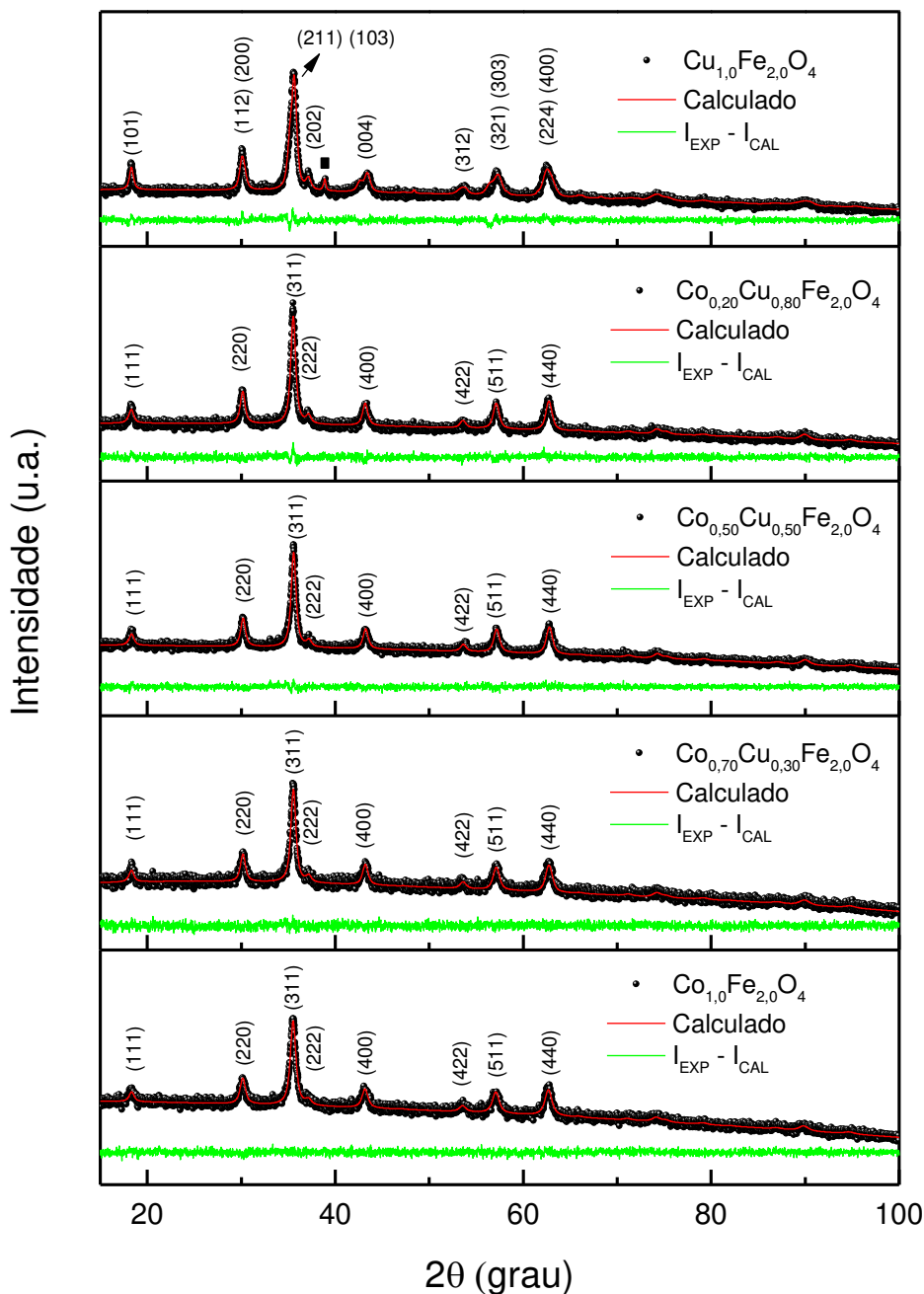
5.2. Propriedades Estruturais

De acordo com a indexação dos picos cristalográficos, as estruturas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentaram estruturas cúbicas monofásicas, organizadas segundo o grupo espacial $Fd\bar{3}m$, como sugerido pela ficha padrão *JCPDS 00-*

019-0629, com exceção do espinélio tetragonal $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ (JCPDS 00-034-0425) de grupo espacial $I41/amd$ (D_{4h}^{19}) que apresentou cerca de 3,64% de fase secundária CuO monoclinico (JCPDS 01-080-1268) de grupo espacial $C2/c$, representado pelo pico (111), identificado pelo símbolo (■).

Este fato frequentemente ocorre em ferritas de cobre, e é atribuído a uma distorção tetragonal no parâmetro de rede da célula unitária do espinélio, ocasionando um discreto alongamento em uma das arestas. Este alongamento muda a simetria do sistema que passa de espinélio cúbico para tetragonal. E isto ocorre em decorrência do chamado efeito Jahn-Teller (LEE, 2000; TORQUATO *et al.*, 2008).

Figura 6: Difratogramas de Raios X das ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00$; $0,20$; $0,50$; $0,70$; $1,00$).



Do ponto de vista estrutural, a variação do tamanho da célula unitária com o teor do dopante, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como “Lei de Vegard”, ou seja, o parâmetro de rede varia linearmente com a concentração dos elementos. Desta forma, implica ressaltar que a célula unitária é capaz de sofrer uma contração ou uma expansão de acordo com a adição do dopante. Entretanto o cobre apresenta raio iônico de $0,73\text{\AA}$ e o cobalto de $0,75\text{\AA}$,

o que resulta em uma diferença tão pequena entre os raios iônicos que o equipamento se torna incapaz de detectar tal fenômeno (MULLER, 2006; RAJA *et al.*, 2014)

Os padrões foram analisados utilizando o método Rietveld por meio do programa TOPAS. O tamanho dos cristalitos (D) foram estimados de acordo com a equação de Debye-Scherrer, descrita abaixo:

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 2})$$

O tamanho médio dos cristalitos variaram de 14,564 - 10,646, mostrando-se em consonância com os resultados de Gordon *et al* (2011). A inserção de cobalto na estrutura cristalina resultou em menores valores de tamanho de cristalito nos materiais do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$. A variação do grau de microdeformação, ou seja, as imperfeições na superfície das partículas, tendenciosamente está associada a substituição isomórfica de íons Cu^{2+} por Co^{2+} , o que promove distorção da rede cristalina (SILVA, 2012).

Já a densidade de Raios X das ferritas tende a diminuir com o aumento da concentração de cobalto e apresenta valores próximos aos de WAHBA e MOHAMED, 2015.

Tabela 4: Parâmetro de rede, *Goodness-of-fit* (Gof), Resíduo ponderado (R_{wp}), tamanho do cristalito (D), microdeformação (ϵ) e densidade de Raios X (ρ_x) das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).

Ferrita	a (Å)	Gof	R_{wp} (%)	D (nm)	ϵ (%)	ρ_x (g/cm³)
$Cu_{1,0}Fe_{2,0}O_4$	$a = 5,895$ $c = 8,484$	1,09	3,86	$13,872 \pm 0,386$	$0,224 \pm 0,008$	5,390
$Co_{0,20}Cu_{0,80}Fe_{2,0}O_4$	8,376	1,05	4,27	$14,564 \pm 0,228$	$0,229 \pm 0,006$	5,373
$Co_{0,50}Cu_{0,50}Fe_{2,0}O_4$	8,377	1,06	3,27	$10,646 \pm 0,217$	$0,121 \pm 0,009$	5,380
$Co_{0,70}Cu_{0,30}Fe_{2,0}O_4$	8,383	1,04	3,81	$11,947 \pm 0,383$	$0,161 \pm 0,011$	5,369
$Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$	8,388	1,04	2,91	$10,754 \pm 0,750$	$0,071 \pm 0,022$	5,282

5.3. Propriedades Vibracionais

5.3.1. Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

Segundo Andrade e colaboradores (2014), os modos vibracionais entre 3450 - 3420 cm^{-1} , referem-se à estiramentos simétricos do grupo hidroxila [$\nu(\text{OH})$], bem como, próximo a 1600 cm^{-1} à deformações angulares do tipo $\delta(\text{H-O-H})$. Além da presença de modo vibracional em 2344 cm^{-1} alusivo as moléculas de CO_2 , referentes a umidade, e por último em torno de 1000 cm^{-1} está uma banda correspondendo ao estiramento vibracional N-O, indicando a presença de nitratos.

Espectros na região do infravermelho, para o caso de óxidos, é informativo a baixo número de onda (1000 - 200 cm^{-1}). Entretanto, o equipamento que utilizamos permite medir apenas acima de 400 até 1000 cm^{-1} (ANTONIO, 2006). Os infravermelhos em baixo número de onda (400 - 1000 cm^{-1}) passaram por desconvoluções matemáticas.

De acordo com Srivastava e colaboradores (2010), os modos vibracionais gerados pelas ligações metal-oxigênio (M-O) são detectados por volta de 400 e 600 cm^{-1} . Logo os modos vibracionais próximos a 400 cm^{-1} representam a ligação metal-oxigênio no sítio tetraédrico e os modos vibracionais próximos a 600 cm^{-1} dizem respeito a ligação no sitio octaédrico.

A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico, devido aos valores do comprimento da ligação mais curto em tetraedros do que em octaedros (MOUALLEM-BAHOUT *et al.*, 2005). Já MELO (2014) ressalva a formação das fases espinélios após o processamento hidrotermal na região próxima a 570 cm^{-1} .

Neste trabalho a formação das fases espinélios apareceram em regiões entre 574 - 610 cm^{-1} referentes a ligação $\nu(\text{M-O})_A$ e entre 402 - 417 cm^{-1} referente a ligação $\nu(\text{M-O})_B$. Os principais modos característicos correspondentes aos estiramentos metal-oxigênio dos sítios octaédricos e tetraédricos estão na tabela 5.

Após desconvolução matemática, outros picos também foram identificados nos espectros IV (Figura 7). Segundo KUMAR e BHOWMIK (2014) são denominados de sub-latências, e indicam a presença de cátions como visto em WAHBA e MOHAMED (2015). Neste trabalho essas sub-latências podem ser atribuídas a cátions como Co^{2+} e Cu^{2+} , e aparecem em números de onda próximos de 700, 650, 550 e 470 cm^{-1} .

Figura 7: Espectro de FTIR das ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).

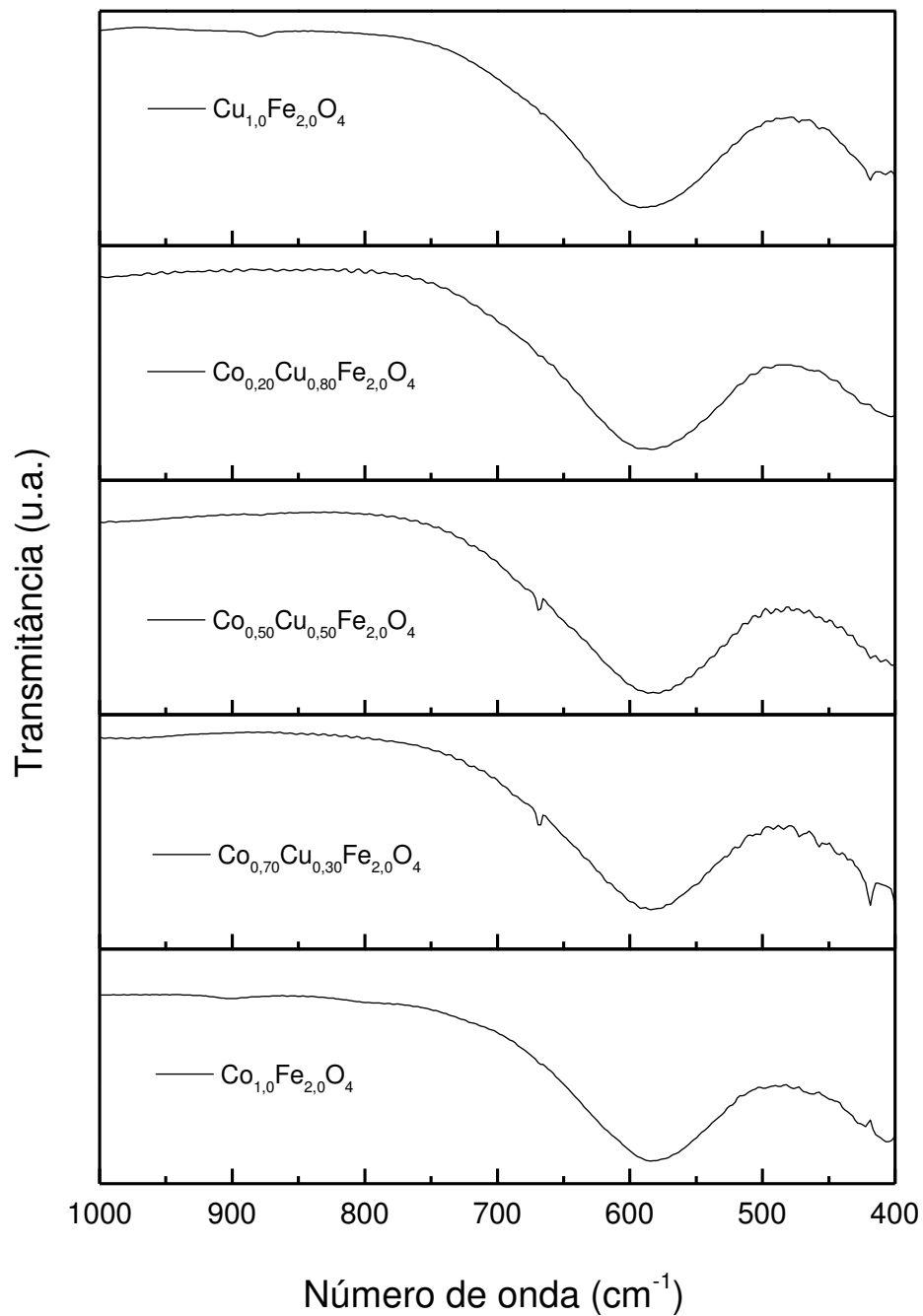


Tabela 5: Modos vibracionais e constante de força das ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).

Ferrita	Frequência FTIR (cm^{-1})		Constante de força ($\times 10^2 \text{ N.m}^{-1}$)	
	$\nu(\text{Fe-O})_A$	$\nu(\text{Fe-O})_B$	k_A	k_B
$\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	610	417	1,58	1,10
$\text{Co}_{0,20}\text{Cu}_{0,80}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	599	409	1,49	1,02
$\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	600	405	1,53	1,02
$\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	581	405	1,43	1,01
$\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	574	402	1,40	0,98

Para todas as ferritas foram calculadas a constante de força para o sítio tetraédrico (Equação 3) e octaédrico (Equação 4), de acordo com Amiri (2013).

$$k_A = 7,26M_A V_A^2 \times 10^{-7} \quad (\text{Equação 3})$$

$$k_B = 10,62\left(\frac{M_A}{2}\right) V_B^2 \times 10^{-7} \quad (\text{Equação 4})$$

No qual, M_A e M_B são as massas moleculares dos cátions e V_A e V_B são os modos vibracionais nos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico), respectivamente.

Em geral ligações triplas são mais fortes que ligações duplas, que são mais fortes que ligações simples, por isso o valor de k é proporcional a frequência (ATKINS e PAULA, 2008). Foram calculadas as constantes de força das ligações nos sítios tetraédricos e octaédricos para todas as ferritas. Segundo os resultados obtidos, observou-se que a rigidez no sítio octaédrico é inferior ao do sítio tetraédrico, como esperado.

As constantes de força do sítio tetraédrico (k_A) dos espinélios variaram de 1,40 - 1,58 ($\times 10^2 \text{ N.m}^{-1}$), e as ligações metal-oxigênio no sítio octaédrico (k_B) estão em torno 0,98 – 1,10 ($\times 10^2 \text{ N/m}$).

5.3.2. Espectroscopia Raman

Com base na abordagem da teoria do grupo, a ferrita que pertence ao grupo $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$ possui quatro modos ativos no Infravermelho ($4T_{1u}$) e cinco modos ativos no Raman (A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$) (SINGH *et al.*, 2011). Para espinélios cúbicos, os modos A_{1g} e E_g envolve somente os íons oxigênio, enquanto que um dos modos T_{2g} envolve o íon do sítio tetraédrico (PRASANKUMAR e TAYLOR, 2011).

Já a ferrita tetragonal pertencente ao grupo $I41/amd (D_{4h}^{19})$ apresenta dez modos ativos ($2A_{1g} \oplus 3B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 4E_g$). O modos F_{1u} , $5A_{2u}$ e $7E_u$ são ativos somente no infravermelho, enquanto que F_{1g} , A_{2u} , E_u , F_{2u} , A_{1u} , A_{2g} , B_{1u} e B_{2u} são modos silenciosos (SILVA *et al.*, 2014). Para BALAJI *et al* (2012) os modos vibracionais entre 613 - 666 cm^{-1} estão relacionadas as ligações metal-oxigênio nos sítios tetraédricos, enquanto que os modos em 226, 295 e 496 cm^{-1} correspondem as ligações metal-oxigênio nos sítios octaédricos.

Todos os modos ativos no Raman (tabela 6) foram identificados nas ferritas após desconvolução dos espectros. Para a estrutura das ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram observados modos vibracionais que variam entre 286 - 678 cm^{-1} como proposto por SOLER *e colaboradores* (2004), que analisou a estrutura da ferrita de cobalto sugerindo que o pico adicional na faixa de 475 cm^{-1} está relacionado com o modo metal-oxigênio que reflete o efeito da estrutura local na sub-latância octaédrica de CoFe_2O_4 .

Na estrutura cristalina $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ os modos vibracionais vistos em 215, 347 e 513 cm^{-1} são atribuídos a B_{1g} . As transições em 447 e 592 cm^{-1} dizem respeito ao modo E_g , que são atribuídos aos estiramentos assimétricos do oxigênio com respeito as ligações Fe-O ou Cu-O. Já os modos em 277 e 672 cm^{-1} , são pertencentes a A_{1g} , mostrando o estiramento simétrico dos átomos de oxigênio ao longo das ligações Fe-O ou Cu-O (MINDRU *et al.*, 2015).

Observa-se que as ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentam semelhanças estruturais de acordo com seus respectivos espectros, sugerindo que a diferença na estequiometria não afetou de forma significativa os materiais a ponto de promover divergência nos resultados obtidos, o que corrobora com os resultados de SHEBANOVA e LAZOR (2003).

Segundo CVEJIC *et al* 2006, a ampliação da banda é intrínseca a muitos óxidos monofásicos e nanométricos porque o pequeno tamanho das partículas dificulta a propagação do fônon e, conseqüentemente induz uma zona de Brillouin que torna todos os fônons do Raman ativos. Além disso, sugere que o alargamento das bandas pode ser provocado pela substituição desordenada de Fe ou pela presença de vacâncias.

Figura 8: Espectro Raman das ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).

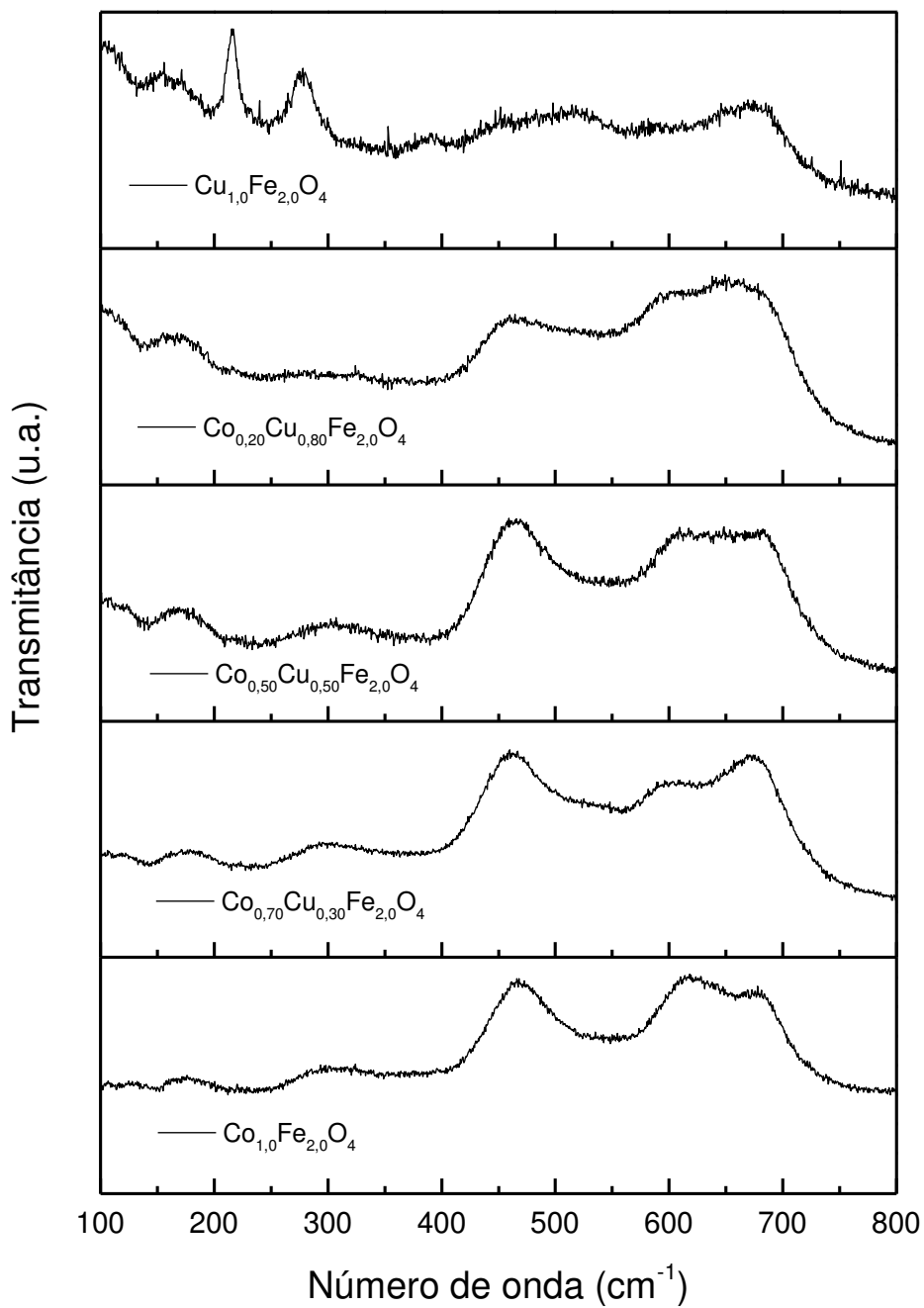


Tabela 6: Modos ativos no Raman das ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).

Ferrita	F_{2g}^1	E_g	F_{2g}^2	F_{2g}^3	A_{1g}
$\text{Co}_{0,20}\text{Cu}_{0,80}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	286	391	458	517	673
$\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	305	387	459	527	677
$\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	305	401	457	525	671
$\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	303	370	466	553	678

5.4. Propriedades Magnéticas

As mudanças nas curvas de magnetização das ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$) podem ser explicadas pelo pequeno tamanho dos cristalitos, desordens superficiais, ou as próprias interações entre as partículas. Além disso, a ocupação preferencial dos sítios da estrutura cúbica, o ordenamento atômico de curto e longo alcance, a porosidade e a diminuição da anisotropia após o processo de substituição, podem ter efeito sobre os resultados da coercividade (H_c), magnetização remanescente (M_r) e magnetização de saturação (M_s), já que esses parâmetros estão fortemente ligados a estrutura cristalina do material (CORTES *et al.*, 2015)

A Figura 9 apresenta a dependência da magnetização com o campo magnético aplicado por meio de uma curva de histerese para os materiais em questão. Os valores de M_s , M_r e H_c aumentam quando os teores de Co^{2+} são maiores, mostrando coerência e linearidade nos resultados. Os valores obtidos de M_s podem estar associados ao momento magnético de substituição dos íons, pois sabe-se que Cu^{2+} tem momentos magnéticos menores que os do Co^{2+} , comprovado pelos cálculos de n_B (CULLITY e GRAHAM, 2009).

A força coerciva é um parâmetro independente que pode ser alterado por tratamento térmico ou deformação. Assim, não é dependente da magnetização de saturação. O seu pequeno valor para as amostras que apresentam nenhum ou pouco teor de cobalto pode ser devido a uma alta anisotropia. Já o aumento

nos resultados pode ser devido à diminuição da porosidade e da formação de aglomerados organizados magneticamente nas amostras (AMER *et al.*, 2016).

Podemos observar que esse parâmetro cresce com a diminuição da concentração de cobre. Isto é justificado pela dependência direta da coercividade com o tamanho do grão, ou seja, maior tamanho de grão menor força coerciva. E como observado na Tabela 7, o tamanho de grão é maior para a maior concentração de cobre.

Neste trabalho, observamos claramente que o tamanho de grão cresce com o aumento da concentração de cobre no sistema, porém a magnetização decresce. Isto mostra que a característica intrínseca da composição prevaleceu sobre a característica extrínseca, que no caso depende das variáveis de processamento, como é o caso do tamanho de grão (TORQUATO *et al.*, 2008). Apesar dos valores de campo coercitivo aumentar com a inserção de cobalto, todas as amostras apresentaram valores relativamente baixos de campo coercitivo, o que é característico de materiais ferrimagnéticos moles. (HOYOS *et al.*, 2013).

Sabendo que M é o peso molecular da amostra, e 5585 é o fator magnético, o momento magnético (n_B) foi calculado pela seguinte relação:

$$n_B = \frac{M \times M_S}{5585} \quad (\text{Equação 5})$$

Os resultados mostraram que n_B aumenta à medida que a concentração de cobalto aumenta, o que justifica o aumento da magnetização de saturação (M_s). Este aumento de n_B pode ser explicado com base em interações de troca, implicando dizer que essas interações de troca entre os sítios tetraédricos e octaédricos se tornam mais forte devido ao aumento substituição de Cu^{2+} por Co^{2+} . (KAMBALE *et al.*, 2009) (GHODAKE *et al.*, 2016)

Figura 9: Curvas de magnetização das ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00;$
 $0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).

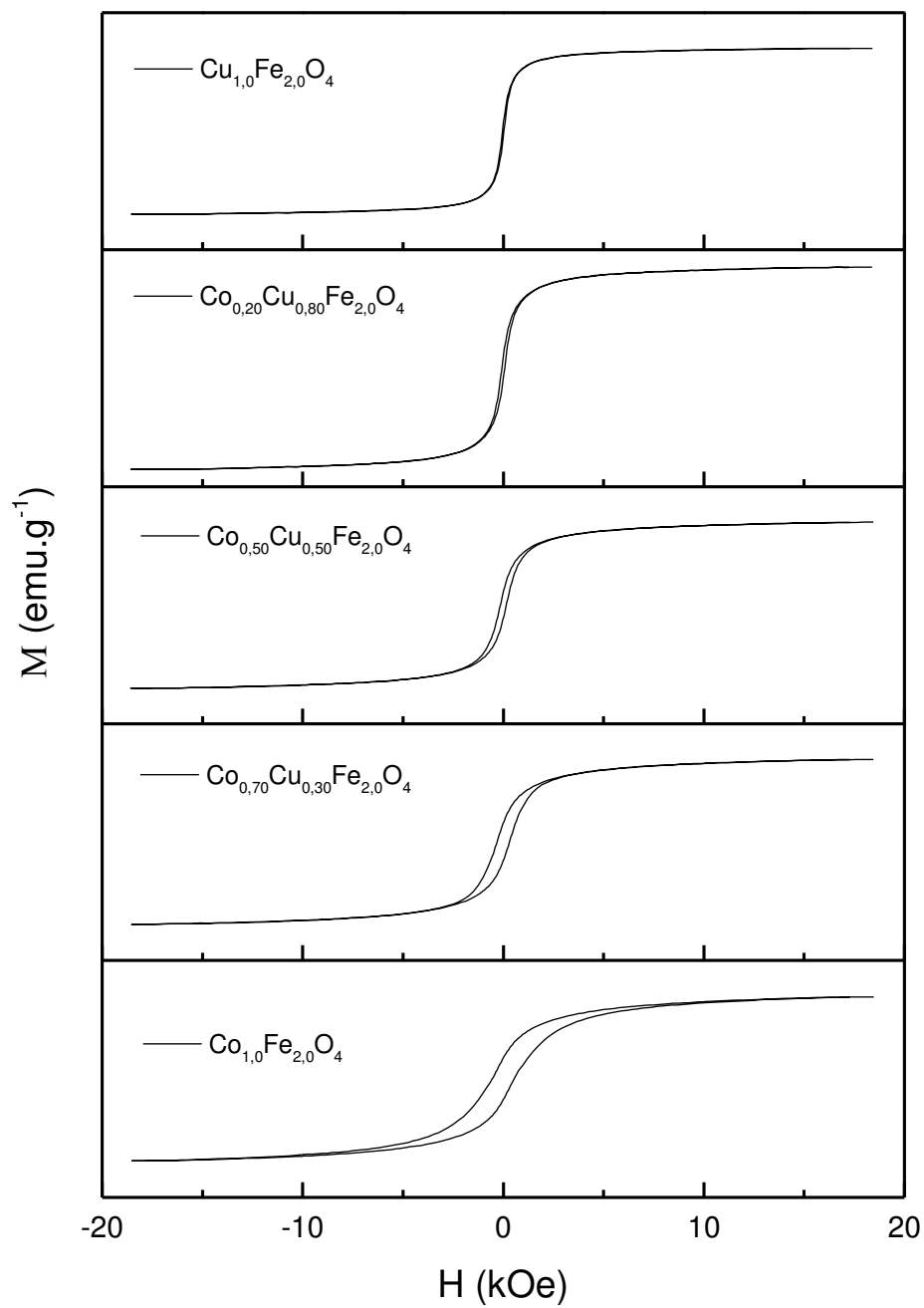


Tabela 7: Magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r), coercividade (H_c) e momento magnético (n_B) das ferritas do tipo $Co_xCu_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$).

Ferrita	M_s (emu.g⁻¹)	M_r (emu.g⁻¹)	H_c (kOe)	n_B (μ_B)
$Cu_{1,0}Fe_{2,0}O_4$	25,9	2,0	0,037	1,11
$Co_{0,20}Cu_{0,80}Fe_{2,0}O_4$	31,3	3,4	0,072	1,34
$Co_{0,50}Cu_{0,50}Fe_{2,0}O_4$	43,8	6,7	0,152	1,86
$Co_{0,70}Cu_{0,30}Fe_{2,0}O_4$	63,7	14,0	0,315	2,69
$Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$	63,1	14,9	0,545	2,65

6. CONCLUSÕES

- O método hidrotermal por micro-ondas foi capaz de produzir nanopartículas de ferritas do tipo $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,00; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00$) bem definidas, em baixo custo e tempo operacional.
- A reação hidrotermal por micro-ondas mostrou que o método é eficiente para a formação de espinélios binários.
- A fluorescência de Raios X indicou que os sólidos apresentaram composições químicas equivalentes, ou seja, os valores estequiométricos propostos e os obtidos estão em consonância.
- A difração de Raios X confirmou a formação de estruturas cúbicas monofásicas, cristalinas e nanométricas para todos os espinélios. Todavia, a ferrita tetragonal $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$ apresentou a formação de fase secundária, o que sugere que algum parâmetro reacional deverá sofrer modificações.
- A espectroscopia de infravermelho detectou os modos vibracionais gerados pelas ligações metal-oxigênio (M-O) nos sítios tetraédricos e octaédricos. A formação das fases espinélios apareceram na faixa de $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, além do surgimento de sub-latâncias após desconvolução matemática.
- A espectroscopia Raman mostrou os cinco modos ativos para os espinélios cúbicos e os dez modos ativos para espinélios tetragonais de acordo com o estudo da teoria do grupo.
- As curvas de magnetização mostraram que os materiais apresentaram um comportamento ferrimagnético.

7. REFERENCIAS

ABBAS, M; TORATI, S. R; RAO, B. P; ABDEL-HAMED, M. O; KIM, C. **Size controlled sonochemical synthesis of highly crystalline superparamagnetic Mn–Zn ferrite nanoparticles in aqueous medium.** Journal of Alloys and Compounds 644 (2015) 774-782.

ALBUQUERQUE, A.S. TOLENTINO, M.V.C. ARDISSON, J.D; MOURA, F.C.C; MENDONC, R. DE; MACEDO, W.A.A. **Nanostructured ferrites: structural analysis and catalytic activity.** Ceramics International 38 (2012) 2225–2231.

ALIA, M. B; MAALAMA, K. E; MOUSSAOUI, H. E; MOUNKACHI, O; HAMEDOUN, M; MASROURD, R; HLIL, E. K; BENYOUSSEF, A. **Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co–Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 398 (2016) 20–25.

AMER, M.A; MEAZ, T.M; EL-KESTAWY, M; GHONEIM, A.I. **Magnetic and structural studies of trivalent Co-substituted Cd–Mn Ferrites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 405 (2016) 137–144.

AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. **Magnetic and structural properties of RE doped Co ferrite (RE=Nd, Eu, and Gd) nano-particles synthesized by co-precipitation.** J. Magn. Mater. 345 (2013) 18-23.

ANDRADE, P. L; SILVA, V. A. J; MACIEL, J. C; SANTILLAN, M. M; MORENO, N. O; VALLADARES, L. DE LOS S; BUSTAMANTE, A; PEREIRA, S. M. B; SILVA, M. P. C; AGUIAR, J. A. **Preparation and characterization of cobalt ferrite nanoparticles coated with fucan and oleic acid.** Hyperfine Interact, 224 (2014) 217–22.

ANDRADE, J. M. de. **Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: Hidrotermal assistido por microondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. (2012) 122.

ANGADI, V. J.; RUDRASWAMY, B; SADHANA, K; MURTHY, S. R; PRAVEENA, K. **Effect of Sm^{3+} – Gd^{3+} on structural, electrical and magnetic properties of Mn–Zn ferrites synthesized via combustion route.** Journal of Alloys and Compounds 656 (2016) 5–12.

ANTONIO, S. G. **Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_{\delta}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado por Reação de Combustão.** Dissertação - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP. (2006) 102.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. **Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte.** Quimica Nova. 20 (1997) 638–643.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química.** 8ª Ed, Editora: LTC, Rio de Janeiro, 2008.

BALAJI, M.; LEKHA, P. C.; PADIYAN, D. P. **Core – shell structure in copper ferrite – polyaniline nanocomposite : Confirmation by laser Raman spectra.** Vibrational Spectroscopy. 62 (2012) 92–97.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. **Aquecimento em forno de microondas/ desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais.** Química Nova. 24 (2001) 901–904.

BRAGA, A. N. S.; SIMÕES, V. N.; NEIVA, L. S.; GAMA, L. **Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura.** Revista Eletronica de Materiais e Processos. 7 (2012) 215–220.

BECKHOFF, B.; KANNGIEBER, B.; LANGHOOF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. **Handbook of practical x-ray fluorescence analysis.** Springer. (2006)

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.** Photosynth. (2009) 157-170.

BERTRAM, H. N. **Theory of Magnetic Recording.** Cambridge University Press. (1994)

BISH, D. L.; REINOLDS, R. C. **Sample preparation for x-ray diffraction: Modern powder diffraction.** Mineralogy Society of America (1989) 73-97.

BHUKAL, S; MOR, S; BANSAL, S; SINGH, J; SINGHAL, S. **Influence of Cd²⁺ ions on the structural, electrical, optical and magnetic properties of Co–Zn nanoferrites prepared by sol gel auto combustion method.** Journal of Molecular Structure. 1071 (2014) 95–102.

BUSCHOW, K. H. J., BOER, F. R. **Physics of magnetism and magnetic materials.** Kluwer Academic Publishers, Springer, New York, 2003, 190 p.

BYRAPPA, K; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and materials processing.** William Andrew (2001).

CANTOR, C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry.** Freeman and Company (1980).

CORTES, M.S; MARTÍNEZ-LUEVANOS, A; GARCÍA-CERDA, L.A; RODRÍGUEZ-FERNANDEZ, O.S; FUENTES, A.F; ROMERO-GARCÍA, J;

MONTEMAYOR, S.M. **Nanostructured pure and substituted cobalt ferrites: fabrication by electrospinning and study of their magnetic properties.** Journal of Alloys and Compounds 653 (2015) 290-297.

COSTA, A. F; PIMENTEL, P. M; MELO, D. M. A; MELO, M. A. F; AQUINO, F. M. **Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador.** Cerâmica 57 (2011) 352-355.

CVEJIC, Z; RAKIC, S; KREMENOVIC, A; ANTIC, B; JOVALEKIC, C; COLOMBAN, P. **Nanosize ferrites obtained by ball milling: Crystal structure, cation distribution, size-strain analysis and Raman investigations.** Solid State Sciences 8 (2006) 908–915.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction.** Addison-Wesley Publishing Company (1978) 555.

CULLITY B. D; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 550 p., 2009.

FRANCO, V. C. **Estudo das propriedades magnéticas e estruturais do (Nd,Pr)FeB nanocristalino com adição de TiC e Cr.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2009.

FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F. **Principais Aplicações das microondas na produção e refino de petróleo.** Quimica Nova. 31 (2008) 1553–1561.

GHODAKE, U.R; CHAUDHARI, N.D; KAMBALE, R.C; PATIL, J.Y; SURYAVANSHI, S.S. **Effect of Mn²⁺ substitution on structural, magnetic, electric and dielectric properties of Mg–Zn ferrites.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 407 (2016) 60–68.

GRIFFITHS, P. R. **Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy**. John Wiley & Sons (1975).

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. Springer, USA, 2nd edition, (2006) 438.

GORDON, T; PERLSTEIN, B; HOUBARAB, O; FELNER, I; BANIN, E; MARGEL, S. **Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 374 (2011) 1-8.

HARRIS, V. G; GEILER, A; CHEN, Y; YOON, S. D; WU, M; YANG, A; CHEN, Z; HE, P; PARIMI, P. V; ZUO, X; PATTON, C. E; ABE, M; ACHER, O; VITTORIA, C. **Recent advances in processing and applications of microwave ferrites**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 321 (2009) 2035–2047.

JAUHAR, S; SINGHAL, S. **Substituted cobalt nano-ferrites, $\text{CoM}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}; 0.2 \leq x \leq 1.0$) as heterogeneous**. Ceramics International 40 (2014) 11845–11855.

JAHANBIN, T., HASHIM, M., MATORI, K. A., WAJE, S. B. **Influence of sintering temperature on the structural, magnetic and dielectric properties of $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized by co-precipitation route**. Journal of Alloys and Compounds. 503 (2010) 111–117.

JENKINS, R. **JCPDS – International Centre For Diffraction Data – Samples preparation methods in x-ray powder diffraction**. Powder diffraction (1986) 51-63.

KALE, A; GUBBALA, S; MISRA, R.D.K. **Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 277 (2004) 350-358.

KAMBALE, R.C; SHAIKH, P.A; KAMBLE, S.S; KOLEKAR, Y.D. **Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite.** Journal of Alloys and Compounds 478 (2009) 599–603.

KOMARMENI, S; D'ARRIGO, M. C.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G. C.; KATSUKI, H. **Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanophase Ferrites.** Journal of the American Ceramic Society. 81 (1998) 3041-3043.

KHOLLAM, Y.B; DHAGE, S.R; POTDAR, H. S. DESHPANDE, S. B; BAKARE, P. P; KULKARNI, S. D; DATE, S. K. **Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe₃O₄) powders.** Materials Letters. 56 (2002) 571-577.

KOOTI, M; AFSHARI, M; **Magnetic cobalt ferrite nano-particles as an efficient catalysts for oxidation of alkenes.** Sci. Iran. 19 (2012) 1991–1995.

KELSALL, R; HAMLEY, I; GEOGHEGAN, MARK. **Nanoscale science and technology.** John Wiley & Sons Ltd, England, 2005, 446 p.

KUMAR, A; SHARMA, P; VARSHNEY, D. **Structural, vibrational and dielectric study of Ni doped spinel Co ferrites: Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄ (x = 0.0, 0.5, 1.0).** Ceramics International 40 (2014) 12855 -12860.

KUMAR, A. K. S; BHOWMIK, R. N. **Micro-structural characterization and magnetic study of Ni_{1.5}Fe_{1.5}O₄ ferrite synthesized through coprecipitation route at different pH values.** Materials Chemistry and Physics 146 (2014) 159 - 169.

KUMAR, S; KUMAR, P; SINGH, V; MANDAL, U. K.; KOTNALA, R. K. **Synthesis, characterization and magnetic properties of monodisperse Ni, Zn-ferrite nanocrystals.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 379 (2015) 50–57.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5^a Ed., Ed. Edgard Blucher Ltda., S. Paulo, SP (2000).

LI, L.-Z.; TU, X.-Q.; WANG, R.; PENG, L. **Structural and magnetic properties of Cr-substituted NiZnCo ferrite nanopowders**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 381 (2015) 328–331.

LIN, Z; XIAOLING, P; XINQING, W; HONGLIANG, G; JING, Z; YUNWEI, X. **Preparation and Characterization of Manganese-Zinc Ferrites by a Solvothermal Method**. Rare Metal Materials and Engineering 44 (2015) 1062–1066.

MALLAPUR, M. M; SHAIKH, P. A; KAMBALE, R. C; JAMADAR, H. V; MAHAMUNI, P. U; CHOUGULE, B. K. **Structural and electrical properties of nanocrystalline cobalt substituted nickel zinc ferrite**. J. Alloys Compd. 479 (2009) 797 – 802.

MALLINSON, J. C. **The Foundations of Magnetic Recording**. Academic Press (1993)

MARTINS, M. L.; FLORENTINO, A. O; CAVALHEIRO, A. A; SILVA, R. I.V; SANTOS, D. I. DOS; SAEKI, M. J. **Mechanisms of phase formation along the synthesis of Mn–Zn ferrites by the polymeric precursor method**. Ceramics International 40 (2014) 16023–16031.

MARTINS, M. A; TRINDADE, T. **Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico**. Quim. Nova. 35 (2012) 1434-1446.

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

MELO, R. S. **Propriedades magnéticas de ferritas do tipo AFe_2O_4 ($A = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA. (2014) 86.

MINDRU, D. GINGASU, L. PATRON, G. MARINESCU, J. M. CALDERON-MORENO, L. DIAMANDESCU, S. PREDA, O. OPREA. **Chromium substituted copper ferrites via gluconate precursor route.** *Ceramics International* 41 (2015) 5318–5330.

MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PEÑA, O. **Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ spinels prepared by a citrate precursor.** *Journal of Solid State Chemistry*. 178 (2005) 1080-1086.

MULLER, U. **Inorganic Structural Chemistry.** 2nd edition. John Wiley & Sons Ltd, Germany (2006) 280.

OLIVEIRA, A. L. M. de. **Nanoestruturas de óxidos de zinco obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas doméstico.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. (2009) 126.

PERREUX, L; LOUPY, A. **A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations.** *Tetrahedron*. 57 (2001) 9199-9223.

PRASANKUMAR, R. P; TAYLOR, A. J. **Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization.** First edition. CRC Press (2011) 748.

PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H. DE; A, P. B. S.; HUMANOS, R.; PETROBRAS, U.; CANABARRO, R. G. **Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas.** *Quimica Nova*. 31 (2008) 562–568.

PULLAR, R.C. **Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics.** Progress in Materials Science, 57 (2012) 1191–1334.

RAJA, K; VENKATAIAH, G; YOON, D. H. **Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of Ni-Co ferrites.** Ceramics International 40 (2014) 9337-9344.

RASHAD, M. M; RAYAN, D. A; TURKY, A. O; HESSIEN, M. M. **Effect of Co²⁺ and Y³⁺ ions insertion on the microstructure development and magnetic properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powders synthesized using Co-precipitation method.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials 374 (2015) 359–366.

REITZ, J. R; MILFORD, F. J; CHRISTY, R. W. **Foundations of Electromagnetic Theory.** 4th edition. USA, Addison Wesley Publishing Company, 2008.

ROUSSEAU, D. L; BAUMAN, R. P; PORTO, S. P. S. **Normal mode determination in crystals.** Journal of Raman Spectroscopy. 10 (1981) 253-290.

RODRIGUES, A. D. **Análise por Espectroscopia Raman Ressonante de Pontos Quânticos Auto- Organizados de Ge/Si.** Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. (2004) 126.

RODRIGUES, A. DE G; GALZERANI, J. C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: Potencialidades e complementaridades.** Revista Brasileira de Ensino de Física. 34 (2012) 4309.

SOSMAN, L.P; FONSECA, R.J. M. DA; TAVARES JR, A.D; ABRITTA, T. **Fotoluminescência em amostras policristalinas de galato de magnésio dopado com Ni²⁺.** Cerâmica 52, (2006) 200–204.

SPALDIN, N. A. **Magnetic materials: fundamentals and applications**, 2nd edition. Cambridge, Cambridge University Press (2010).

SILVA, M. D. P. **Síntese e caracterização do sistema espinélio $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0, 0,75, 0,50, 0,25, 0,0$) pelo método dos precursores poliméricos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA. (2012) 115.

SILVA, M. D. P; SILVA, F. C; SINFRÔNIO, F. S. M; PASCHOAL, A. R; SILVA, E. N; PASCHOAL, C. W. A. **The effect of cobalt substitution in crystal structure and vibrational modes of CuFe_2O_4 powders obtained by polymeric precursor method**. Journal of Alloys and Compounds 584 (2014) 573-580.

SEKULIC, D. L; MILUTINOVIC, A; ROMC, Z; BALOS, S. **Structural, electrical and dielectric properties of spinel nickel ferrite prepared by soft mechanochemical synthesis**. Matter. Res. Bull. 48 (2013) 4368 – 4378.

SHEBANOVA, O. N; LAZOR, P. **Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum**. Journal of Solid State Chemistry 174 (2003) 424 - 430.

SINGH, J. P; SRIVASTAVA, R. C; AGRAWAL, H. M; KUMAR, R. **Micro-Raman investigation of nanosized zinc ferrite effect: of crystallite size and influence of irradiation**. J. Raman Spectroscopy. 42 (2011) 1510 - 1517.

SOLER, M.A.G; MELO, T.F.O; SILVA, S.W. DA; LIMA, E.C.D; PIMENTA, A.C.M; GARG, V.K; OLIVEIRA, A.C; MORAIS, P.C. **Structural stability study of cobalt ferrite-based nanoparticle using micro Raman spectroscopy**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 272–276 (2004) 2357 - 2358.

SRIVASTAVA, M; OJHA, A. K; CHAUBEY, S; SHARMA, P. K; PANDEY, A. C. **Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of**

ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Materials Science and Engineering*. 175 (2010) 14–21.

SUN, Y; XIONG, X; XIA, Z; LIU, H; ZHOU, Y; LUO, M; WANG, C. **Study on visible light response and magnetism of bismuth ferrites synthesized by a low temperature hydrothermal method.** *Ceramics International* 39 (2013) 4651–4656.

TORQUATO, R. A; PORTELA, F. A; GAMA, L.; CORNEJO, D. R; REZENDE, S. M; KIMINAMI, R. H. G. A; COSTA, A. C. F. M. **Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre.** *Cerâmica*. 54 (2008) 55 - 62.

VALENZUELA, R. **Chemistry of Solid State Materials.** *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press (1994).

WAHBA, A. M; MOHAMED, B. M. **Structural and magnetic characterization and cation distribution of nanocrystalline $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrites.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 378 (2015) 246 - 252.

WANG, Z; XIE, Y; WANG, P; MA, Y; JIN, S; LIU, X. **Microwave anneal effect on magnetic properties of $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-particles prepared by conventional hydrothermal method.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 3121-3125.

WU, M; XIONG, Y; JIA, Y; NIU, H; QI, H. YE, J; CHEN, Q. **Magnetic field-assisted hydrothermal growth of chain-like nanostructure of magnetite.** *Chemical Physics Letters* 401 (2005) 374-379.

YIN, C. **Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production.** *Bioresource Technology*. 120 (2012) 273–284.

ZHANG, J; FAN, X; LU, L; HU, X; LI, G. **Ferrites based infrared radiation coatings with high emissivity and high thermal shock resistance and their application on energy-saving kettle.** Applied Surface Science 344 (2015) 223–229.

ANEXOS

Figura 10: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

Peak Analysis

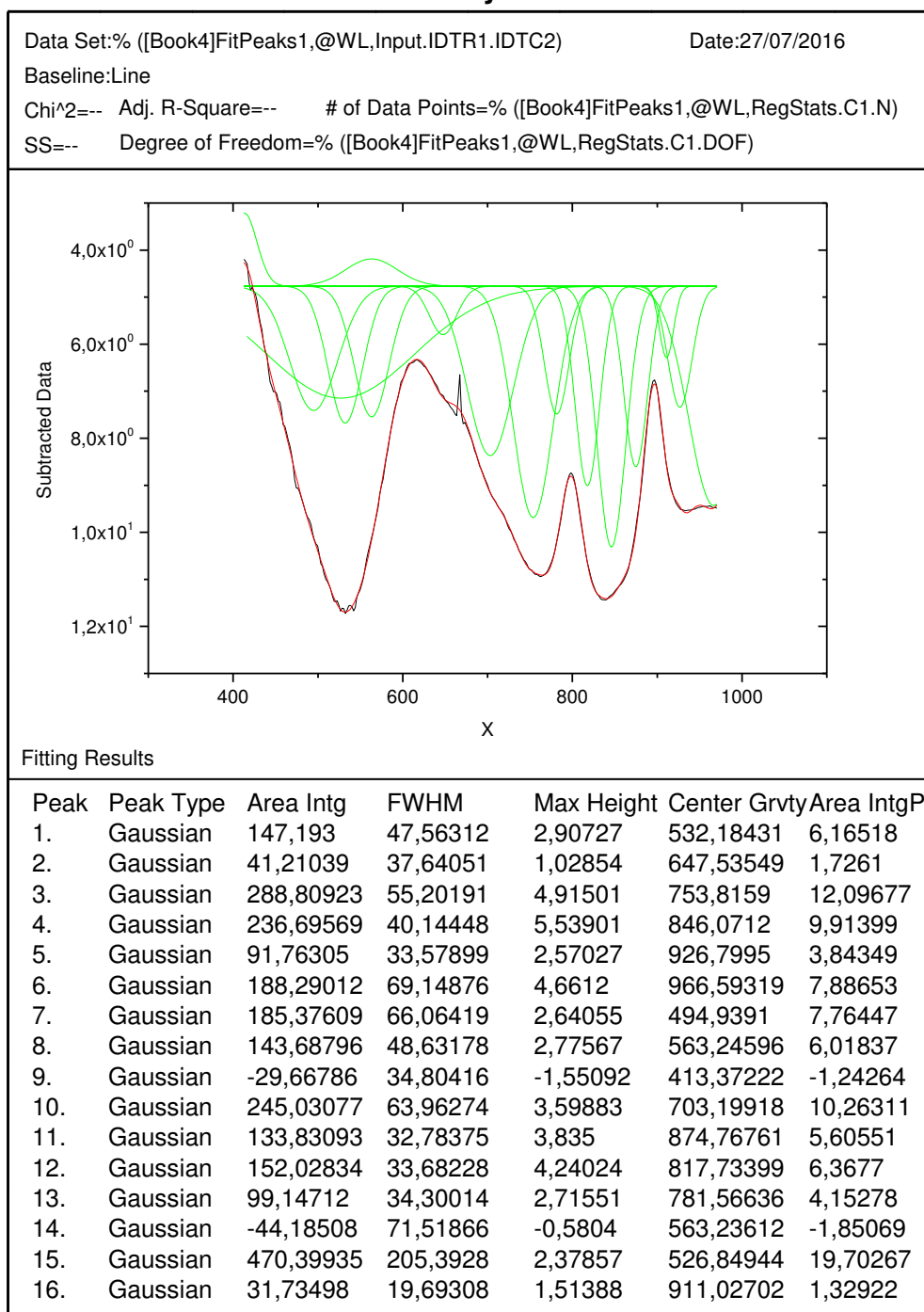


Figura 11: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $\text{Co}_{0,20}\text{Cu}_{0,80}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

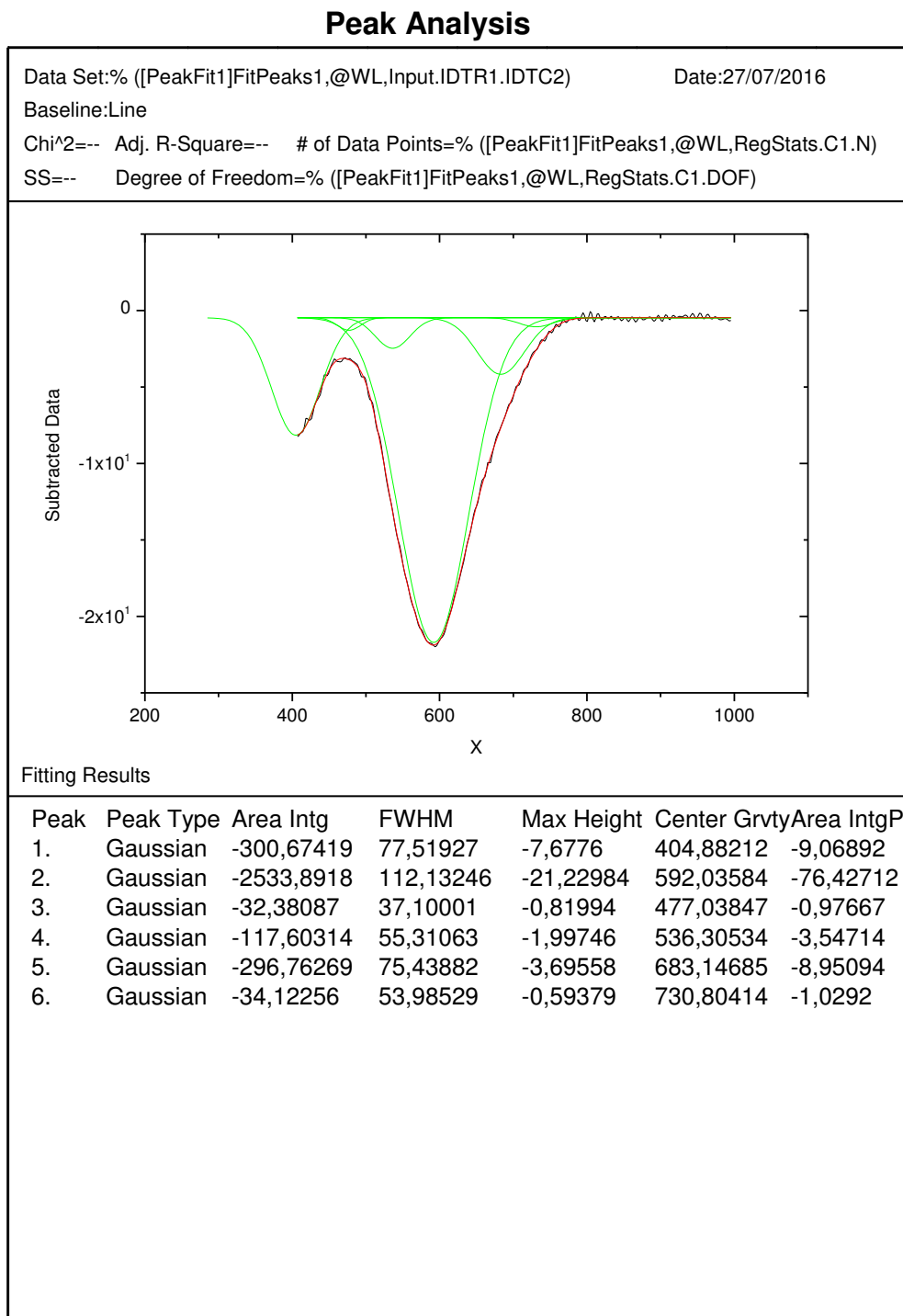


Figura 12: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

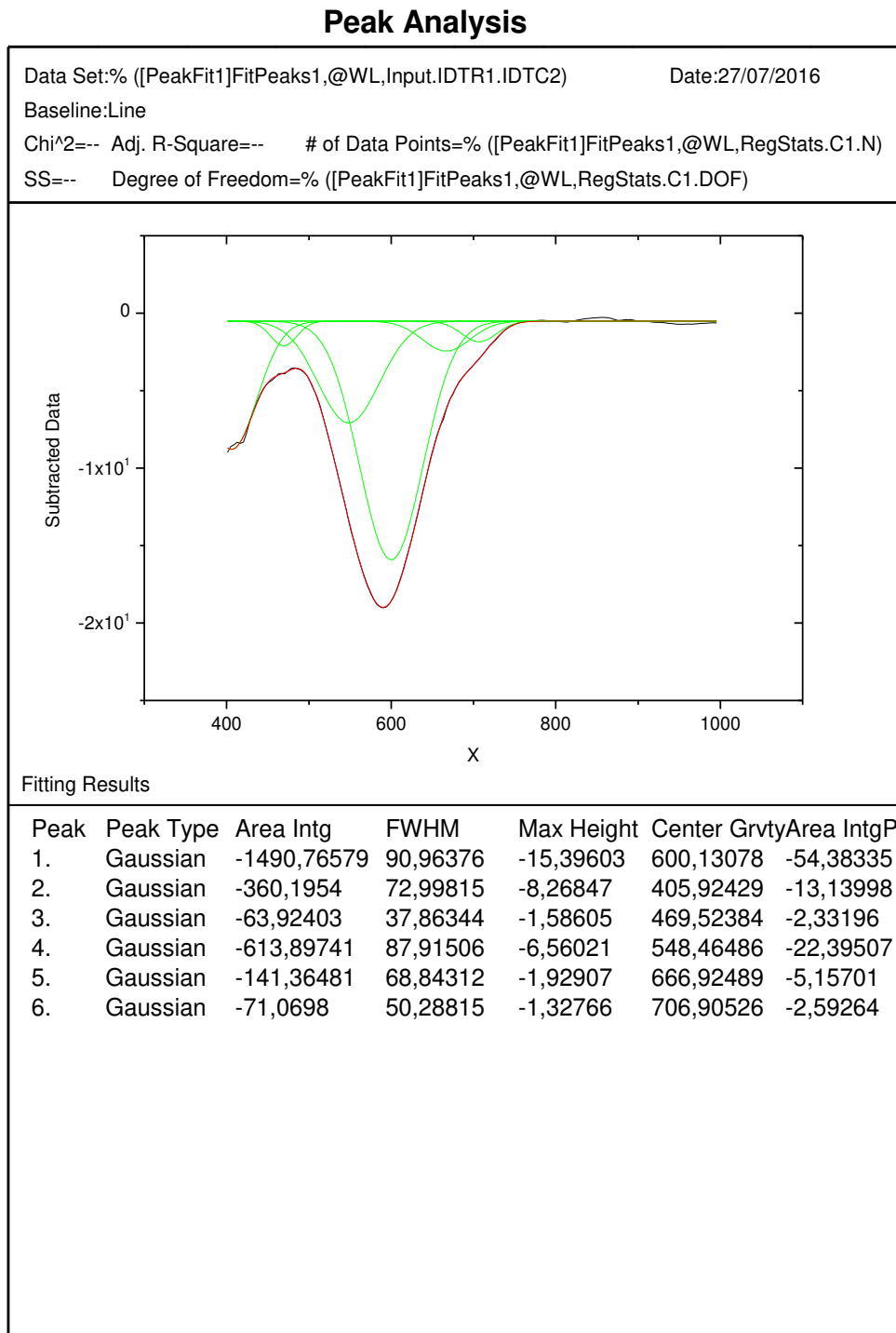


Figura 13: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

Peak Analysis

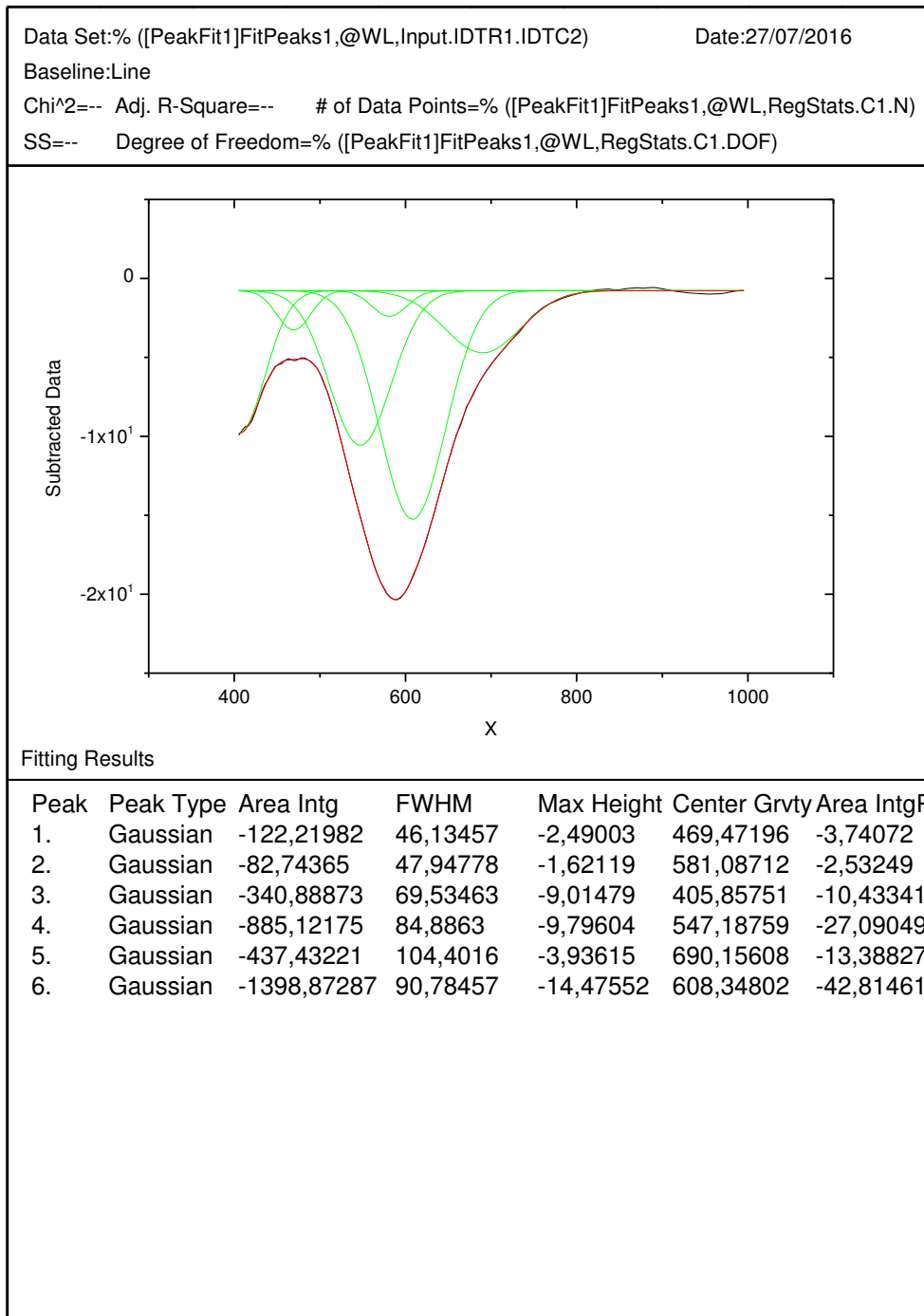


Figura 14: Desconvolução do espectro de FTIR da ferrita $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

Peak Analysis

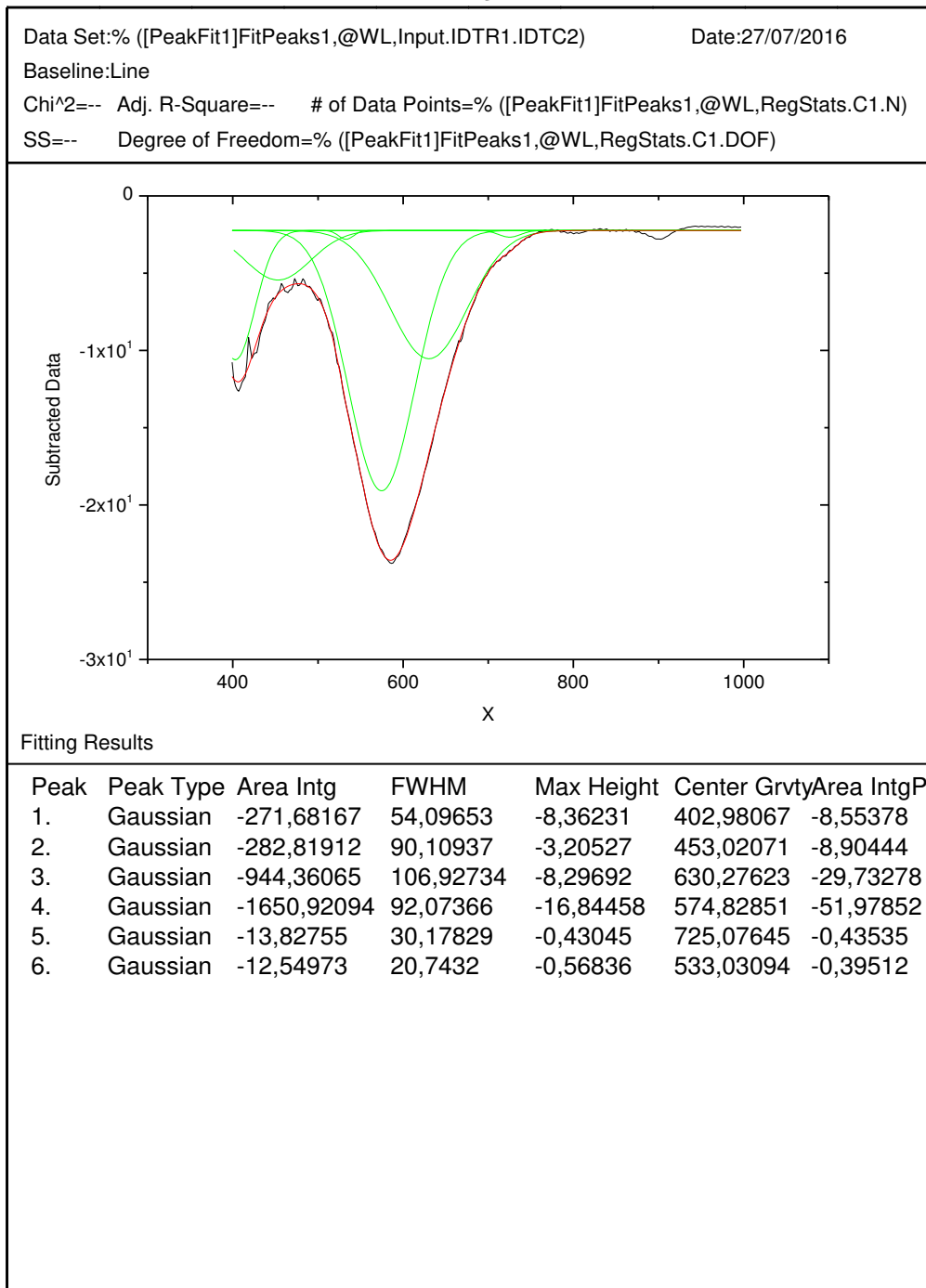


Figura 15: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

Peak Analysis

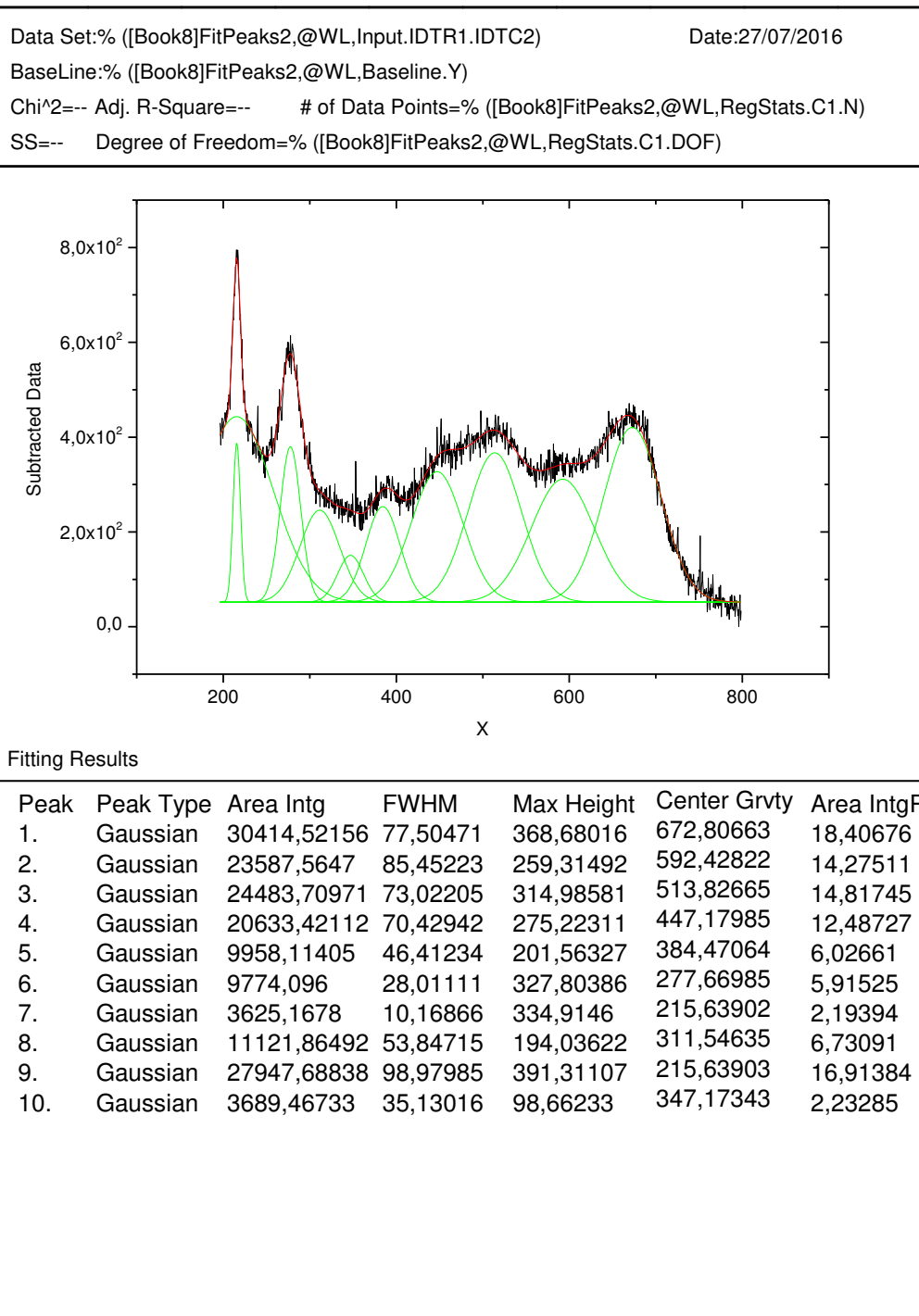


Figura 16: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $\text{Co}_{0,20}\text{Cu}_{0,80}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

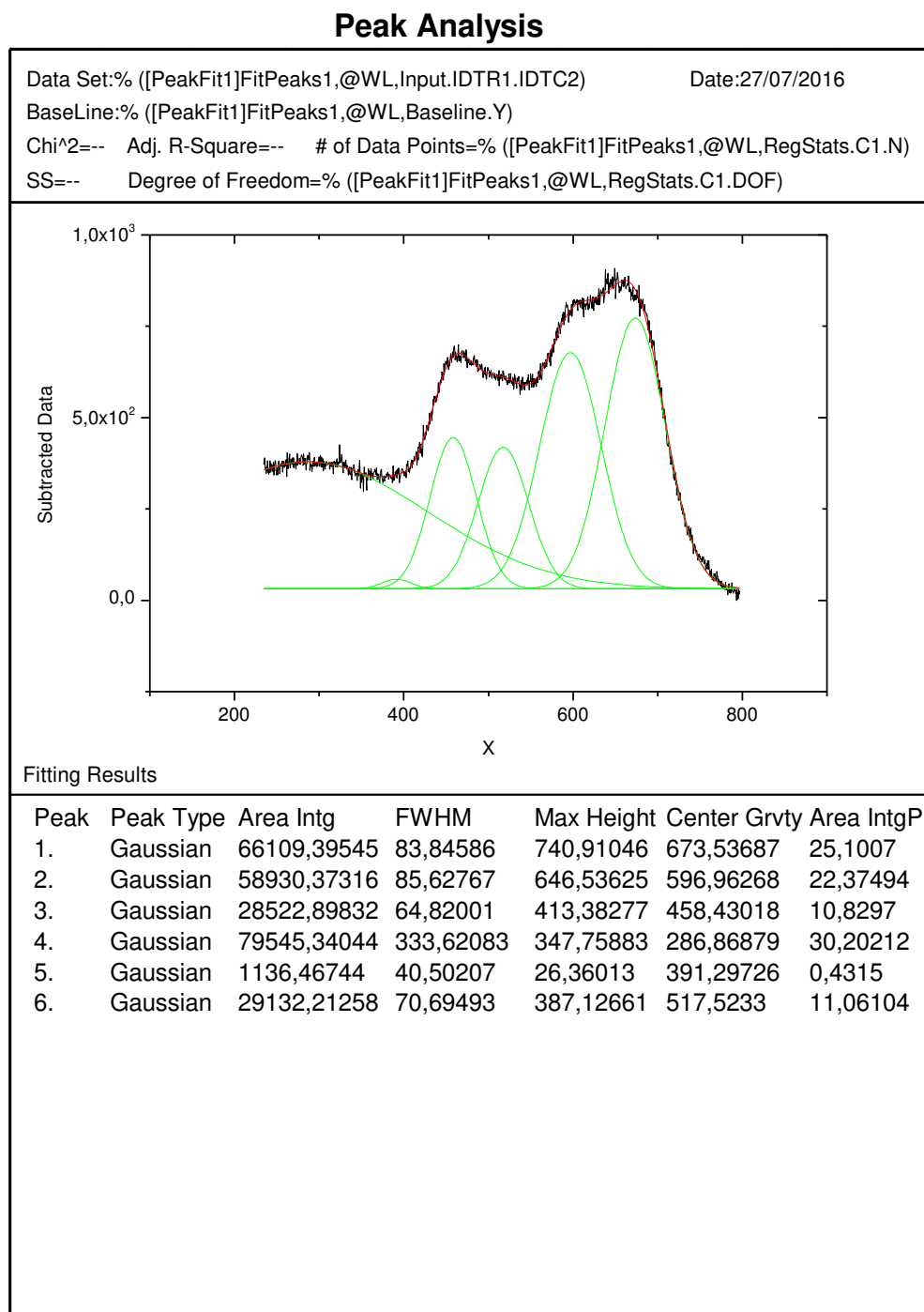


Figura 17: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

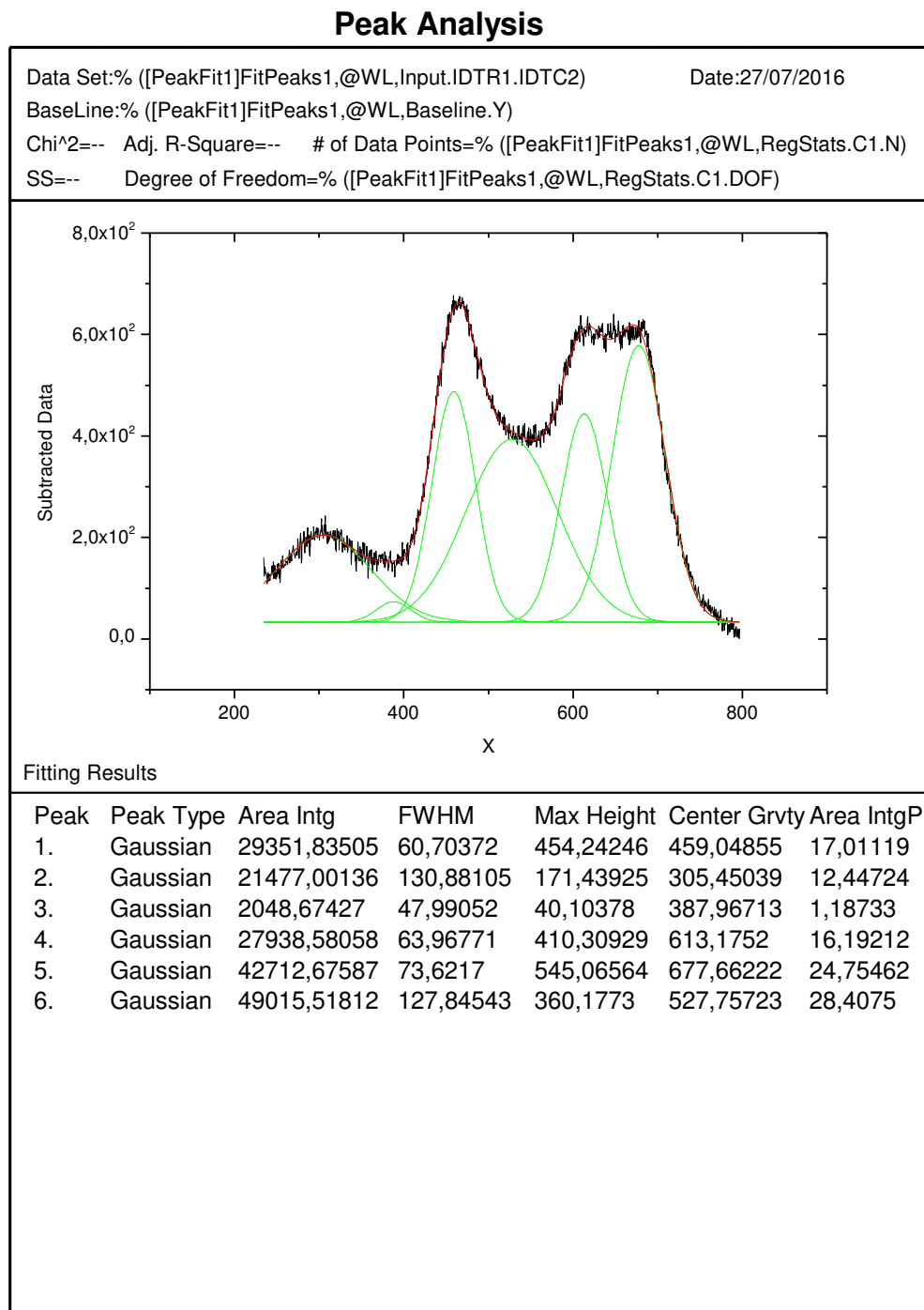


Figura 18: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $\text{Co}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

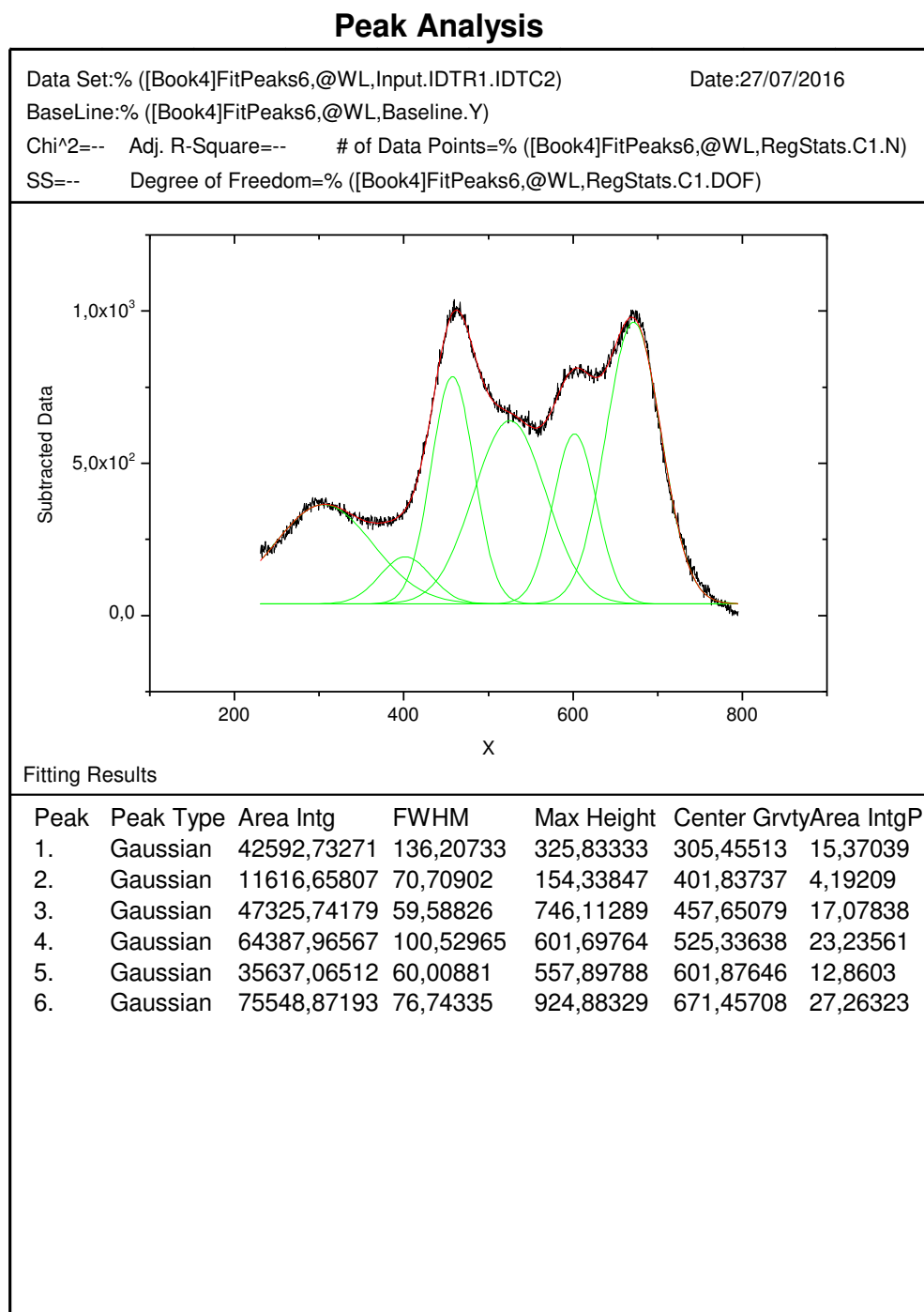


Figura 19: Desconvolução do espectro Raman da ferrita $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$

Peak Analysis

