



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PPGQUIM**  
Programa de Pós-Graduação  
em Química

**ROSANE SARAIVA MELO**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS DO TIPO  
 $AFe_2O_4$  ( $A = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$  E  $Zn^{2+}$ ) OBTIDAS  
PELO MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

São Luís  
2014

**ROSANE SARAIVA MELO**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE FERRITAS DO TIPO  
AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A = Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> E Zn<sup>2+</sup>) OBTIDAS PELO  
MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

São Luís  
2014

Melo, Rosane Saraiva

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 / Rosane Saraiva Melo. São Luís, 2014.

84f.

Impresso por computador (fotocópia)

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. Ferrita 2. Hidrotermal com micro-ondas 3. Propriedades magnéticas I. Título.

CDU 549.73

**ROSANE SARAIVA MELO**

**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 de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Aprovada em \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (Orientador)  
Doutor em Química Orgânica - UFMA

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura  
Doutora em Química - UFPI

---

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra  
Doutor em Química – UFMA

*Dedico este trabalho a Deus! Meu sustento e meu escudo!*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu guia e minha fortaleza; por carregar-me em Seus braços todos os dias. Quão boa, perfeita e agradável é a Tua vontade! Obrigada por mostrar o Teu infinito amor por mim e sussurrar em meus ouvidos em todo momento: Não temas, Eu estou contigo!

Aos meus pais Ivanilton e Lilia que sempre ensinaram-me os verdadeiros valores da vida. Pelo amor, carinho, educação e pela força e incentivo a sempre continuar caminhando firme. Meus exemplos, minhas bases, amores incondicionais!

Às minhas irmãs: Mayana (apoiando-me sempre, escutando minhas lamentações e mostrando-me que é preciso continuar; sobretudo por permitir-me experimentar um amor que não se mede – Ana Livia) e Nayla que com seu simples sorriso e carinho faz-me acreditar ainda mais nos laços que nos une.

À minha tia Ana Lídia e meu tio Rodrigo que sempre apoiaram-me e acreditaram em mim! São pais que Deus me presenteou!

Agradeço ao meu orientador Prof. Fernando Carvalho. Por aceitar-me como sua aluna e pelas orientações ao longo do trabalho. Pela amizade construída; pela proteção e por acreditar em mim. Comigo levarei seu exemplo: dedicação, esforço e confiança!

Agradeço ao Prof. Sávio, não somente pela orientação e ensinamentos durante a realização do trabalho, mas também pela sincera amizade. És um exemplo de determinação, esforço, inteligência e superação! Obrigada por contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal. Obrigada pela confiança, carinho e dedicação absoluta! Nem todas as palavras descreveriam tudo o que representas para mim! Bênção de Deus na minha vida! Carregar-te-ei em meu coração sempre!

Ao Prof. Adeilton pelos ensinamentos repassados, pela ajuda quando precisei tanto em orientações como em análises dos materiais feitas em outras universidades.

Ao Adilson que, durante esse tempo todo (desde o começo da graduação até hoje), ajudou-me em todos os momentos dando-me apoio, carinho, incentivo. Obrigada por ter sido meu suporte total e por todo amor!

Aos meus queridos e mais do que amados amigos e irmãos do NCCA: Renilma, Bia, Luciano, Jéssica, Renata, Jhonatan, Fernanda, Celis, Mitchell, Netto, Maya, Hilton, Allyjones, Prof<sup>a</sup> Cáritas, Prof<sup>a</sup> Kátia, Prof. Thomas, Sinara, Djavânia, Rógenes, Sandro, Jefferson, Pedro Yuri, Ângela.

Aos meus amigos, da Central de Energia e Ambiente, que tornaram-se irmãos: Jaqueline, Darlan, Christian, Arthur, Sérgio e Johardson.

À Maya por toda paciência, dedicação e amizade verdadeira!

Aos companheiros de Mestrado: Carol, Herbert, Gláucia, Charles, Gliciane.

Ao Prof. Adilson de Jesus e seu aluno Leonardo pela realização das medidas magnéticas dos nossos materiais. Obrigada por toda ajuda e atenção.

Agradecimento especial à Renilma que amparou-me e incentivou-me em todos os momentos. Presente de Deus na minha vida é a tua amizade! Juntas ultrapassamos diversas barreiras; juntas vencemos muitas batalhas. Ela sabe e compreende! Minha amiga, irmã, afilhada (de casamento!), conselheira e exemplo de dedicação e força! As inseparáveis! Estendo esse agradecimento ao Paulo pelas caronas na ida e na volta e pelas palavras de incentivo e apoio!

Agradeço ao meu amigo Júlio que apoiou-me e sempre dedicou palavras de conforto e estímulo nas horas difíceis; e pelas risadas também!

“Juntos iremos mais longe”. Maktub!

À CAPES pela concessão da bolsa.

Obrigada a todos!

*“A fé é certeza das coisas que se esperam  
e a convicção das coisas que não se veem” Hb. 11.1*

*“Porque eu, o Senhor, teu Deus, te tomo pela tua mão direita e te digo:  
Não temas, que eu te ajudo” Is. 41.13*



## RESUMO

Vários são os dispositivos e equipamentos que utilizam o magnetismo para seu funcionamento. Usualmente, tais materiais são baseados em ligas metálicas de metais de transição e terras raras que possuem alto custo de fabricação. Neste contexto, as ferritas têm sido apontadas como uma alternativa tecnológica a tais matérias uma vez que estas apresentam características singulares, tais como alta permeabilidade, alta resistividade elétrica, baixas perdas por correntes parasitas, dentre outras, sendo estas influenciadas pelo método de obtenção. Desta forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar e avaliar os perfis magnéticos de ferritas de Cobalto, Níquel, Cobre e Zinco pelo Método Hidrotermal assistido por Micro-ondas. Para tanto, todas as amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva, Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda, Difratomia de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia vibracional na região do infravermelho, Espectroscopia vibracional Raman e Magnetometria de amostra Vibrante (VSM). No FTIR, entre 590-600  $\text{cm}^{-1}$  foram observados os diversos íons metálicos bivalentes que ocupam os sítios tetraédricos, ao passo que os cátions octaédricos foram detectados por volta de 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para o Raman, regiões de 660-720  $\text{cm}^{-1}$ , foram atribuídos aos íons divalentes sítios tetraédricos nas ferritas, ao passo que na região de 460-640  $\text{cm}^{-1}$  foram observados os íons localizados nos sítios octaédricos. Os resultados DRX mostraram a formação de estruturas de espinélio monofásicas de arranjo cúbico para Co, Ni e Zn e de arranjo tetragonal para ferrita de Cu. Nas ferritas de Cu e Zn foram encontradas as fases secundárias CuO e ZnO. Os diâmetros médios de partícula ficaram na escala micrométrica, o EDS e o XRF evidenciaram valores estequiométricos das ferritas bem próximos aos valores teóricos. Foram observados comportamentos ferromagnéticos para as ferritas de Cobalto ( $M_s - 73,40$ ,  $M_r - 32,12$ ,  $H_c - 577,55$ ), Níquel ( $M_s - 39,20$ ,  $M_r - 10,91$ ,  $H_c - 143,58$ ) e Cobre ( $M_s - 23,68$ ,  $M_r - 14,30$ ,  $H_c - 327,39$ ) e antiferromagnético para a ferrita de Zinco ( $M_r - 0,007$ ,  $H_c - 81,46$ ).

Palavras-chave: Ferrita. Hidrotermal com micro-ondas. Propriedades magnéticas.

## ABSTRACT

Several devices and equipment uses magnetism as base for its operation. Unfortunately such materials are generally based alloys of transition metals and rare earths that often have high manufacturing costs. Therefore, ferrite based material has been suggested as an alternative for the current magnetic products due to its high permeability, high electrical resistivity, low eddy current losses, among others, which are influenced by the method of production. Therefore, this work aims to synthesize Cobalt, Nickel, Copper and Zinc ferrites by means of Hydrothermal Method Assisted by Microwave. Besides, all obtained samples were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopies, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence (WDXRF), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) Vibrating sample magnetometer (VSM). All FTIR spectra have shown divalent metal ions occupancy (tetrahedral sites) at about  $590\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , whereas the octahedral cations are detected around  $400\text{ cm}^{-1}$ . For Raman,  $660\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  bands are assigned to tetrahedral sites in the ferrite, while in the region of  $460\text{-}640\text{ cm}^{-1}$  refer to the octahedral sites in the structure. The XRD results confirmed the formation of single phase spinel cubic arrangement for Co, Ni and Zn and tetragonal arrangement for Cu ferrite. In ferrites Cu and Zn secondary phases CuO and ZnO were found. The average particle diameters are in the micrometer range, EDS and XRF showed stoichiometric amounts of ferrites very close to the theoretical values. Ferromagnetic behaviors were observed for the Cobalt ferrite ( $M_s - 73.40$ ,  $M_r - 32.12$ ,  $H_c - 577.55$ ), Nickel ( $M_s - 39.20$ ,  $M_r - 10.91$ ,  $H_c - 143.58$ ) and Copper ( $M_s - 23.68$ ,  $M_r - 14.30$ ,  $H_c - 327.39$ ), and antiferromagnetic for Zinc ferrite ( $M_r - 0.007$ ,  $H_c - 81.46$ ).

Keywords: Ferrite. Hydrothermal Method Assisted by Microwave. Magnetic properties.

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

<b>CFC</b>	Cúbico de face centrada
$\vec{\mu}_l$	Momento magnético orbital
$\vec{\mu}_s$	Momento magnético de spin
<b>M</b>	Magnetização
<b>B</b>	Indução magnética
<b>H</b>	Campo magnético
$\Phi$	Fluxo magnético
$\chi$	Susceptibilidade magnética
$\mu$	Permeabilidade magnética
$J_e$	Coefficiente de troca
$M_s$	Magnetização de saturação
$M_r$	Magnetização remanente
$H_c$	Coercividade
<b>tan <math>\delta</math></b>	Tangente de perda
<b>DRX</b>	Difratometria de raios X
<b>FTIR</b>	Espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>WDXRF</b>	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda
<b>FWHM</b>	Largura a meia altura
$\Gamma_R$	Modo vibracional Raman
$\Gamma_{IV}$	Modo vibracional infravermelho
$\Gamma_{AC}$	Modo acústico
$\Gamma_s$	Modo silencioso
<b>VSM</b>	Magnetometria de amostra Vibrante
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva
<b>CNTP</b>	Condições Normais de Temperatura e Pressão

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Órbita de elétron no modelo de Bohr ilustrando os vetores momento magnético angular orbital ( $\mu l$ ) e momento angular de spin ( $\mu S$ ). .....	3
Figura 2 - Configuração dos dipolos atômicos de materiais diamagnéticos (a) na ausência e (b) na presença do campo magnético indutor.....	7
Figura 3 - Configuração dos dipolos atômicos de materiais paramagnéticos (a) na presença e (b) na ausência do campo magnético indutor.....	8
Figura 4 - Configuração dos dipolos atômicos de materiais ferromagnéticos na ausência do campo magnético indutor.....	9
Figura 5 – Representação do alinhamento antiparalelo dos momentos.....	10
Figura 6 - Distribuição dos momentos magnéticos para os íons $Fe^{2+}$ e $Fe^{3+}$ .....	11
Figura 7 Comparação entre as curvas de histerese de materiais ferromagnéticos (azul), paramagnéticos (verde) e superparamagnéticos (vermelho) .....	12
Figura 8- Representação esquemática dos domínios magnéticos.....	13
Figura 9 - Transição gradual ( $180^\circ$ ) da orientação dos domínios magnéticos ao longo das paredes dos domínios. ....	14
Figura 10 - Curva de histerese de um material ferromagnético. ....	15
Figura 11- Representação esquemática da célula unitária do espinélio $AB_2O_4$ . ....	16
Figura 12 - Representação esquemática do processo de aquecimento por (a) condução e (b) irradiação de micro-ondas. ....	19
Figura 13 - Difractogramas de Raios X das ferritas (a) $Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$ , (b) $Ni_{0,9}Fe_{2,1}O_4$ , (c) $Cu_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ and (d) $Zn_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ . ....	30
Figura 14- Micrografia da ferrita $Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$ (mag. x 50.000 e x 25.000).....	34
Figura 15 Micrografia da ferrita $Ni_{0,9}Fe_{2,1}O_4$ (mag. x 50.000 e x 25.000) .....	34
Figura 16 Micrografia da ferrita $Cu_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ (mag. x 50.000 e x 10.000) .....	34

Figura 17 Micrografia da ferrita $Zn_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ (mag. x 60.000 e x 30.000).....	35
Figura 18 - Espectros FTIR das ferritas (a) após síntese hidrotermal assistida por micro-ondas e (b) após tratamento térmico.....	36
Figura 19 – Ampliação do espectro FTIR das ferritas $Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$ , $Ni_{0,9}Fe_{2,1}O_4$ , $Cu_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ e $Zn_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ .....	37
Figura 20 - Espectro Raman da ferrita $Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$ .....	39
Figura 21 Espectro de Raman da ferrita $Ni_{0,9}Fe_{2,1}O_4$ .....	39
Figura 22 Espectro de Raman da ferrita $Cu_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ .....	40
Figura 23 Espectro de Raman da ferrita de $Zn_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ .....	40
Figura 24 - Curva de magnetização da ferrita $Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$ .....	43
Figura 25 Curva de Magnetização da ferrita $Ni_{0,9}Fe_{2,1}O_4$ .....	43
Figura 26 Curva de magnetização da ferrita $Cu_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ .....	44
Figura 27 Curva de Magnetização da ferrita $Zn_{1,1}Fe_{1,9}O_4$ .....	44

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Unidades das grandezas magnéticas nos Sistemas Internacional (SI) e Gaussiano (CGS).....	6
Tabela 2 Taxas de aquecimento típicas para solventes convencionais .....	21
Tabela 3 - Reagentes utilizados.....	24
Tabela 4: Análise elementar das ferritas.....	29
Tabela 5 - Valores de FWHM e tamanho do cristalito das ferritas. ....	32
Tabela 6- Distribuição dos modos vibracionais para as ferritas. ....	41
Tabela 7 Comparação entre propriedade magnética e tamanho médio de partícula	45
Tabela 8 Saturação magnética, indução remanescente e força coerciva das ferritas. .....	45

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1. Magnetismo .....	3
2.2. Unidades e Termos Magnéticos .....	4
2.3. Comportamento magnético dos materiais.....	6
2.3.1. Diamagnéticos.....	6
2.3.2. Paramagnéticos.....	7
2.3.3. Ferromagnéticos.....	8
2.3.4. Antiferromagnéticos.....	10
2.3.5 Ferrimagnéticos .....	11
2.3.6. Superparamagnetismo .....	12
2.4 Domínios magnéticos e curvas de histerese.....	13
2.5. Espinélios e Ferritas.....	15
2.6 Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas .....	18
3. OBJETIVOS .....	23
3.1. Objetivo geral.....	23
3.2. Objetivos específicos (metas).....	23
4. METODOLOGIA.....	24
4.1. Reagentes.....	24
4.2. Síntese das ferritas pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas .....	25
4.3. Caracterização das ferritas .....	25
4.3.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	25
4.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF).....	25
4.3.3. Difratometria de Raios X (DRX).....	26

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
4.3.5. Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	27
4.3.6 Espectroscopia Raman.....	27
4.3.7. Curvas de magnetização.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) ...	29
5.2. Difratomia de Raios X (DRX).....	29
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
5.4. Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	35
5.5. Espectroscopia Raman.....	38
5.6. Curvas de Magnetização e Propriedades Magnéticas.....	42
CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIA.....	50



## 1. INTRODUÇÃO

Devido a rápida dinâmica de mercado e aspectos tecnológicos da indústria eletroeletrônica contemporânea, muito tem sido discutido sobre o desenvolvimento de novos materiais mediante aperfeiçoamentos de seus processos de fabricação, seguindo preceitos de redução de custos e tempo de produção.

Nesse contexto, materiais baseados em cerâmicas de metais de transição, tais como ferritas, têm despertado grande interesse comercial devido as suas propriedades elétricas e magnéticas - altas resistividades elétrica na faixa de frequência do rádio ao micro-ondas, baixas perdas dielétricas, alta anisotropia magnetocristalina etc. Estas, por sua vez, podem ser empregadas no desenvolvimento de sensores ótico-magnéticos, dispositivos de gravação magnética de alta densidade, núcleos transformadores de alta frequência, hastes de antena, bobinas de radiofrequência e, mais recentemente, de radares (POPESCU *et al.*, 2010; KAZIN *et al.*, 2011; BAYRAKDAR *et al.*, 2010; DASCALUA *et al.*, 2010).

Por definição, ferritas são espinélios do tipo  $AB_2O_4$ , cuja estrutura é geralmente formada por empacotamento cúbico de face centrada (CFC), nas quais seus interstícios atômicos são ocupados por íons metálicos distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos (ATI *et al.*, 2013). Desta forma, tais materiais são caracterizados por apresentarem alta resistividade e permeabilidade magnéticas, baixas perda por histerese e corrente de *Foucault*, baixa força coerciva e significativa estabilidade térmica e química (TORQUATO *et al.*, 2008).

Atualmente, vários são os métodos empregados para a obtenção de materiais ferríticos, dentre os quais destacam-se: sol-gel, precursores poliméricos, coprecipitação, reação de combustão, condensação em gás inerte, precipitação oxidativa, decomposição sonoquímica, hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas (CASBEER *et al.* 2012; CARDOSO, 2011; LIMIN *et al.* 2006; ZHANG *et al.* 2008; HAN *et al.* 2012; LIU *et al.* 2012; DAIGLE *et al.* 2012; XAVIER, 2006; GIMENES *et al.* 2012; SILVA *et al.* 2014; KIM *et al.*, 2001; ANDRADE, 2012; CHEN *et al.* 2011; SAI, 2012). Todavia, ainda hoje, o procedimento mais utilizado para sua obtenção é a reação de estado sólido, na qual são comumente geradas estruturas com composição química variada, tamanho de partícula não uniforme e baixa performance magnética (SILVA, 2010; MOURA, 2008).

Não obstante, reações induzidas por radiação eletromagnética, em especial a micro-ondas, tem possibilitado a fabricação de sólidos monofásicos a baixo custo energético e curto tempo reacional (DEUS *et al.*, 2013).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades magnéticas das ferritas de Cobalto, Cobre, Níquel e Zinco quando obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, bem como, caracterizar suas propriedades espectroscópicas e estruturais.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Magnetismo

Segundo a Mecânica Quântica, a magnetização é uma propriedade física associada ao momento magnético, e conseqüentemente angular, de partículas elementares (REZENDE, 2004).

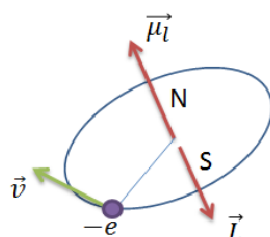
Tanto prótons quanto nêutrons e elétrons possuem momentos angulares intrínsecos  $\frac{1}{2}\hbar$ , na qual  $\hbar$  representa a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Todavia, como a massa das partículas nucleares ( $\approx 1,67 \times 10^{-27}$  kg) é muito superiores aos dos elétrons ( $9,11 \times 10^{-31}$  kg), o momento magnético nuclear observado é muito inferior àquele gerado pelos elétrons (COEY, 2009). Logo, na prática, o momento magnético de uma substância sólida pode ser descrito apenas de acordo com o momento angular dos elétrons constituintes (Figura 1) (RIBEIRO, 2005).

Como cada elétron é uma partícula subatômica de carga  $-1,60219 \times 10^{-19}$  C, seu movimento orbital equivale a uma espira circular em cujo corrente  $i = e \frac{\omega}{2\pi}$  é nela transpassada. Logo, este cria um dipolo magnético cuja intensidade pode ser expressa em termos de  $\mu = i\pi r^2$ . Neste caso, o seu momento magnético e momento angular são relacionados por:

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{e}{2m} \vec{L} \quad (\text{Eq. 1})$$

na qual  $g_l = 1$ , o fator  $g$  orbital.

**Figura 1** - Órbita de elétron no modelo de Bohr ilustrando os vetores momento magnético angular orbital ( $\vec{\mu}_l$ ) e momento angular de spin ( $\vec{\mu}_s$ ) (REZENDE, 2004, BEZERRA, 2007).



Deve-se notar que o momento magnético de um átomo ou íon isolado é calculado segundo a Regra de *Hund*, nas quais são definidas a configuração eletrônica no estado fundamental e seus valores  $S$ ,  $L$  e  $J$  (REZENDE, 2004). As propriedades magnéticas associadas ao parâmetro  $J$  de cada íon são dadas pela equação, em que a componente  $z$  do momento magnético total, é:

$$\mu_z = -g\mu_B m_J \therefore \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

na qual  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr e sendo  $g$  o *fator de Landé* expresso por:

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L - 1)}{2J(J + 1)} \quad (\text{Eq. 3})$$

## 2.2. Unidades e Termos Magnéticos

A grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor de magnetização ( $\vec{M}$ ), definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta v} \sum_i \vec{\mu}_i = \frac{d\vec{\mu}}{dv} \quad (\text{Eq. 4})$$

sendo o somatório feito sobre todos os pontos  $i$  nos quais há dipolos de momentos  $\mu_i$ , no interior de um volume  $v$ . Tal parâmetro volumétrico deve ser suficientemente grande para que haja uma boa média macroscópica; porém pequeno, em relação ao tamanho da amostra, para que ( $\vec{M}$ ) seja representativo da propriedade magnética local (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Por outro lado, o campo magnético gerado por um material qualquer pode ser anunciado em termos do vetor indução magnético ( $\vec{B}$ ) ou do vetor intensidade de campo magnético ( $\vec{H}$ ). No primeiro caso, o campo magnético induzido depende tanto

da corrente que o gera quanto da magnetização do meio a que este está submetido; já no segundo caso, faz-se apenas inferência à corrente que produz tal campo. É o vetor indução magnético que quantifica o fluxo magnético ( $\Phi$ ) que transpassa uma superfície (S) qualquer, pois:

$$\Phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{s} \quad (\text{Eq. 5})$$

em qual  $d\vec{s}$  é um vetor normal a superfície em cada ponto.

Numa visão escalar, ao se aplicar um campo magnético externo (H), os momentos magnéticos atômicos individuais no material contribuem para sua resposta ao campo magnético (M), sendo a indução magnética (B) expressa por (GRIFFITHS, 1999):

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{Eq. 6})$$

na qual  $\mu_0$  representa a permeabilidade magnética do vácuo ( $4\pi \times 10^{-7} \text{ N.A}^{-2}$ ).

Por outro lado, a resposta do material a um campo aplicado H, caracterizada pelo comportamento de magnetização M, é representada pela susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), sendo esta uma grandeza adimensional descrita por:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{Eq. 7})$$

Deve-se também ressaltar que a permeabilidade magnética é a propriedade magnética que prediz a facilidade que um material tem de concentrar as linhas de fluxo magnético. Para tanto, a razão entre B e H resulta na permeabilidade magnética do material, segundo:

$$B = \mu H \therefore \mu = \mu_r \cdot \mu_0 \quad (\text{Eq. 8})$$

na qual a permeabilidade relativa ( $\mu_r$ ) também um parâmetro físico adimensional. Assim, a susceptibilidade magnética e a permeabilidade relativa podem ser relacionadas por (FARIA e LIMA, 2005):

$$\chi = \mu_r - 1 \quad (\text{Eq. 9})$$

Na tabela 1 são mostrados os símbolos e as unidades de algumas grandezas magnéticas.

**Tabela 1** - Unidades das grandezas magnéticas nos Sistemas Internacional (SI) e Gaussiano (CGS) (REZENDE, 2004).

Grandeza	Símbolo	SI	CGS	Relação
Fluxo magnético	$\Phi$	Weber (Wb)	Maxwell	1 Wb = $10^8$ Maxwells
Indução magnética	$B$	Tesla (T) = Wb.m <sup>-2</sup>	Gauss (G)	1 T = $10^4$ G
Intensidade do campo magnético	$H$	A.m <sup>-1</sup>	Oersted (Oe)	1 A.m <sup>-1</sup> = $4\pi \times 10^{-3}$ Oe = (1/79,58) Oe
Magnetização	$M$	A.m <sup>-1</sup>	meu.cm <sup>-3</sup>	
Permeabilidade	$\mu$	N.A <sup>-2</sup>	adimensional	
Susceptibilidade	$\chi$	adimensional	adimensional	

### 2.3. Comportamento magnético dos materiais

De acordo com a susceptibilidade e a permeabilidade magnética os materiais sólidos cristalinos, parcialmente cristalinos ou amorfos podem ser classificados em:

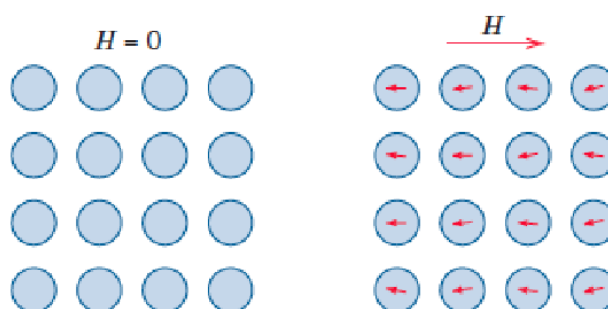
#### 2.3.1. Diamagnéticos

Em um material diamagnético, os momentos angulares eletrônicos anulam-se de tal forma que o momento magnético resultante torna-se nulo.

Em geral, substâncias diamagnéticas possuem átomos ou íons com camadas eletrônicas completas. Todavia, quando expostos a um campo magnético indutor, tais

compostos geram correntes induzidas contrárias ao crescimento do fluxo aplicado (Lei de Lenz) (Figura 2). Assim, materiais diamagnéticos são marcados por apresentarem valores negativos e baixos de susceptibilidade magnética ( $-10^{-6} < |\chi| < -10^{-5}$ ) (SILVA, 2010). Gases Nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe) e sólidos iônicos (NaCl, KBr, CaF<sub>2</sub>, etc.) são exemplos clássicos de materiais diamagnéticos.

**Figura 2** - Configuração dos dipolos atômicos de materiais diamagnéticos (a) na ausência e (b) na presença do campo magnético indutor (CALLISTER, 2007).



O diamagnetismo é uma propriedade que ocorre em todo tipo de material; contudo, devido a sua baixa magnitude, pode este ser facilmente sobreposto por outro efeito magnético, tal como o paramagnetismo (EVANS e HELLER, 2003).

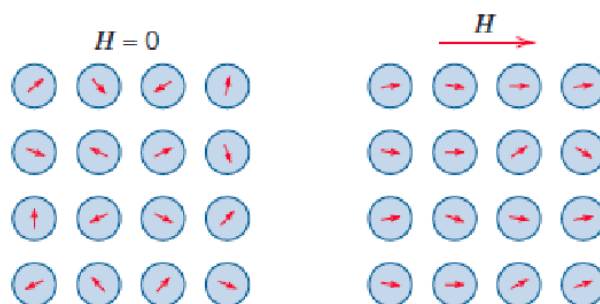
### 2.3.2. Paramagnéticos

As substâncias paramagnéticas exibem um momento magnético resultante não nulo devido à existência de um número ímpar de elétrons nos seus átomos constituintes. Na verdade, são os elétrons não emparelhados quem dão origem ao paramagnetismo. A existência de momentos atômicos mesmo na ausência de um campo magnético indutor é o fator que diferencia o paramagnetismo do diamagnetismo (MARTINS, 2008).

Um campo magnético externo quando aplicado, faz com que os dipolos magnéticos alinhem-se na direção do campo resultando em momentos dipolos individuais não nulos (Figura 3). Assim, os materiais paramagnéticos apresentam valores de susceptibilidade magnéticas positivos ( $10^{-5} < \chi < 10^{-3}$ ) e que variam

inversamente com temperatura (ARAÚJO, 2009). São exemplos de materiais paramagnéticos os metais alumínio, platina, cobalto, níquel, sais de ferro, dentre outros.

**Figura 3** - Configuração dos dipolos atômicos de materiais paramagnéticos (a) na presença e (b) na ausência do campo magnético indutor (CALLISTER, 2007).



### 2.3.3. Ferromagnéticos

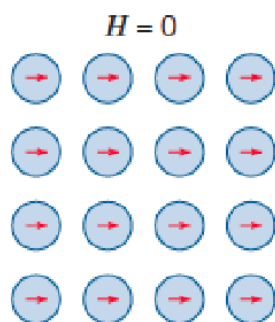
Substâncias ferromagnéticas são aqueles que apresentam alta magnetização à temperatura ambiente, quando submetidos a um campo magnético externo (Figura 4). Assim como os materiais paramagnéticos, os ferromagnéticos apresentam momentos de dipolo magnético resultantes não nulos e muito superiores à unidade. Ademais exibem susceptibilidade magnética elevada e sempre positiva ( $10^{-2} < \chi < 10^6$ ) (ARAÚJO, 2009).

Os materiais ferromagnéticos são espontaneamente magnetizados abaixo da temperatura de Curie<sup>1</sup>. Esta espontaneidade resulta da forte interação entre dipolos atômicos vizinhos, sendo estes capazes de manter o alinhado induzido mesmo após retirada do campo externo (ARANTES, 2010).

<sup>1</sup> A Temperatura de Curie ( $T_c$ ) é a temperatura na qual um material ferromagnético perde a sua propriedade de magnetizar-se com a aplicação de um campo magnético.



**Figura 4** - Configuração dos dipolos atômicos de materiais ferromagnéticos na ausência do campo magnético indutor (CALLISTER, 2007).



Numa visão macroscópica, a energia magnética total em um material ferromagnético é determinada pela soma escalar das energias de troca, magnetostática, de anisotropia magnetocristalina e de magnetostrição, sendo estas descritas por (CARARA, 2001):

1. **Energia de troca:** energia responsável pelo ordenamento ferromagnético dos átomos, sendo esta descrita com base no Princípio de Exclusão de Pauli<sup>2</sup> (BOHN, 2005). Como dois elétrons não podem apresentar os mesmos quatro números quânticos ( $n, l, m_l, m_s$ ), estes devem ter necessariamente momentos magnéticos contrários (spins antiparalelos), mesmo que a repulsão eletrostática entre eles tende a alinhá-los paralelamente (SOUSA, 2013). Na verdade, esse alinhamento de spins varia de acordo com o coeficiente de troca ( $J_e$ ) do sistema. Quando tal coeficiente é positivo, o material é ferromagnético; quando é negativo o material é antiferromagnético (ALVES, 2012).

2. **Energia magnetostática:** é a energia magnética potencial de um material ferromagnético produzida pelo seu campo externo, sendo ela a principal responsável pela formação dos domínios magnéticos. Esta energia pode ser minimizada pela formação de domínios magnéticos (BOHN, 2005).

3. **Energia de anisotropia magnetocristalina:** é aquela relacionada à preferência dos ímãs atômicos em se orientarem segundo eixos cristalinos do

<sup>2</sup> O **princípio de exclusão de Pauli** é um princípio mecânico quântico que afirma que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente.

material. Informa a dependência da energia interna com uma direção relativa entre a magnetização espontânea e os eixos cristalográficos. A anisotropia também é a razão pela qual os domínios de um ferromagnético tornam-se magnetizados em algumas direções quando resfriado abaixo da temperatura de Curie (WEIZENMANN, 2010).

4. **Energia de magnetostricção:** é determinada pela variação das dimensões da rede cristalina de um material ferromagnético quando esse é submetido a um campo magnético externo. Quando o material sofre um aumento de seu comprimento, a magnetostricção é positiva; quando é negativa ocorre uma contração (ALVES, 2012).

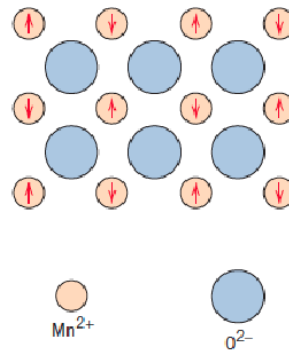
#### 2.3.4. Antiferromagnéticos

No antiferromagnetismo, a interação de troca entre os átomos vizinhos força os momentos magnéticos a assumirem orientações antiparalelas e, conseqüentemente, geram uma magnetização resultante muito pequena e/ou até nula (BUSCHOW e BOER, 2003). Nesses materiais os valores de susceptibilidade magnética são baixos e positivos ( $0 < \chi < 10^{-2}$ ) (ARAÚJO, 2009).

O acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos esvanece quando o antiferromagnético é aquecido acima da temperatura de Néel, passando a se comportar-se como um material puramente paramagnético. Na Figura 5 é ilustrado o arranjo antiparalelo do óxido de manganês, tipicamente antiferromagnético (CALLISTER, 2007).

**Figura 5** – Representação do alinhamento antiparalelo dos momentos

magnéticos do MnO (CALLISTER, 2007)

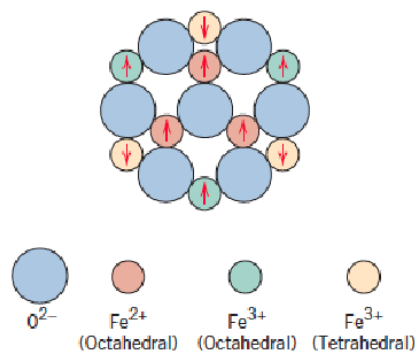


### 2.3.5 Ferrimagnéticos

São materiais que possuem íons distintos que se orientam de forma antiparalela e desigual e, como os íons têm momentos magnéticos diferentes, a magnetização não é nula (SPALDIN, 2010). Assim como em ferromagnéticos, os ferrimagnéticos também possuem uma temperatura crítica onde, acima desta, passam a ter comportamento paramagnético (temperatura de Curie) (BARBOSA, 2012). Na Figura 6 têm-se os momentos magnéticos da ferrita  $Fe_3O_4$ .

Em geral, os ferrimagnéticos são substâncias com susceptibilidades magnéticas altas e predominantemente positivas ( $10^{-2} < \chi < 10^6$ ) (ARAÚJO, 2009).

**Figura 6** - Distribuição dos momentos magnéticos para os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  da ferrita  $Fe_3O_4$  (CALLISTER, 2007)



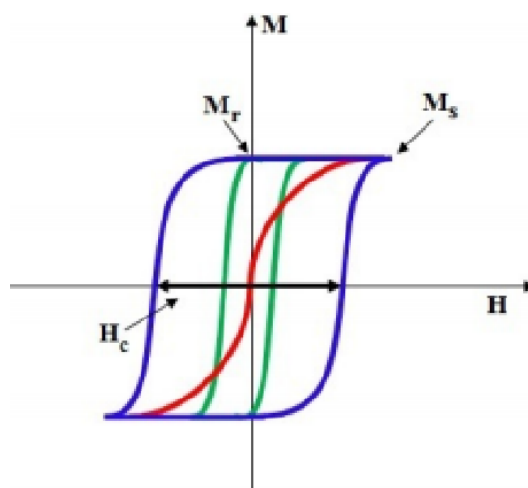
### 2.3.6. Superparamagnetismo

O superparamagnetismo foi inicialmente observado por Elmore ao avaliar o comportamento magnético de suspensões coloidais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ELMORE, 1938). Porém, sua denominação foi introduzida décadas depois, por Bean e Livingston (BEAN e LIVINGSTON, 1959), em virtude de sua semelhança ao paramagnetismo.

Diferentemente do ferromagnetismo, onde cada partícula tem vários domínios, no superparamagnetismo cada partícula é um domínio propriamente dito (monodomínio magnético). Assim, compostos superparamagnéticos demonstram curvas B-H muito fechadas, cujas curvas de magnetização e desmagnetização são praticamente superpostas (Figura 7) (BARBOSA, 2012).

Nestes sólidos, a magnetização apenas persiste enquanto for aplicado um campo magnético externo; ao ser removido o campo indutor, o supermagnético é desmagnetizado adotando remanência e força coerciva nulas (MILLER e DRILLON, 2002).

**Figura 7** Comparação entre as curvas de histerese de materiais ferromagnéticos (azul), paramagnéticos (verde) e superparamagnéticos (vermelho) (BARBOSA, 2012)



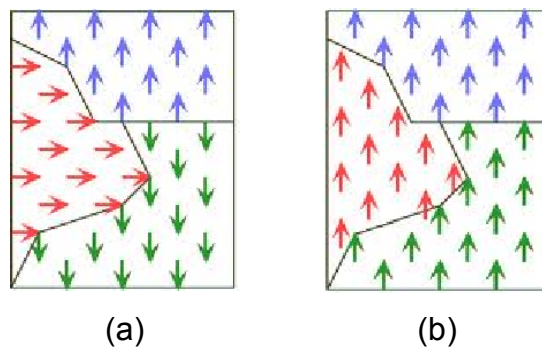
Nesse tipo de material observa-se a predominância de partículas de tamanhos nanométricos e, a uma dada temperatura, essas partículas têm um tempo de relaxação inferior ao tempo de realização da medida. Contrariamente, a partícula encontra-se em seu estado bloqueado não sendo observadas transições sobre a

energia de anisotropia durante a análise (FALLEIROS, 2011; KNOBEL, 2000). A temperatura na qual as partículas tornam-se superparamagnéticas é a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) e abaixo dela o material é dito ferromagnético ou ferrimagnético de acordo com sua estrutura cristalina. Acima dessa temperatura as partículas são desbloqueadas e retornam ao estado superparamagnético (ARANTES, 2010).

## 2.4 Domínios magnéticos e curvas de histerese

Os domínios magnéticos são regiões dentro de um material onde cada átomo comporta-se como um pequeno ímã permanente alinhado paralelamente a seus vizinhos devido a fortes interações de troca (COEY, 2009). A priori, as direções e sentidos adotados são randômicas uns em relação aos outros de modo a minimizar a energia total do sistema. Entretanto, quando expostos a um campo magnético de intensidade  $H$ , tais domínios tendem a se alinhar na direção da indução (Figura 8). Desta maneira, é gerada uma intensificação da propriedade ferromagnética do sólido (MEDINA, 2010).

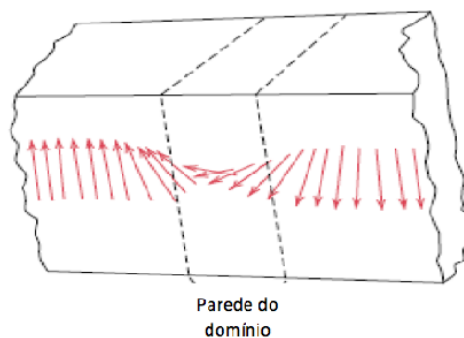
**Figura 8-** Representação esquemática dos domínios magnéticos (a) desalinhados e (b) alinhados num grão.



Entre os domínios magnéticos há a formação de uma camada onde a orientação dos momentos varia gradualmente a fim de minimizar a energia magnética livre (Figura 9). Essa camada é denominada *parede de domínio* ou de *Bloch* (CARARA, 2001). Na sua grande maioria, as *paredes de Bloch* possuem espessuras de 1000

110.000 Å e apresentam grande mobilidade dinâmica (CULLITY e GRAHAM, 2009; FARIA e LIMA, 2005).

**Figura 9** - Transição gradual (180 °) da orientação dos domínios magnéticos ao longo das paredes dos domínios (CALLISTER, 2007).

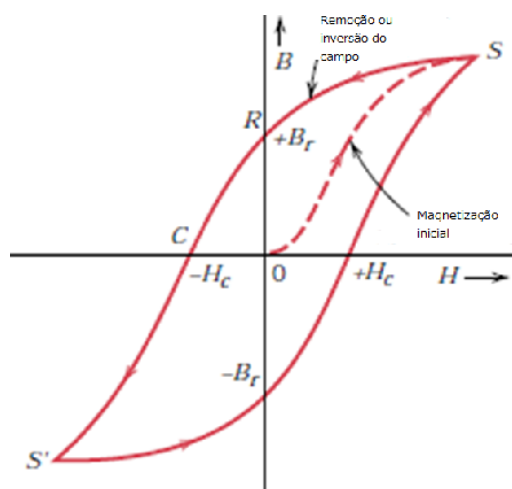


Um campo magnético externo de elevada intensidade ( $H$ ) aplicado a um material ferromagnético faz com que os domínios sejam alinhados e cresçam à custa dos que estão orientados de forma desfavorável. Esse aumento permanece, com o aumento da força do campo, até que todos os domínios tornem-se alinhados com o campo chegando à saturação ( $M_s$  ou  $B_s$ ) (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 remanente ( $M_r$  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 remanência negativa ( $-M_r$ ) bem como uma coercividade positiva ( $+H_c$ ) (Figura 10) (CALLISTER, 2007; BUSCHOW e BOER, 2003).

**Figura 10** - Curva de histerese de um material ferromagnético (CALLISTER, 2007).



Por meio do valor da coercividade é possível classificar os materiais em *moles* ou *duros*. Materiais com altos valores de coercividade e ciclos de histerese retangulares são considerados magneticamente duros. Estes são geralmente utilizados na fabricação de ímãs permanentes. Já os materiais considerados magneticamente moles - também designados *doces* - possuem baixas forças coercivas. Portanto são facilmente magnetizados e desmagnetizados, sendo desta forma aplicada em núcleos de transformadores ou antenas para comunicação wireless onde as perdas de energia devem ser baixas (FRANCO, 2009; JAHANBIN *et al.* 2010).

## 2.5. Espinélios e Ferritas

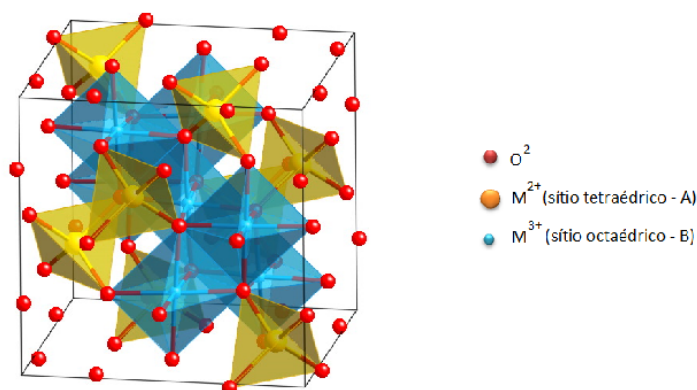
Os espinélios são óxidos mistos, de fórmula geral  $AB_2O_4$ , cuja estrutura é formada por um empacotamento cúbico de faces centradas em que os interstícios atômicos são ocupados por íons metálicos tetraédricos e octaédricos. No sítio tetraédrico (A), o cátion ocupa o centro de um tetraedro ao passo que os ânions oxigênio tomam os seus vértices. No caso do sítio octaédrico (B), o centro é ocupado por um cátion metálico qualquer, enquanto nos seus vértices residem os íons  $O^{2-}$  (Figura 11) (CULLITY e GRAHAM, 2009).

Do ponto de vista cristalográfico, os espinélios são classificados como normais, inversos ou intermediários. No espinélio normal os cátions bivalentes estão

localizados no sítio tetraédrico e os trivalentes no sítio octaédrico, possuindo como fórmula geral  $(A)[B_2]O_4^3$ .

O espinélio inverso, descrito pela fórmula  $(B)[AB]O_4$ , apresenta seus cátions bivalentes e metade dos cátions trivalentes localizados nos sítios octaédricos; os cátions trivalentes restantes distribuem-se ao logo dos demais sítios tetraédricos (HOU, 2005; XIONG *et al.* 2012). Por fim, nos espinélios intermediários, os arranjos iônicos são representados pela fórmula  $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ , em que x representa o grau de inversão (SPELÁK *et al.* 2001).

**Figura 11-** Representação esquemática da célula unitária do espinélio  $AB_2O_4$  ([http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.html](http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl_2O_4.html)).



Independentemente do arranjo adotado, os espinélios possuem 96 interstícios atômicos, entre seus ânions, distribuídos em uma célula unitária cúbica de face centrada. Esta, por sua vez, é caracterizada pelo grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , na qual 64 interstícios são tetraédricos e 32 são octaédricos. Dos 96, apenas 24 interstícios são ocupados por cátions metálicos, sendo 16 nos sítios octaédricos e 8 nos sítios tetraédricos, restando assim 72 interstícios (56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos) que poderiam ser ocupados por cátions (SOSMAN *et al.* 2006).

As ferritas destacam-se dentre os materiais espinélios por possuírem uma grande diversidade de aplicações, tais como na fabricação de catalisadores heterogêneos, pigmentos inorgânicos, refratários, dispositivos magnéticos, antenas,

<sup>3</sup> ( ) e [ ] representam os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.



filtros e transformadores para telecomunicações, conversores de potência, absorvedores de radiação eletromagnética e, principalmente, sistemas magnéticos de gravação para armazenamento de informação entre outros (RUBINGER, 2007; MOURA, 2008; COSTA, 2010).

Diversas ferritas são conhecidas atualmente, dentre as quais podem ser citadas:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (ALBUQUERQUE *et al.* 2012),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (SINGH *et al.* 2010),  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (GIMENES *et al.* 2012),  $\text{Cu}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (HAN *et al.* 2012),  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (VERMA *et al.* 2011).

As ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  são caracterizadas por apresentarem comportamento ferrimagnético, mesmo nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão), e uma anisotropia magneto cristalina de valor positivo e constante (EPIFANI *et al.* 2010). Possuindo assim aplicações biológicas e bioquímicas, podendo ainda ser empregados na fabricação de equipamentos de ressonância magnética e biossensores (SHARIFI *et al.* 2012; AYYAPPAN *et al.* 2010).

As ferritas de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , devido as suas características semicondutoras, têm despertado interesse na indústria eletrônica e de bioprocessamento, sendo também utilizada no manufaturamento de dispositivos de gravações magnéticos (RASHAD *et al.* 2012).

Ferritas de Níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) são bastante aplicadas como pigmentos cerâmicos, catalisadores heterogêneos para reação de deslocamento de vapor de água e/ou oxidação seletiva de CO (SANTOS *et al.* 2009; SANTOS *et al.* 2010) e absorvedores de radiação eletromagnética para diferentes faixas de frequência (BEZERRA *et al.* 2010), (XAVIER, 2006).

Já as ferritas de Zinco são muito utilizadas como sensor para gases (ZHANG *et al.* 2007; CHU *et al.* 2006), para o preparo de filme finos (ARSHAK *et al.* 2007) e para reação de deslocamento do gás de vapor d'água em alta temperatura (COSTA *et al.* 2006).

No segmento operacional, as ferritas podem ser obtidas por mecanismos químicos ou termoquímicos, dentre os quais se destacam os métodos de combustão, Sol-gel, precipitação oxidativa, decomposição sonoquímica, coprecipitação, reação em estado sólido, método dos precursores poliméricos e hidrotermal (CASBEER *et al.* 2012).

O método sol-gel é bastante promissor para a preparação de pós nanométricos com elevada pureza, baixa dispersão no tamanho das partículas e um custo relativamente baixo. Esta técnica inicia-se pela preparação de um “sol” - dispersão de partículas sólidas em um líquido – na qual são adicionados, posteriormente, um agente geleificante gerador de rede tridimensional, com estruturas rígidas ou cadeias poliméricas (gel) (SEGATTO, 2011). O mesmo foi tem sido empregado na obtenção de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (CARDOSO, 2011),  $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$  (LIMIN *et al.* 2006) e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (ZHANG *et al.* 2008).

Já a metodologia de coprecipitação baseia-se numa mistura homogênea dos precursores que são diluídas em água deionizada e, a essa mistura, é adicionada lentamente uma solução precipitante. Durante o processo as soluções são sempre agitadas para que o grau de supersaturação se mantenha sempre baixo durante a precipitação. O material precipitado é então lavado e após estas etapas o material precipitado é seco geralmente em estufa, peneirado, pulverizado e finalmente calcinado (MELLO, 2008). Por esse método foram obtidas, por exemplo, as estruturas  $\text{Cu}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (HAN *et al.* 2012),  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (LIU *et al.* 2012),  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (DAIGLE *et al.* 2012).

O método dos precursores poliméricos, por sua vez, tem se demonstrado bastante eficácia na preparação de pós com alta homogeneidade e reatividade química. Tal método consiste na formação de quelatos entre cátions dissolvidos em solução de um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico, por exemplo) com um poliálcool, tal como etilenoglicol (CASTRO, 2005). As ferritas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (XAVIER, 2006),  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (GIMENES *et al.* 2012),  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (SILVA *et al.* 2014) foram todas obtidas por tal metodologia.

## 2.6 Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

Reações químicas baseadas na absorção de energia na região de micro-ondas (aquecimento dielétrico) têm sido empregadas na obtenção de compostos semicondutores, vidros, cerâmicas, dentre outros (AHLUWULIA, 2007).

Komarneni *et al.* (1992) utilizaram reações induzidas por micro-ondas para obtenção dos pós submicrométricos do tipo  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ . Nos

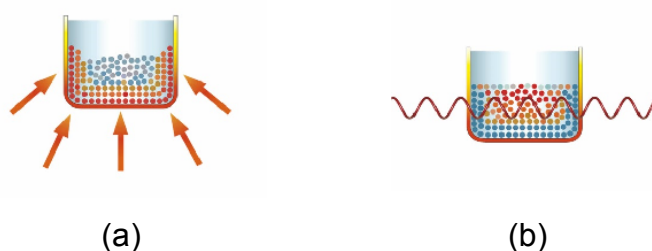
anos seguintes, Komarneni *et al.* (1993, 1994, 1995) empregaram tais técnicas para a preparação de óxidos do tipo perovskita ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ , PZT, PMN e PZN). Ferritas de bismuto,  $\text{BiFeO}_3$ , também foram sintetizadas a partir desse método (JOSHI *et al.* 2008; KOMARNENI *et al.* 1996; ZHU, *et al.* 2011).

Mahmood *et al.* (2011), Savary *et al.* (2011), Leach *et al.* (2010), Subasri *et al.* (2009), Lin *et al.* (2001) e Chen *et al.* (1996) também reportaram a síntese de ZnO (com interessantes propriedades elétricas) utilizando aquecimento dielétrico na faixa do micro-ondas. Phuruangrat *et al.* (2010), Yin *et al.* (2010), Zhu *et al.* (2009), Chung *et al.* (2008), Bhat (2008), Li (2008) e Ou *et al.* (2007) também fizeram uso de tal metodologia para a fabricação de nanofios de óxidos binários ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , por exemplo)

Algumas das vantagens associadas ao método hidrotermal assistido por micro ondas são (KHARISSOVA, 2011):

- a) Como a energia de micro-ondas é introduzida remotamente, é evitado contato do reagente com a fonte térmica emissora;
- b) Alto controle de processos cinéticos complexos (seletividade química);
- c) Como a energia da fonte emissora é absorvida no interior do material, são geradas taxas de aquecimentos e/ou resfriamento muito maiores do que aquelas alcançadas no processo convencional (Figura 12);

**Figura 12** - Representação esquemática do processo de aquecimento por (a) condução e (b) irradiação de micro-ondas.



- d) Devido às questões cinéticas e termodinâmicas do processo de ebulição, grandes partes dos solventes irradiados com micro-ondas entram em ebulição em temperaturas maiores do que as previstas nas CNTP. Tal elevação de temperatura quando traduzida pode gerar um aumento significativo na velocidade reacional.

O etanol, por exemplo, tem ponto de ebulição de 79 °C; todavia, quando aquecido dieletricamente tem sua ebulição iniciada em aproximadamente 164 °C (12 atm) (LIDSTROM, TIERNEY, 2001);

- e) O aquecimento eletromagnético não gera emissões poluentes;

Numa visão Mecânico-Quântica, o aquecimento dielétrico é um processo pelo qual energia é transferida para um material através ondas eletromagnéticas com frequências de 900 MHz ou 28, 30, 60, 83 e 2,45 GHz (micro-ondas) (RAO, 1999). Para tanto são utilizados diodos termoiônicos (magnetrons), acoplados a catodos aquecidos, que atuam como fonte de emissão de elétrons (RAO, 1999)

É importante observar que o aquecimento dielétrico não é um fenômeno associado exclusivamente a um centro molecular, mas sim uma propriedade coletiva que envolve agregados moleculares e cuja transferência de energia é rápida e limitada pelas espécies presentes (LOUPY, 2002).

No estado gasoso, espécies químicas leves e com momentos de dipolos magnéticos permanentes podem interagir com a micro-onda gerando um momento rotacional quantizado. Já no líquido, a contínua geração de estados rotacionais adjacentes resulta numa perda desta identidade mecânico-quântico. Ademais, seus movimentos rotacionais tornam-se menos distintos daqueles associados ao processo de translação molecular (LIDSTROM, TIERNEY, 2001). Deste modo, quando em solução, o fenômeno de aquecimento dielétrico podendo ser interpretado segundo Teoria Eletromagnética Clássica, em especial pela *Equação de Maxwell* (LIDSTROM, TIERNEY, 2001).

Vale pontuar que a polarização dielétrica resulta do deslocamento finito de cargas elétricas e da rotação dos dipolos quando submetidos a um campo elétrico, não devendo esta ser confundidos com a condução (movimentação translacional de cargas). Em nível molecular, a polarização pode ser atribuída tanto a distorções na distribuição da nuvem eletrônica dos átomos, quanto à rotação física dos dipolos (LIDSTROM, TIERNEY, 2001).

A capacidade de conversão de energia de micro-ondas em energia térmica pode ser estimada através da chamada *Tangente de Perda* ( $\tan \delta$ ); ou seja, do fator de energia dissipada, na qual (LIDSTROM, TIERNEY, 2001):

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \therefore \epsilon'' = \text{fator de perda}; \epsilon' = \text{campo elétrico estático.}$$

Compostos com elevada constante dielétrica, tais como os polares (água, etanol, acetronitrila, etc.), tendem a aquecer muito rapidamente, ao passo que substâncias apolares (aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, etc.), com momento dipolar total nulo (CO<sub>2</sub>, dioxano, tetracloreto de carbono), e sólidos cristalinos altamente ordenados são fracamente afetados (LOUPY, 2002).

Como a maioria dos solventes apresentam elevadas  $\tan \delta$ , em frequências maiores que 2,45 GHz, estas são capazes de gerar taxas de aquecimentos elevados (Tabela 2). Entretanto, tais valores podem variar uma vez que o aumento da temperatura produz uma redução da constante dielétrica do material. A constante dielétrica da água, por exemplo, decai de 80,4 (25 °C) para 20,0 (300 °C) quando esta é aquecida, sendo este valor comparável ao da acetona (20,6), em temperatura ambiente. Neste caso, a água se comporta como um solvente pseudo-orgânico quando em temperaturas e pressões elevadas – condições reacionais aplicadas no processo hidrotermal de micro-ondas. Além disso, é importante observar que a solubilização de sais num solventes polar pode gerar aumentos ainda maiores nas suas taxas de aquecimento (LIDSTROM, TIERNEY, 2001).

**Tabela 2** Taxas de aquecimento típicas para solventes convencionais (LIDSTROM, TIERNEY, 2001).

Solvente	Constante dielétrica	tag $\delta$	Taxa de aquecimento (°C.s <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O	80,4	0,123	1,01
EtOH	24,6	0,054	2,06
MeOH	32,7	0,941	2,11
THF	7,6	0,059	2,04

\*Valores medidos a 2,45 GHz e temperatura ambiente.

É importante ressaltar que, com relação à sua interação com micro-ondas, as substâncias químicas podem ser classificadas em três categorias: refletores de micro-ondas (metais e ligas metálicas, tais como o bronze), transmissores de micro-ondas (quartzo fundido, zircônia, vários vidros, teflon e cerâmicas sem metais de transição) e absorvedores de micro-ondas (solventes polares e iônicos, minerais tais como a

ZnS, MoS<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, dentre outros), podendo estas serem ou não geradas por mecanismos assistidos por aquecimento dielétrico.

Nos últimos anos, o aquecimento dielétrico tem sido associado ao procedimento hidrotermal com o intuito de elevar o rendimento reacional e a reprodutibilidade operacional (OLIVEIRA, 2009). Assim, Kim *et al.* (2001) prepararam ferritas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a temperaturas inferiores à 100 °C e tempo reacional de 30 min. Já Lee *et al.* (2001) empregaram método equivalente na produção de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Chen *et al.* (2011) sintetizaram ferritas do tipo Ni<sub>0,5-x</sub>Zn<sub>0,5</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método hidrotermal de micro-ondas, ao passo que Raju *et al.* (2006) obtiveram ferritas contendo Mg-Cu-Zn.

Andrade (2012) obteve ferritas Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, empregando temperaturas de 150 °C, por 60 min, sendo obtidas áreas superficiais próximas a 128 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Sai *et al.* (2012) sintetizaram ferrita de zinco por reação hidrotermal por micro-ondas “doméstico” acoplado a um sistema de refluxo, num tempo de 5 min. Obtiveram um material com tamanhos de cristalito na faixa de 8-20 nm e apresentando comportamento superparamagnético em temperatura ambiente e ferrimagnético em alta temperatura.

Azam (2012) obteve ferritas Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x= 0.0 ≤ x ≤ 0.5) pelo método sol-gel assistido por micro-ondas, sendo geradas estruturas monofásicas com tamanho médio de cristalito de 28 - 10 nm e morfologia quase-esféricas. Já Verma *et al.* (2004) sintetizaram ferrita MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pelo mesmo método, e obtiveram um material monofásico, com tamanho médio de partícula de aproximadamente 3 nm e comportamento superparamagnético.

Wang *et al.* (2011) obtiveram ferritas Ni<sub>0,6</sub>Zn<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método hidrotermal convencional seguido pela irradiação de micro-ondas por períodos de 7 a 15 minutos. O material formado apresentou tamanho médio de partícula de 20 nm e com magnetização de saturação entre 50-56 emu.g<sup>-1</sup>. Notaram que, em comparação com o método convencional, as amostras produzidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas apresentaram características magnéticas semelhantes as anteriores, mas com maior uniformidade de seus particulados e menor tamanho de cristalitos.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo geral

Determinar as características magnéticas das ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , obtidas pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas, e avaliar algumas de suas propriedades espectroscópicas e estruturais.

#### 3.2. Objetivos específicos (metas)

- Obter óxidos do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas;
- Determinar as composições químicas destas ferritas pelas técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF);
- Determinar as propriedades estruturais e morfológicas pelas técnicas de Difractometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar as características fotônicas dos materiais obtidos pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman;
- Determinar as propriedades magnéticas das ferritas – dureza, magnetização de saturação, força coerciva e indução remanescente.

## 4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os reagentes e equipamentos utilizados na síntese e/ou caracterização das ferritas de Cobalto, Níquel, Cobre e Zinco.

Os ensaios de FTIR foram realizados no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA) da UFMA, ao passo que os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), da mesma IES. As medidas de DRX foram efetuadas no Laboratório de Físico-Química da UFMA - Campus Imperatriz. Os ensaios de MEV e EDS foram realizados no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) da UFPE. As medidas de WDXRF foram conduzidas na Central de Energia e Ambiente da UFMA e, por fim, as curvas de magnetização foram obtidas no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCAR.

### 4.1. Reagentes

Todos os reagentes ora utilizados apresentaram grau analítico como descrito na Tabela 3.

**Tabela 3** - Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula Química	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%)	Marca
Nitrato de Cobalto	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	291,03	98,0-102,0	Synth
Nitrato de Cobre	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2,5H <sub>2</sub> O	232,6	98	Sigma-aldrich
Nitrato de Ferro	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	404,0	98,0-101,0	Vetec
Nitrato de Níquel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290,81	97,0	Vetec
Nitrato de Zinco	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	297,49	96,0-103,0	Synth
Hidróxido de Sódio	NaOH	40,0	99,0	Isofar



## 4.2. Síntese das ferritas pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

Todas as ferritas foram obtidas pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas. Para tanto foram preparadas soluções aquosas  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  dos respectivos sais metálicos. Posteriormente, tais soluções foram misturadas de acordo com a estequiometria de interesse, a citar: A:B = 1:2 (A = Co, Ni, Cu, Zn e B = Fe).

Tal mistura foi então transferida para um recipiente de teflon (vaso do reator), onde seu pH elevado à aproximadamente 13, pela adição de solução aquosa de NaOH ( $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Em seguida, a mistura reacional foi tratada a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 40 minutos, utilizando uma razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e um Reator Hidrotermal de Micro-ondas RMW-1, marca iSTEC.

Posteriormente, o precipitado obtido foi separado da solução sobrenadante, por filtração simples, e lavado repetitivamente com água ultrapura até  $\text{pH} \approx 7,0$ . Em seguida, tal material foi seco em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$  e desaglomerado até 100 mesh. Por fim, este foi tratado a  $900 \text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ , em forno mufla EDG, com o intuito de minimizar possíveis tensões existentes nas estruturas das ferritas.

## 4.3. Caracterização das ferritas

### 4.3.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A microanálise química foi realizada num microscópio eletrônico de varredura modelo da FEI, modelo Quanta 200 FEG, com tensão de aceleração de aproximadamente 20 kV. Tal unidade consta ainda de detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados e espectrômetro de dispersão de energia (ED) e controladores de aquecimento/resfriamento da amostra ( $-25$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 4.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

A composição elementar das ferritas foram confirmadas num Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda da Bruker, modelo S8 Tiger, utilizando fonte de radiação de Ródio (Rh),

potência geradora de 30 kV, corrente do tubo 33 mA, colimador 0,23 graus, cristal XS-55, detector selado, LLD 1,0 ppm, filmes Myler® (3,6 µm), recipientes de teflon e diâmetro da máscara 34 mm.

#### 4.3.3. Difractometria de Raios X (DRX)

Os ensaios cristalográficos foram realizadas num difratômetro de policristais de marca Rigaku, modelo Miniflex II, com radiação monocromática Cu K<sub>α</sub> (λ = 1.5406 Å), taxa de varredura de 0,02 °s<sup>-1</sup> e 2θ entre 20 - 90°. Posteriormente, todos os difratogramas foram avaliados mediante comparação com banco de dados cristalográficos *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), segundo programa X'Pert High Score Plus® 2.0.1 da PAN analytical.

As larguras a meia altura (FWHM) foram determinados por refinamento matemáticos utilizando programa PeakFit®, sendo para tanto empregada linha de base *línea rD2*, filtro de 75, largura de 10,99850 e pico do tipo *Voight Amp*.

Por fim, o tamanho do cristalito foi obtido a partir do pico de maior intensidade difratográfica indexado. Desta forma, foram considerados os planos de difração (311) para as ferritas de Cobalto, Níquel e Zinco e (211) para a ferrita de cobre. Ademais, foram empregados a *Equação de Scherrer* e o padrão cristalográfico externo de hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>).

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

Na qual :  $D_{hkl}$  = tamanho médio do cristalito;  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética, Cu K<sub>α</sub>;  $\theta$  = ângulo de difração e  $\beta$  = largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, calculada a partir da equação x:

$$\beta = B^2 - b^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

em que: B = largura a meia altura (FWHM) da amostra e b = largura a meia altura do padrão cristalográfico externo LaB<sub>6</sub>.

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

As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo da marca FEI, modelo Quanta 200 FEG, na voltagem de 5,0 KV e magnificação de 20 - 400.000 vezes. Por fim, as imagens foram processadas via Adobe Photoshop® versão CS6.

#### 4.3.5. Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo IRprestige-21, usando KBr como agente dispersante. Os espectros foram obtidos nas regiões de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para uma melhor resolução dos modos vibracionais característicos das ferritas.

Todos os espectros obtidos nas regiões de baixo número de onda foram tratados mediante modelos de deconvoluções matemática, com o objetivo de determinar os parâmetros espectroscópicos (altura a meia-largura e centro intensidade dos picos) de modo mais preciso. Para tanto, neste trabalho, foi utilizado o pacote computacional PeakFit®, aplicando-se linha de base *linear D2*, filtro de 75, largura da banda de 10, 99850, pico espectroscópico do tipo *Voight Amp* e amplitude de escaneamento de 100%.

#### 4.3.6 Espectroscopia Raman

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 He<sub>2</sub>/Ne resfriado a ar, na faixa de 632,8 nm, resolução espectral de 1  $\text{cm}^{-1}$  e potência de 12.5 mW. Os espectros foram obtidos na região de 0 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Todos os espectros foram tratados por deconvoluções matemática, com o objetivo de determinar o centro intensidade dos picos de modo mais preciso. Foi o programa PeakFit®, aplicando-se linha de base *linear D2*, filtro de 75, largura da

banda de 10,99850, pico espectroscópico do tipo *Voight Amp* e amplitude de escaneamento de 100%.

#### 4.3.7. Curvas de magnetização

As curvas de magnetização foram determinadas utilizando eletroímã com fonte estabilizadora de tensão Tectrol, modelo 40-100A, e um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) fabricado pela EG&G Princeton Applied Research, modelo 4500.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

Embora os resultados de EDS infiram, a priori, sobre a composição de uma partícula individual e os dados de XRF representem a razão atômica dos cristais, ambas as técnicas indicaram equivalências na composição elementar das ferritas obtidas (Tabela 4) (YOON, 2013). Desta forma, as fórmulas químicas dos materiais obtidas podem ser descritas por  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ .

**Tabela 4:** Análise elementar das ferritas.

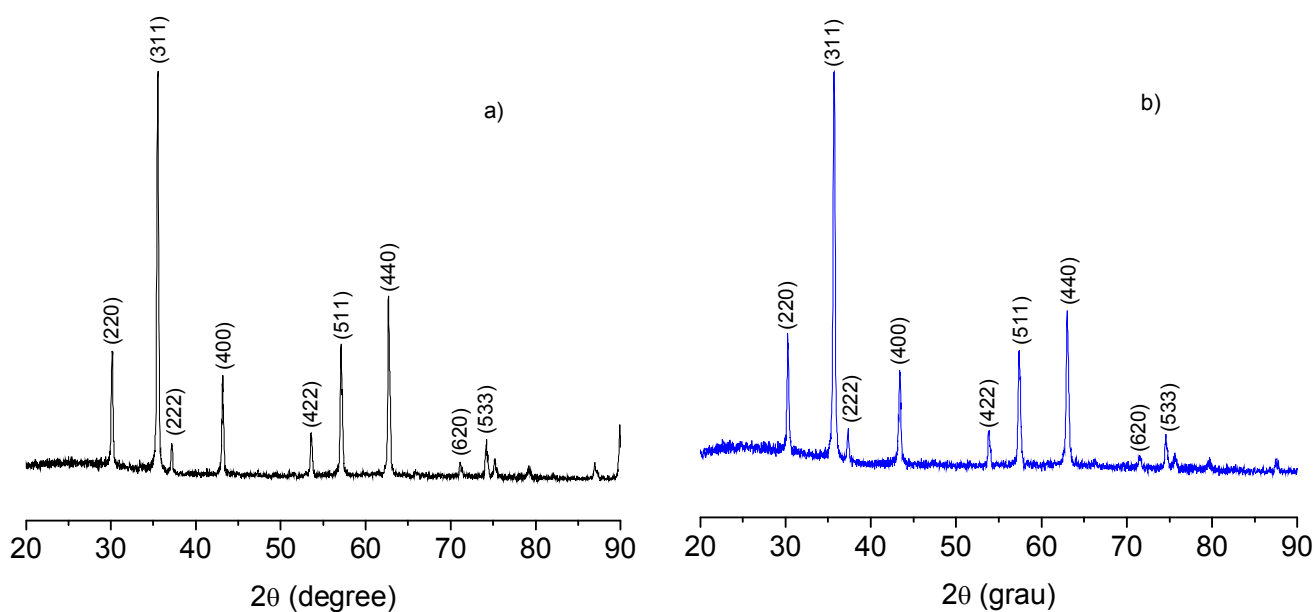
Ferrita	EDS (%)	XRF (%)
Co/Fe	17,59 / 31,39	35,93 / 62,82
Ni/Fe	13,79 / 27,74	35,49 / 63,05
Cu/Fe	14,71 / 27,13	39,49 / 58,27
Zn/Fe	15,56 / 25,80	36,20 / 62,34

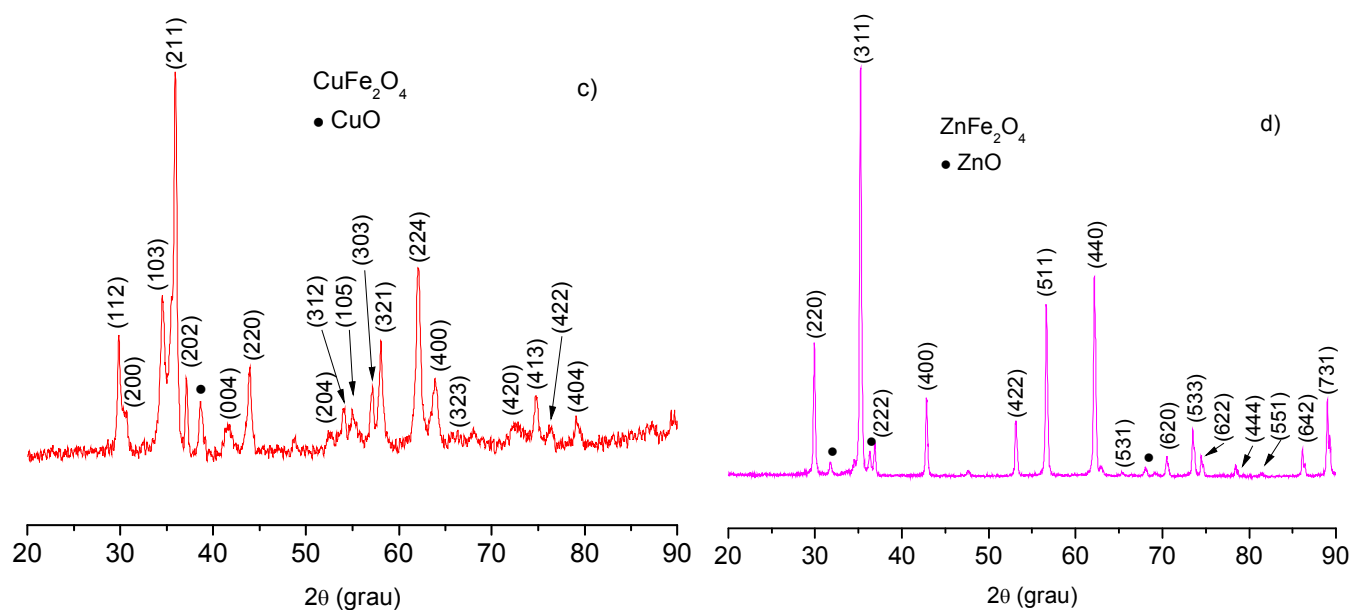
### 5.2. Difratomia de Raios X (DRX)

De acordo com as Figuras 13 (a) e (b) os sólidos  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$  apresentam estruturas cúbicas monofásicas, como indicado pela fichas padrões JCPDS 00-001-1121 e JCPDS 01-074-2081, respectivamente. Por outro lado, os espinélio  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  ocorreram segundo arranjos tetragonal (JCPDS 00-034-0425) e cúbico (JCPDS 03-065-3111), respectivamente, com presença de fase secundárias CuO monoclinico (JCPDS 01-080-0076) e ZnO hexagonal (JCPDS 01-079-0206). Naseri *et al.* (2013) e Baubet *et al.* (2000) observaram traços da fase CuO e Barba *et al.* (2011) notaram as fases de CuO e ZnO. Tal aparecimento dessas fases secundárias foi associado ao tratamento térmico no qual o teor de oxigênio foi insuficiente. Kazin *et al.* (2011) e Majima *et al.* (1993) afirmam que a presença da fase secundária ZnO reportada em seu trabalho, na ferrita de NiZn, teve um aumento

devido ao excesso de Zinco na composição final. O mesmo pode ter ocorrido com a ferrita de Cobre, podendo este fato ser corroborado com os resultados indicados na seção 5.1. Komarneni et al. (1998) reportaram que o valor do pH utilizado na síntese de ferritas pelo método hidrotermal convencional e hidrotermal por micro-ondas é um fator importante para a obtenção de materiais monofásicos. Este pode ter sido um quesito que contribuiu para a formação de fases secundárias em nas ferritas de Cobre e Zinco visto que o valor de pH influencia diretamente nesse tipo de síntese nas características morfológicas dos materiais resultantes (DHAGE et al., 2002).

**Figura 13** - Difratomogramas de Raios X das ferritas (a)  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ , (b)  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ , (c)  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  and (d)  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ .





De acordo com a indexação dos picos cristalográficos, os cristais de  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ , e  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  estão organizados segundo o grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , como anteriormente relatado por Hashim *et al.* (2012) e Chavan *et al.* (2010), ainda que os cristais de  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  ordenem-se conforme grupo espacial  $I4_1/amd$ . Tal resultado está em consonância com Marinca *et al.* (2013) e Ponhan *et al.* (2009).

A largura a meia altura (FWHM) diz respeito à organização a longo alcance das estruturas. Valores elevados deste parâmetro indicam uma desorganização a longo alcance do cristal. Desta forma, os parâmetros FWHM de todas as ferritas indicam uma elevada organização dos materiais obtido após o processo de sinterização (Tabela 5). Ademais, os FWHM das estruturas  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  - monitorados através do pico cristalográfico (311) - e da ferrita  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  - caracterizado pelo pico cristalográfico (211) - tornaram-se levemente superior ao longo do Período. Tal fato pode ser explicado com base no aumento de distorções na rede cristalina decorrentes de competições espaciais entre os cátions divalentes tetraédricos e octaédricos, além é claro do efeito *Jahn-Teller* associado ao cátion  $\text{Cu}^{2+}$  (KIM *et al.*, 2004; KIMURA *et al.*, 2012).

**Tabela 5** - Valores de FWHM e tamanho do cristalito das ferritas.

<b>Amostras</b>	<b>FWHM (graus)</b>	<b>Tamanho médio do cristalito (nm)</b>
$\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	0,15	41,35
$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$	0,29	41,33
$\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$	0,64	41,31
$\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$	0,25	41,38

No tocante as partículas, tem-se que o tamanho médio dos cristalitos de todas as ferritas variam na faixa dos 41 nm, sendo o da  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$  (Tabela 5) ligeiramente superior aos valores reportado por Bhowmik *et al.* (2013) e Silva *et al.* (2014), respectivamente, 40,0 e 37,0 nm. Na literatura vigente, vários são as dimensões sugeridas para materiais equivalentes, a citar: 6,11 nm (BALAVIJAYALAKSHUNI *et al.* 2013); 18,35 - 29,22 nm (MOLAZEMI *et al.* 2013); 68 nm (SLATINEANU *et al.* 2013); 10 nm (PULISOVÀ *et al.* 2013); 49,03 nm (RAUT *et al.* 2014); 16, 27 e 14 nm (MUSAT *et al.* 2010).

No caso da  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ , o tamanho médio ora determinado (41,33 nm) corrobora com os 48,0 nm reportados por Ahmed *et al.* (2012), bem como com os 42,6 nm propostos por Tangcharoen *et al.* (2013). Entretanto, o mesmo demonstra-se superior as dimensões relatados por Pulisovà *et al.* (2013) (5,0 nm), Goyal *et al.* (2014) (25,21 nm) e Abbaspour e Mirahmadi (2013) (16,16 nm).

A ferrita tetragonal  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  demonstrou tamanho médio de cristalito equivalentes àqueles reportados por Bayrakdar *et al.* (2013) e Tangcharoen *et al.* (2013), 48,0 e 49,7 nm, respectivamente. Ainda que estes sejam superiores aos propostos por Balavijayalakshuni *et al.* (2013) (18,16 nm), Goyal *et al.* (2014) (17,51 nm) e Kimura *et al.* (2012) (6 - 37 nm).

Por fim, os cristalitos de  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  apresentaram valores médios próximos aos determinados por Ayyappan *et al.* (2010) (41,7 nm) e Raut *et al.* (2014) (45,10 nm) e inferiores aos 67 nm obtidos por Slatineanu *et al.* (2013).



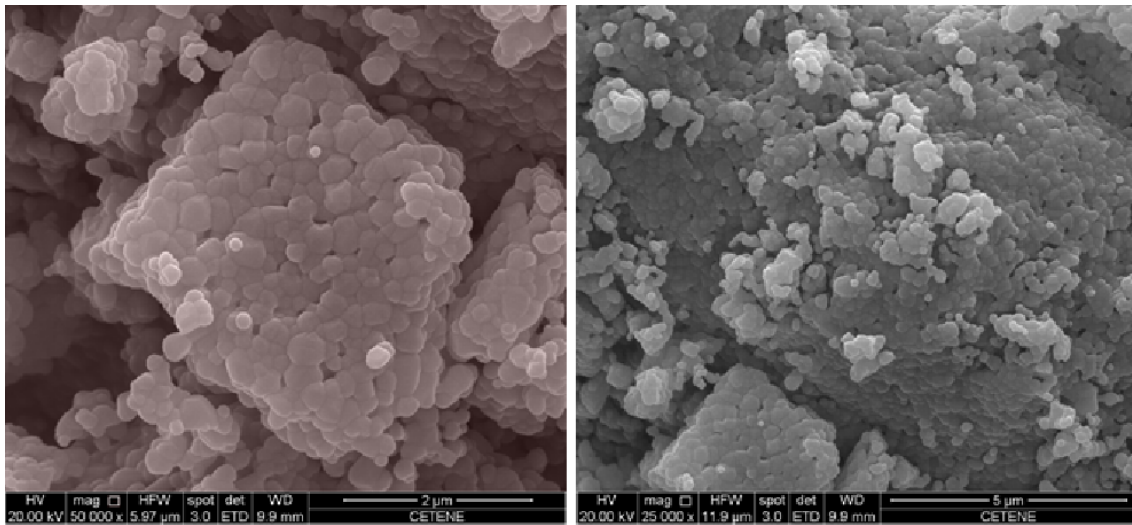
### 5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características morfológicas dos materiais são mostradas nas Figuras 14 – 17. A priori, todas as ferritas cúbicas assumem estruturas pseudoesféricas coalescentes; enquanto que a ferrita tetragonal adota uma morfologia triangular formada pela justaposição de placas paralelas (Figura 16). Tal resultado corrobora com os grupos espaciais propostos na seção 5.2.

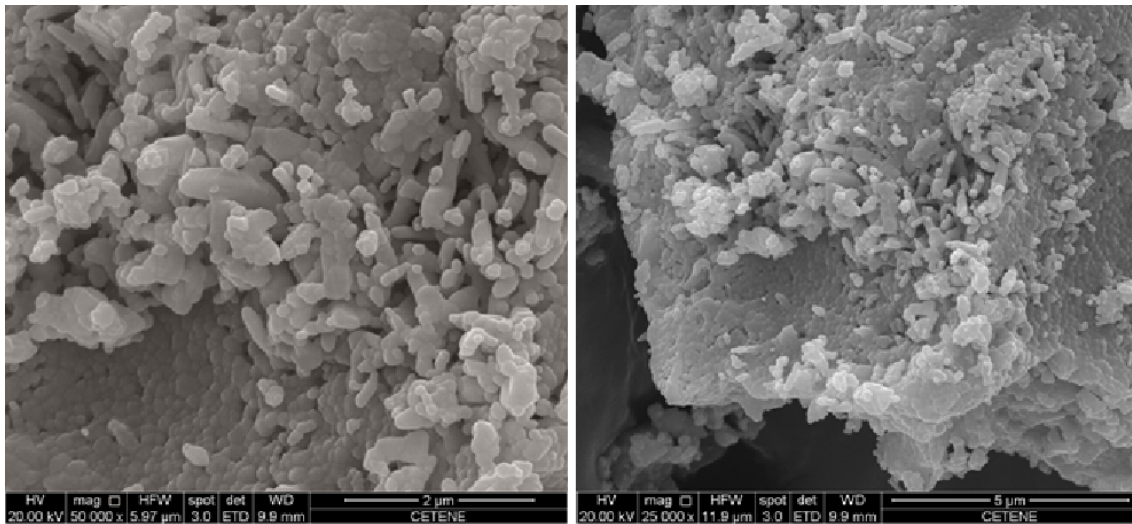
Embora as ferritas tenham mostrado uma relativa homogeneidade em suas formas, são notados grãos de diâmetros bastante variados (policristais) gerados, provavelmente, durante o processo de calcinação (900 °C). Assim, ainda que as medidas de MEV indiquem que os tamanhos médios dos materiais sejam equivalentes a  $227,8 \pm 70,4$  nm ( $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ),  $145,6 \pm 54,5$  nm ( $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ ),  $338,2 \pm 139,4$  nm ( $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ) e  $180,6 \pm 51,5$  nm ( $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ) são encontrados grãos com dimensões próximas àqueles calculadas pela *Equação de Scherrer* (Tabela 5, seção 5.2). Tal fato foi também observado por Toniolo *et al.* (2012) em estudo sobre óxidos mistos do tipo perovskita ( $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$ ,  $\text{LaCo}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$  e  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Outro aspecto que deve ser considerado em tal comparação é o fato da *Equação de Scherrer* fornecer, em alguns casos, valores inferiores àqueles esperados devido a ocorrência de tensões estruturais (alterações no parâmetro FWHM) e/ou presença de cristais com morfologia não esféricas, na qual ter-se-á uma constante de proporcionalidade (k) diferente de  $0,89 \sim 0,90$  (PATTERSON, 1939).

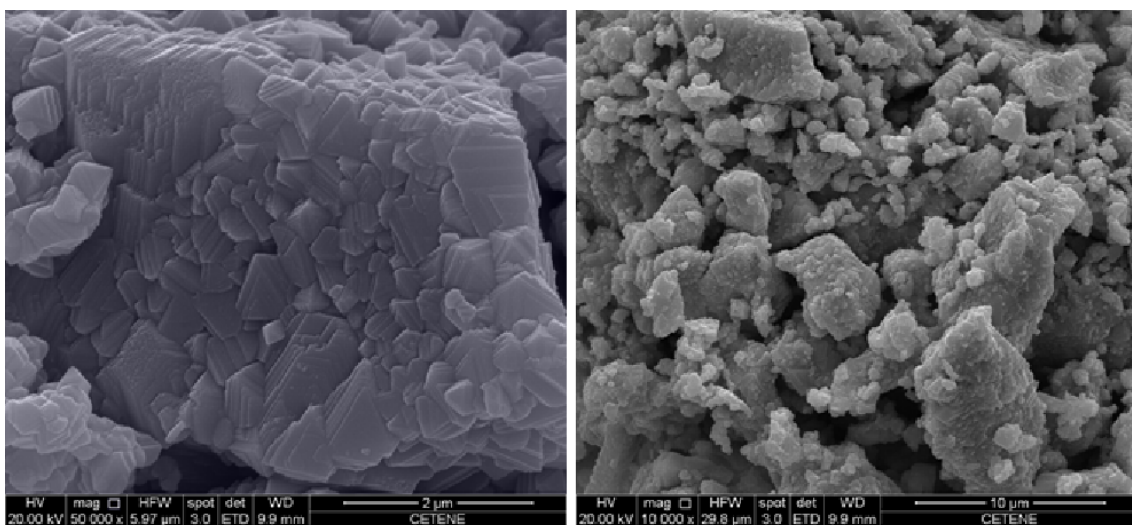
**Figura 14-** Micrografia da ferrita  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$  (mag. x 50.000 e x 25.000)



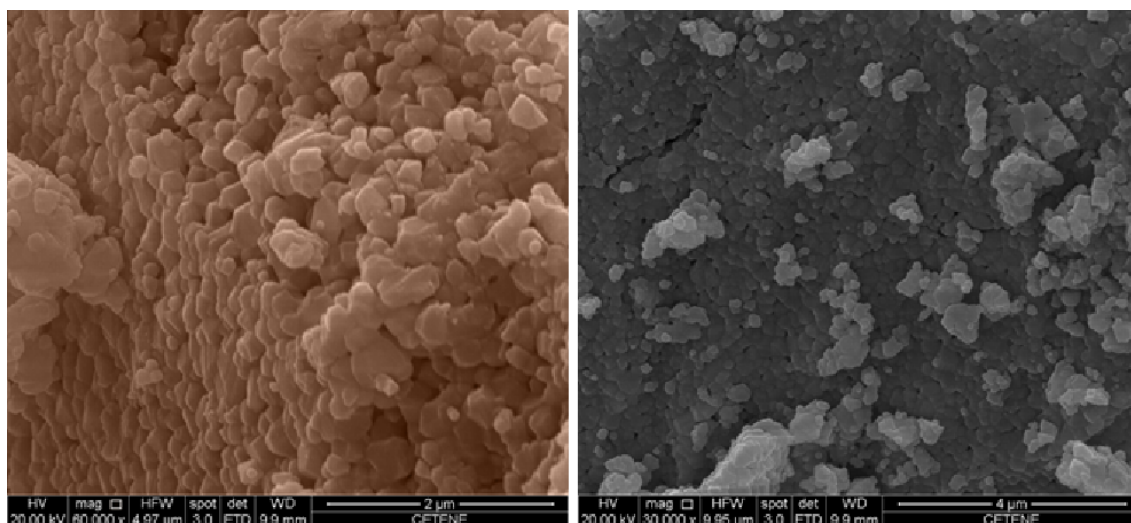
**Figura 15** Micrografia da ferrita  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$  (mag. x 50.000 e x 25.000)



**Figura 16** Micrografia da ferrita  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  (mag. x 50.000 e x 10.000)



**Figura 17** Micrografia da ferrita  $Zn_{1,1}Fe_{1,9}O_4$  (mag. x 60.000 e x 30.000)



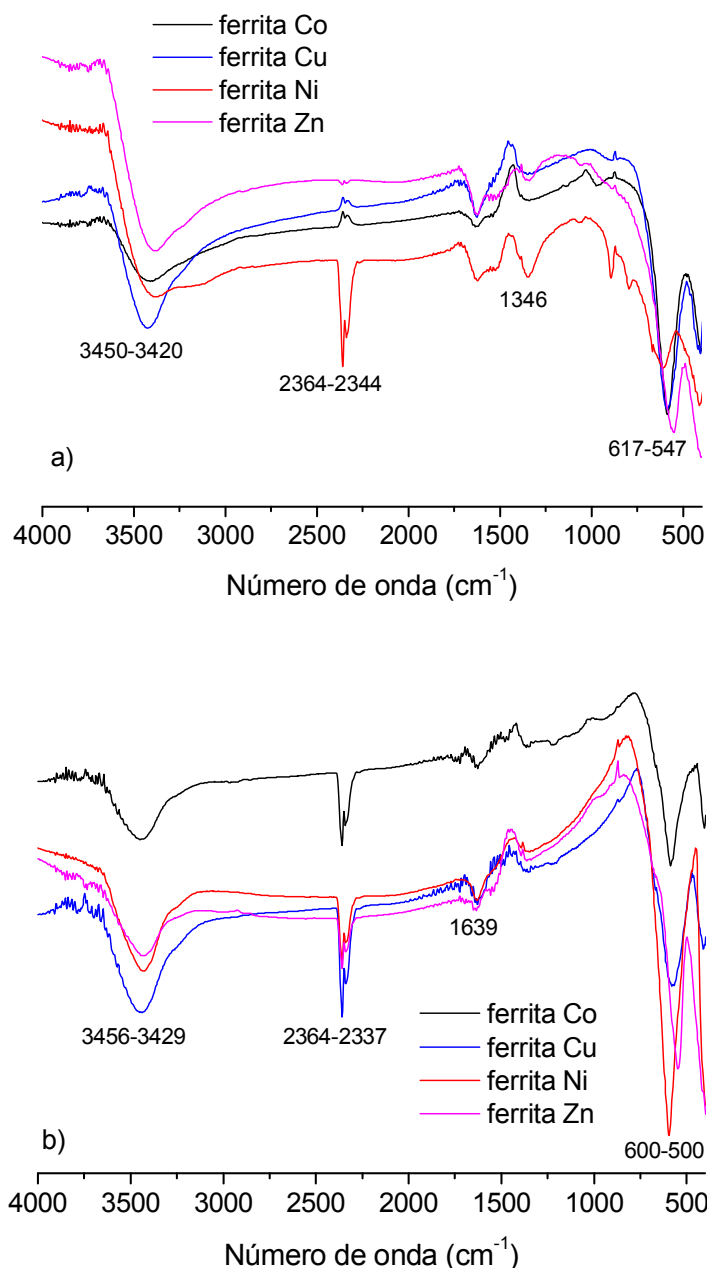
#### 5.4. Espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 18 (a) e (b) são mostrados os espectros FTIR ao longo do processo de obtenção das ferritas. Nelas são observados modos vibracionais entre  $3450 - 3420 \text{ cm}^{-1}$ , alusivos à estiramentos simétricos do grupo hidroxila [ $\nu(\text{OH})$ ], bem como, próximos a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  alusivos à vibrações angulares do tipo  $\delta(\text{H-O-H})$  referentes à umidade (NAKAMOTO, 2009; ANDRADE *et al.* 2014). Por outro lado, em  $2344 \text{ cm}^{-1}$  é observado o modo vibracional de deformação angular de moléculas de  $\text{CO}_2$  (MAENSIRI *et al.* 2007) que também é correspondente à umidade.

No caso das estruturas  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  (antes do tratamento térmico) foram detectados modos vibracionais próximos a  $1346 \text{ cm}^{-1}$  sendo estes gerados pela presença de íons nitratos residuais (WANG *et al.* 2011).

Um fato importante, observado na região próxima a  $570 \text{ cm}^{-1}$ , é a formação das fases espinélios já após o processamento hidrotermal, ainda que esta não seja uma organização total do material a longo alcance (Figura 18 a). Como esperado, após tratamento térmico (Figura 18 b), tais modos vibracionais, característicos de espinélios simples, torna-se mais intensos e bem definidos.

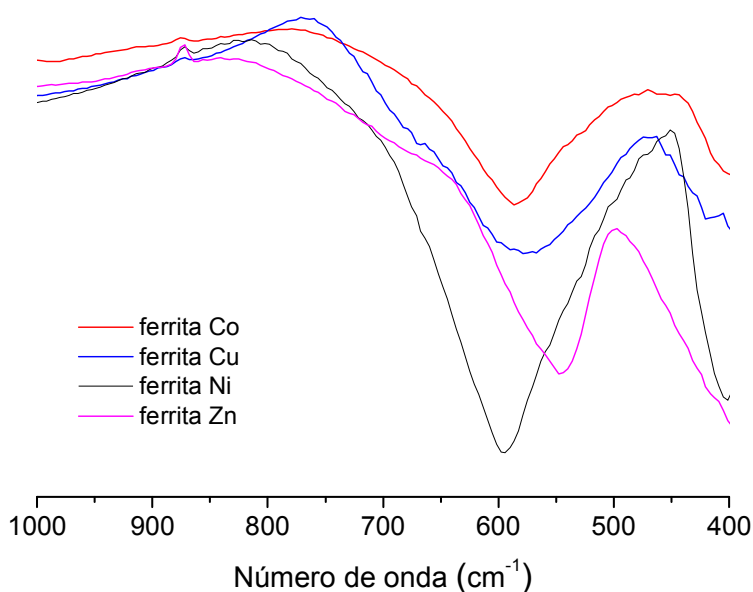
**Figura 18** - Espectros FTIR das ferritas (a) após síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas e (b) após tratamento térmico.



De acordo com Srivastava *et al.* (2010), os modos vibracionais gerados pelas ligações metal-oxigênio (M-O) são detectados por volta de 400 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , sendo tal valor determinado pelo tamanho da ligação  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ , tanto nos sítios octaédrico quanto tetraédrico. Já Deligoz *et al.* (2013), Sharifi *et al.* (2012) e Rana *et al.* (2010) propõem que os modos vibracionais de íons metálicos bivalentes tetraédricos são encontrados em regiões próximos a 590 - 600  $\text{cm}^{-1}$  enquanto os octaédricos são detectados na região de 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Neste contexto, com base na Figura 19, aos modos vibracionais das ligações  $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$  (sítios tetraédricos) foram observados na região compreendida entre  $574 - 581 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando a formação da ferrita  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ , estando também em consonância com os resultados de DRX (Figura 13 a) e trabalhos realizados por Jacinto *et al.* (2009) e Gharagozlou (2009).

**Figura 19** – Ampliação do espectro FTIR das ferritas  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ .



Na estrutura  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ , os modos vibracionais das ligações  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  (sítios tetraédricos) foram observados na região de  $548 - 560 \text{ cm}^{-1}$  (SELVAN, 2003; NAIK e SALKER, 2012), ao passo que as deformações  $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$  (sítios tetraédricos) foram notados entre  $607 - 661 \text{ cm}^{-1}$ .

Em se tratando da amostra  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ , os modos das ligações  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}$  (sítio tetraédrico) apresentaram-se nas regiões em  $568 - 603 \text{ cm}^{-1}$ , estando estes próximos aos valores indicados por Ahmed (2012) e Raghavender (2011), Gabal *et al.* (2010) e Ma *et al.* (2009).

Por apresentar uma estrutura espinélio normal, a  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  retém íons  $\text{Zn}^{2+}$  localizados em sítios tetraédricos e íons  $\text{Fe}^{3+}$  em posições octaédricas (BURGHART *et al.* 2000; TUNG *et al.* 2002). Logo os modos vibracionais  $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$  (sítios tetraédricos) são detectados na região de  $578 - 598 \text{ cm}^{-1}$  (SUJATHA *et al.* 2012; RAGHAVENDER *et al.* 2011; DERAZ e ALARIFI, 2012).

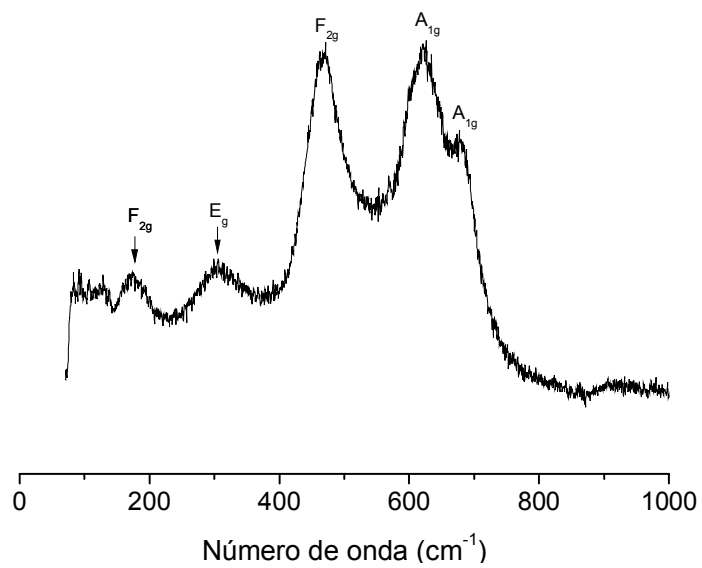
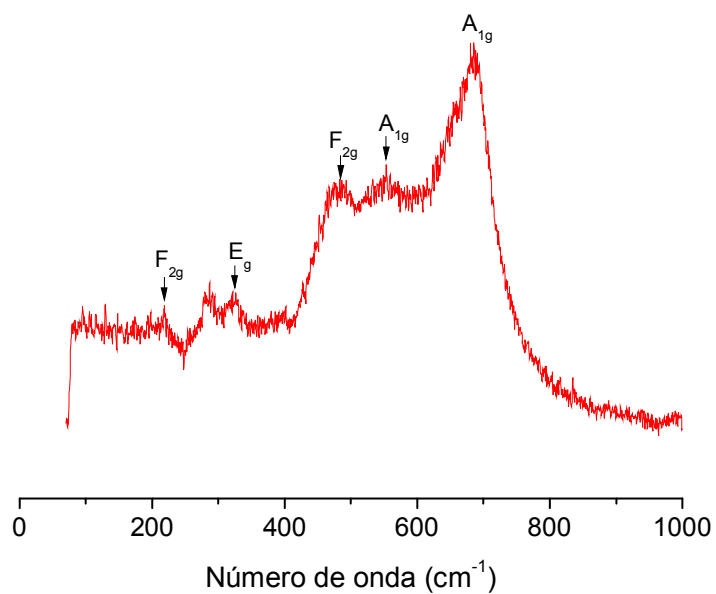
## 5.5. Espectroscopia Raman

Nas Figuras 20 – 23 são mostrados os espectros Raman das ferritas após tratamento térmico.

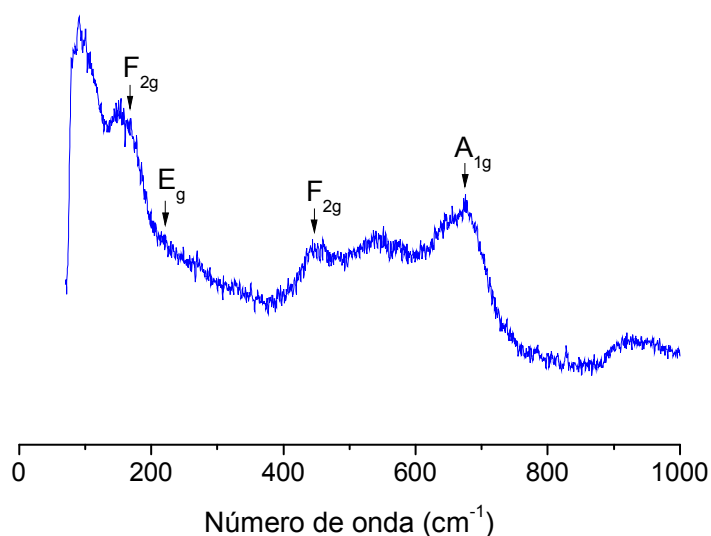
Para a estrutura de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram observados modos vibracionais em 165, 304, 466, 620 e  $678\text{ cm}^{-1}$  como proposto por Chandramohan *et al.* (2011), Soler *et al.* (2004) e Sartoratto *et al.* (2010). Os modos vibracionais em 172 e  $304\text{ cm}^{-1}$  são associados as representações  $T_{2g}$  e  $E_g$ , respectivamente. Já o modo em  $460\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração da ligação  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  (sítio octaédrico). Por fim, os modos detectados em  $620 - 680\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos as transições  $A_{1g}$  de ligações  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  (sítio tetraédrico) (ZHANG *et al.* 2010; JACOB e KHADAR 2011).

No caso do espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  foram detectadas transições em 206, 324, 477, 560 e  $690\text{ cm}^{-1}$ , sendo tais modos equivalentes àqueles relatados por Jacob e Khadar (2010) e Benrabaa *et al.* (2012). O modo vibracional  $T_{2g}$  ( $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  em sítio octaédrico) foi indexado em  $477\text{ cm}^{-1}$ , ao passo que o modo  $A_{1g}$  ( $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  em sítio tetraédrico) ocorreu em  $690\text{ cm}^{-1}$  (DIXIT *et al.*, 2012).

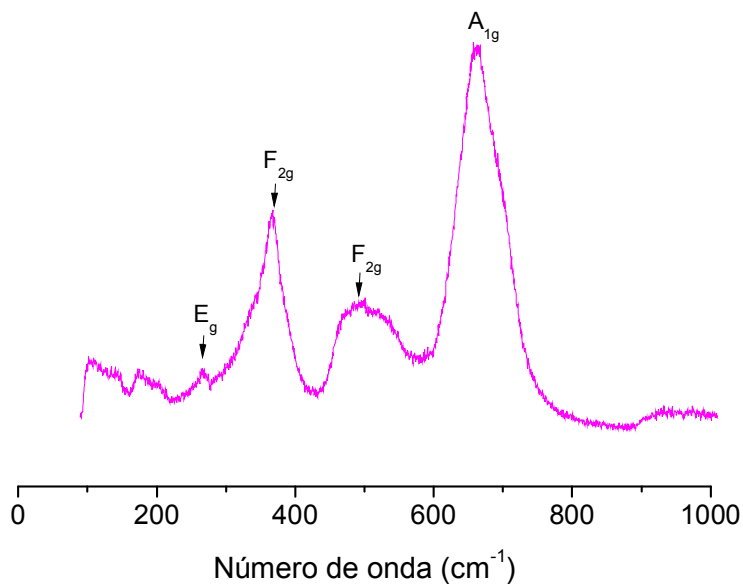
Para a ferrita tetragonal  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  foram detectadas transições em 148, 447 e  $552\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos ao modo  $F_{2g}$  e em  $671\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), respectivamente (HASHIM *et al.*, 2012). Finalmente, no espectro Raman da  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  são observados modos vibracionais em 248, 348, 486 e 651, referentes aos modos  $E_g$ ,  $T_{2g}$  e  $A_{1g}$ , sequencialmente (BO *et al.*, 2007; IBARRA *et al.*, 1998).

**Figura 20** - Espectro Raman da ferrita  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ **Figura 21** Espectro de Raman da ferrita  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ 

**Figura 22** Espectro de Raman da ferrita  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$



**Figura 23** Espectro de Raman da ferrita de  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$



Como as estruturas  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  possuem arranjos cúbicos de face centrada (CFC), grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  e grupo pontual  $O_h^7$ , as ocupações atômicas (sítios de Wyckoff) seguem as razões Fe/Co – 16d ( $D_{3d}$ ), Fe – 8a ( $T_d$ ) e O – 32e ( $C_{3v}$ ). Por outro lado, no espinélio  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  a ocupação atômica



é gerada segundo razão Fe/Cu – 8d ( $C_{2h}$ ), Fe – 4a ( $D_{2d}$ ) e O – 16h ( $C_s$ ), uma vez que esta retém um arranjo tetragonal, com grupo espacial  $I41/amd$  e grupo pontual  $D_{4h}^{19}$  (SILVA *et al.*, 2014). Desta forma, na Tabela 6, são mostrados os modos vibracionais ativos no Raman ( $\Gamma_R$ ), ativos no Infravermelho ( $\Gamma_{iv}$ ), acústicos ( $\Gamma_{AC}$ ) e silenciosos ( $\Gamma_S$ ) calculados a partir da Análise de Fator de Grupo.

**Tabela 6-** Distribuição dos modos vibracionais para as ferritas.

Átomo	Sítios	Simetria	Representações irreduzíveis
<b>Tetragonal (<math>D_{4h}</math>)</b>			
Fe/Cu	8d	$C_{2h}$	$A_{1u} + 2A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_u$
Fe	4a	$D_{2d}$	$A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u$
O	16h	$C_s^V$	$2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + 3E_g + 3E_u$
$\Gamma_{Total} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + A_{2g} + 5A_{2u} + 3B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + 4B_{2u} + 4E_g + 7E_u;$			
$\Gamma_{AC} = A_{2u} + E_u;$			
$\Gamma_{iv} = 4A_{2u} + 6E_u;$			
$\Gamma_R = 2A_{1g} + 3B_{1g} + B_{2g} + 4E_g;$			
$\Gamma_S = 2A_{1u} + A_{2g} + 2B_{1u} + 4B_{2u};$			
<b>Cúbico (<math>O_h</math>)</b>			
Fe/Co, Ni, Zn	16d	$D_{3d}$	$A_{2u} + E_u + 2F_{1u} + F_{2u}$
Fe	8a	$T_d$	$F_{1u} + F_{2g}$
O	32e	$C_{3v}$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u + F_{1g} + 2F_{1u} + 2F_{2g} + F_{2u}$
$\Gamma_{Total} = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + F_{1g} + 5F_{1u} + 3F_{2g} + 2F_{2u};$			
$\Gamma_{AC} = F_{1u};$			
$\Gamma_{iv} = 4F_{1u};$			
$\Gamma_R = A_{1g} + E_g + 3F_{2g};$			
$\Gamma_S = 2A_{2u} + 2E_u + F_{1g} + 2F_{2u}$			

Fonte: Silva et al., 2014

Deve-se pontuar que tais atribuições foram baseadas no Princípio de Exclusão Mútua que dita, por sua vez, que “na presença de um centro de inversão, os modos ativos no Raman não podem ser ativos simultaneamente no Infravermelho e vice versa”. Portanto, somente as representações irreduzíveis pares, com relação ao

centro de inversão (g - *gerade*) podem ser Raman ativas, enquanto as ímpares (u, *ungerade*) são Infravermelho ativas (Tabela 6) (SIQUEIRA, 2010). Além disso, os modos acústicos - translações rígidas da cela unitária nas três direções cristalográficas - podem ser determinados a partir do número total de modos Infravermelho ativos. Já os modos silenciosos podem ser avaliados segundo argumentos teóricos da Análise de Fator de Grupo, uma vez que estes são inativos na espectroscopia vibracional (SILVA, 2008).

Vale ainda ressaltar que, segundo Silva *et al.* (2014), na Análise de Fator de Grupo, a razão (Fe/A) não é capaz de regar fônons ativos no Raman. Desta forma, quaisquer fônons avaliados devem ser relacionados às vibrações das ligações Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> (sítios tetraédricos), não sendo tal conclusão verdadeira no caso das transições no infravermelho.

## 5.6. Curvas de Magnetização e Propriedades Magnéticas

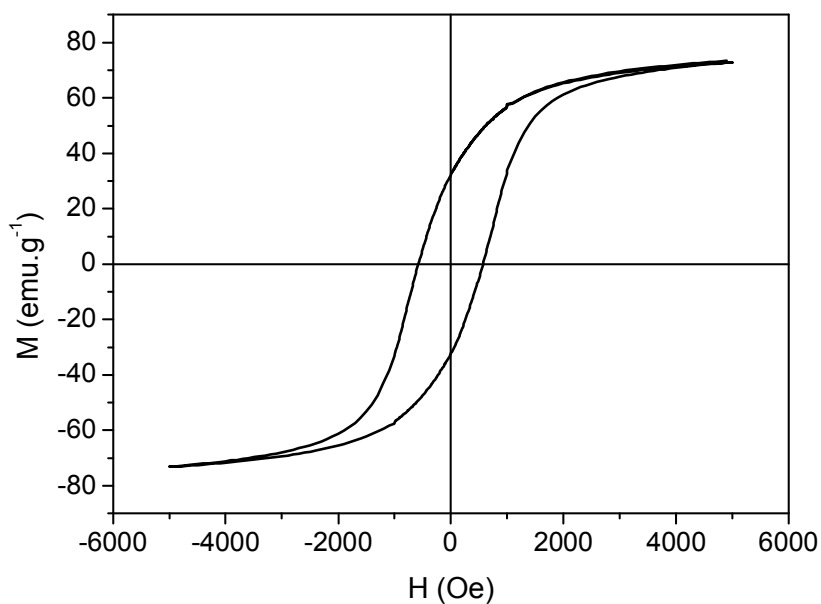
Numa visão macroscópica, podemos inferir que todas as ferritas apresentaram comportamentos de materiais magnéticos moles (Figura 24 – 27), com curvas de histerese estreitas e forças coercivas significativamente baixas ( $H_c < 12,5$  kOe) (FARIAS, 2005).

É importante salientar que as propriedades magnéticas nas ferritas são relacionadas tanto com o tamanho dos cátions que as constituem, como com a configuração eletrônica dos mesmos (MOHATAPRA *et al.*, 2013). Os valores de magnetização de saturação decrescem de acordo com a disposição dos metais visto na Tabela Periódica (Co > Ni > Cu > Zn). Essa tendência ocorre devido à variação dos momentos magnéticos com a distribuição dos respectivos cátions na estrutura espinélio (PRADEEP *et al.*, 2008; DALY, 2008; KANG e YOO, 1999).

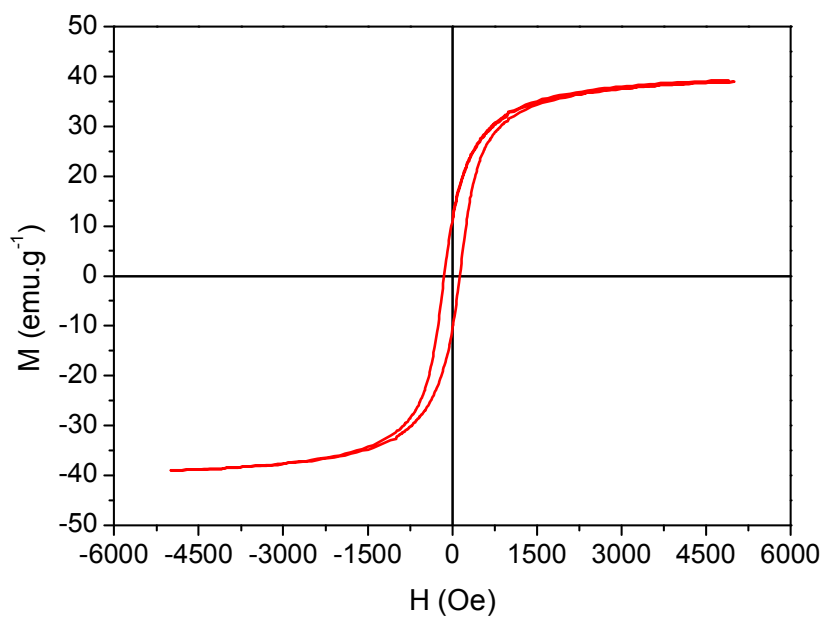
Como as estruturas Co<sub>1,0</sub>Fe<sub>2,0</sub>O<sub>4</sub> e Ni<sub>0,9</sub>Fe<sub>2,1</sub>O<sub>4</sub> cristalizaram na forma de espinélios inversos, tais materiais tiveram um comportamento ferromagnético sendo o mesmo explicado de acordo com a distribuição dos cátions na estrutura. Sabe-se que os dois íons magnéticos (no caso Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>) ocupam os sítios A e B (tetraédricos e octaédricos, respectivamente) de forma que metade dos íons Fe<sup>3+</sup> e os íons Co<sup>2+</sup> estão localizados nos sítios A e a outra metade dos íons Fe<sup>3+</sup> estão nos sítios B

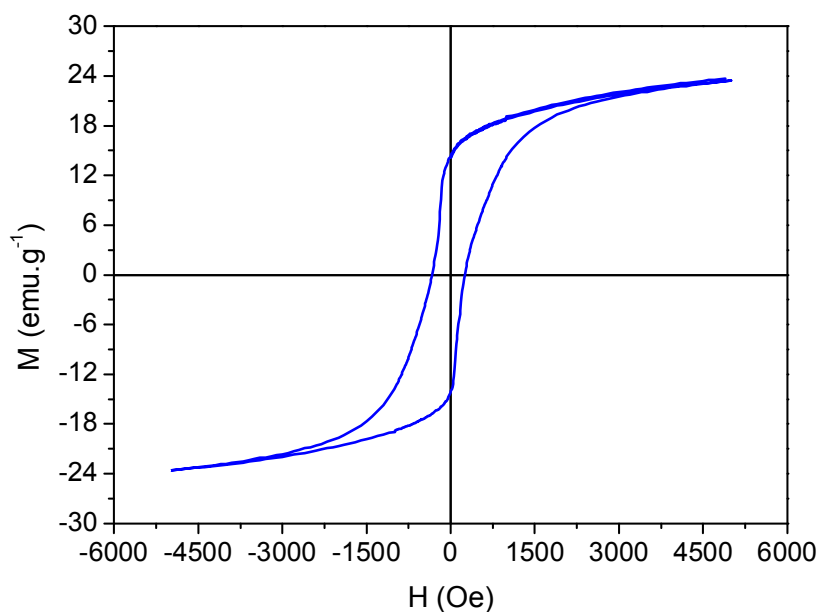
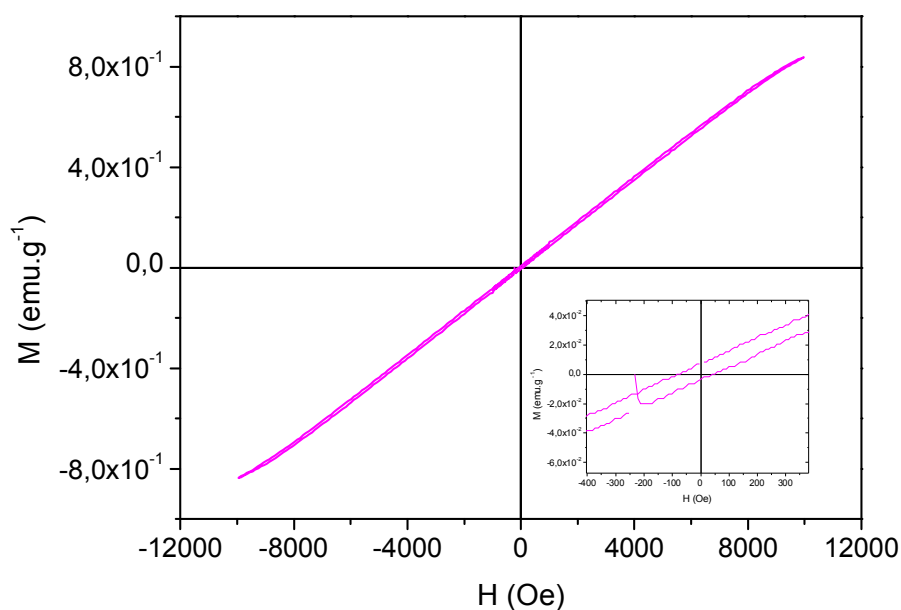
(PONCE, *et al.*, 2013). Dessa forma ocorre um arranjo antiparalelo dos momentos magnéticos, alusivos aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  (sítios tetraédricos) e  $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  (sítios octaédricos) (Figura 21 e 22) (PATIL *et al.*, 2009; LUADTHONG *et al.*, 2013; HAJALILOU *et al.*, 2014; GABAL *et al.*, 2014).

**Figura 24** - Curva de magnetização da ferrita  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ .



**Figura 25** Curva de Magnetização da ferrita  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$



**Figura 26** Curva de magnetização da ferrita  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ **Figura 27** Curva de Magnetização da ferrita  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ 

Comportamento equivalente foi relatado por Phumying *et al.*, (2013) para o espinélio  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , na qual magnetização de saturação e força coerciva apresentaram valores iguais a  $55,3 \text{ emu.g}^{-1}$  e  $74,3 \text{ Oe}$ , respectivamente.

A saturação magnética da  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$  demonstrou-se inferior àquela proposta por Sivakumar *et al.* (2011),  $51,3$  e  $47,23 \text{ emu.g}^{-1}$  e equivalente a sugerida por Naseri *et al.* (2011),  $29,05 \text{ emu.g}^{-1}$  (Tabela 7). Todavia, suas forças coercivas são  $250,8$  e

153,62 Oe e 51 Oe, respectivamente. Rahimi *et al.* (2013) apresentaram valores de  $M_s$  (30,93  $\text{emu.g}^{-1}$ ),  $M_r$  (6,99  $\text{emu.g}^{-1}$ ) e  $H_c$  (143,78 Oe) estando portanto em congruência com a ferrita de Níquel reportada neste trabalho visto que os valores dos mesmo estão relativamente bem próximos (Tabela 8).

Relacionando o tamanho da partícula com a propriedade magnética  $M_s$  das ferritas de Cobalto e Níquel, percebe-se que as amostras estão corroborando com a literatura uma vez que os valores reportados neste trabalho seguem a tendência de um menor tamanho de partícula ocasionando uma diminuição na magnetização de saturação (Tabela 7).

**Tabela 7** Comparação entre propriedade magnética e tamanho médio de partícula

	Tamanho médio (nm)	$M_s$ ( $\text{emu.g}^{-1}$ )	Referência
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,37	36	Biswal <i>et al.</i>
	20	50	Rajendran <i>et al.</i>
	24	68	Maaz <i>et al.</i>
	140	100,1	Gharagozlou <i>et al.</i>
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15	21,37	Naseri <i>et al.</i>
	35	30,93	Rahimi <i>et al.</i>
	37,5	49,67	Mahmoud <i>et al.</i>
	44	50,6	Gabal <i>et al.</i>

O comportamento magnético da ferrita de Cobre é semelhante ao das ferritas de Co e Ni já vistas anteriormente. A saturação magnética e força coerciva da Cu<sub>1,1</sub>Fe<sub>1,9</sub>O<sub>4</sub> foram muito próximas aos valores sugeridos por Ponhan e Maensiri (2009), 17,73 – 23,98  $\text{emu.g}^{-1}$  e 299 - 625 Oe, respectivamente.

**Tabela 8** Saturação magnética, indução remanescente e força coerciva das ferritas.

Ferrita	$M_s$ ( $\text{emu.g}^{-1}$ )	$M_r$ ( $\text{emu.g}^{-1}$ )	$H_c$ (Oe)
Co <sub>1,0</sub> Fe <sub>2,0</sub> O <sub>4</sub>	73,40	32,12	577,55
Ni <sub>0,9</sub> Fe <sub>2,1</sub> O <sub>4</sub>	39,20	10,91	143,58
Cu <sub>1,1</sub> Fe <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>	23,68	14,30	327,39
Zn <sub>1,1</sub> Fe <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>	0,84	0,007	81,46

Embora a curva M-H da  $Zn_{1,1}Fe_{1,9}O_4$  (Figura 27) também exiba uma curvatura “S” típica, sua força coerciva é baixa (Tabela 8). Nota-se que mesmo aumentando o campo magnético aplicado para o dobro do valor em relação às outras medidas, o material não atinge a saturação. O valor da “magnetização de saturação” observado foi muito baixa, tendendo a zero. Não exatamente trata-se de saturação mas sim do valor final de magnetização alcançado para o campo magnético máximo de 12000 Oe.

Como já visto, a ferrita de Zinco tem uma estrutura espinélio normal e os íons  $Zn^{2+}$  ocupam o sítio tetraédrico (A). Dessa forma considera-se que em A não há momento magnético visto que  $Zn^{2+}$  é um íon não magnetizável. Logo, a interação B-B é esperada para a originar o ordenamento antiferromagnético na rede B (YAFET e KITTEL, 1952). A interação de super-troca do tipo A-B, entre os spins dos sítios A e B, possui uma interação mais forte que as do tipo A-A e B-B pois a sobreposição da função de onda dos cátions metálicos e do oxigênio são diferentes. Assim, essa é principal razão pela qual a propriedade magnética da ferrita de Zinco depende do grau de inversão da mesma (SHIM *et al.*, 2006).

Portanto, o comportamento magnético da ferrita de Zinco pode ser explicado em termos do arranjo antiferromagnético assumidos pelos momentos magnéticos oriundos das interações A-A, B-B e A-B no espinélio normal (AMMAR *et al.*, 2006; WAJE *et al.*, 2011).

Shim *et al.* (2006) notaram que houve uma mudança de antiferromagnetismo para ferrimagnetismo devido à inversão dos alguns íons Fe para o sítio tetraédrico (A) quando o tamanho do cristal da ferrita foi dada em nanômetros. Também mostraram que o ordenamento antiferromagnético da ferrita de Zinco nanocristalina apresentou a mesma origem de interação de super-troca B-B que a ferrita em grande quantidade.

## CONCLUSÃO

- Tanto as características estruturais quanto os perfis composicionais, fônicos e magnéticos indicaram que o Método Hidrotermal assistido por micro-ondas foi capaz de gerar estruturas espinélios bem definidas, em baixo custo e tempo operacional. E, de acordo com suas propriedades magnéticas, podem ser aplicados em antenas e filtros para telecomunicações, conversores de potência, isoladores de micro-ondas, núcleos de memórias, absorvedores de radiação eletromagnética entre outras;
- Os dados de EDS e WDXRF indicaram que os sólidos obtidos apresentaram composições químicas equivalentes à  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  e  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ;
- Os ensaios de DRX comprovaram a formação de estruturas cúbicas monofásicas para os espinélios  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ ; bem como, a obtenção de estruturas tetragonal  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  e cúbico  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  com presença de fase secundárias CuO monoclinico e ZnO hexagonal, respectivamente;
- A avaliação do parâmetro FWHM mostrou que todas as ferritas obtidas apresentam elevada organização a longo alcance, tendo seus valores variados devido a distorções na rede cristalina;
- O tamanho médio dos cristalitos, determinados por DRX, variam na faixa dos 41 nm. Contudo, devido à presença de policristais, tais dimensões foram inferiores aos valores indicados pelos ensaios de MEV ( $227,8 \pm 70,4$  nm -  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ;  $145,6 \pm 54,5$  nm -  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ ;  $338,2 \pm 139,4$  nm -  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ;  $180,6 \pm 51,5$  nm -  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ );
- As medidas de MEV indicaram que os tamanhos médios das ferritas foram de  $227,8 \pm 70,4$  nm ( $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ ),  $145,6 \pm 54,5$  nm ( $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ ),  $338,2 \pm 139,4$  nm ( $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ) e  $180,6 \pm 51,5$  nm ( $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ );

- De acordo com os espectros FTIR, modos vibracionais das ligações  $\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}\text{-O}^{2-}$ , todos em sítios tetraédricos, foram observados em:  $574 - 581 \text{ cm}^{-1}$ ;  $568 - 603 \text{ cm}^{-1}$ ;  $607 - 661 \text{ cm}^{-1}$ ;  $578 - 598 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Na estrutura de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , os modos vibracionais em  $172$  e  $304 \text{ cm}^{-1}$  são associados as representações  $T_{2g}$  e  $E_g$ , respectivamente. Já o modo em  $460 \text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração da ligação  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  (sítio octaédrico). Por fim, os modos detectados em  $620 - 680 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos as transições  $A_{1g}$  de ligações  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  (sítio tetraédrico). No caso do espinélio  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , o modo vibracional  $T_{2g}$  ( $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  em sítio octaédrico) foi indexado em  $477 \text{ cm}^{-1}$ , ao passo que o modo  $A_{1g}$  ( $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  em sítio tetraédrico) ocorreu em  $690 \text{ cm}^{-1}$ . Para a  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  foram detectadas transições em  $148$ ,  $447$  e  $552 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídos ao modo  $F_{2g}$  e em  $671 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), respectivamente. Finalmente, no espectro Raman da  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  são observados modos vibracionais em  $248$ ,  $348$ ,  $486$  e  $651$ , referentes aos modos  $E_g$ ,  $T_{2g}$  e  $A_{1g}$ , respectivamente;
- Todas as ferritas sintetizadas demonstram comportamentos magnéticos moles, com curvas de histerese estreitas e forças coercivas baixas. As estruturas cúbicas  $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$  e tetragonal  $\text{Cu}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  demonstram características ferromagnéticas, ao passo que a cúbica  $\text{Zn}_{1,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  demonstra-se antiferromagnético;
- Para a ferrita de Cobalto os valores de  $M_s$ ,  $M_r$  foram de  $73,40$  e  $32,13 \text{ emu/g}$  com um valor de  $H_c$  de  $577,55 \text{ Oe}$ . Para a ferrita de Níquel esses valores foram de  $39,20$  e  $10,91 \text{ emu/g}$  e  $143,58 \text{ Oe}$ , respectivamente. Na ferrita de Cobre os valores observados de  $M_s$   $23,68 \text{ emu/g}$ ,  $M_r$   $14,30 \text{ emu/g}$  e  $H_c$   $327,39 \text{ Oe}$ . A ferrita de Zinco apresentou valores de  $M_s$   $0,84 \text{ emu/g}$ ,  $M_r$   $0,007 \text{ emu/g}$  e  $H_c$   $81,46 \text{ Oe}$ .



## TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar as ferritas em tempos diferentes e realizar o tratamento térmico em várias temperaturas para avaliar a influência das mesmas;
- Obter as ferritas variando os valores de pH a fim de estudar a influência desse parâmetro nas propriedades morfológicas das mesmas;
- Determinar os parâmetros de rede mediante refinamento de Rietveld dos perfis cristalográficos das ferritas.

## REFERÊNCIA

ABBASPOUR, A., MIRAHMADI, E., Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on carbon paste electrode modified with Ni ferrite nanoparticles, *Fuel*, 104, 2013, 575–582.

AHLUWULIA, V. K. **Alternate Energy Process in Chemical Synthesis: Microwave, Ultrasonic and Photo Activacion**. Alpha Science Int'l Ltd, Abingdon, U.K, 2007.

AHMED, M. A., MANSOUR, S. F., AFIFI, M. Structural and electrical properties of nanometric Ni–Cu ferrites synthesized by citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2012, p. 4–10.

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

ALVES, T. M. L. **Propriedades magnéticas quase-estáticas de filmes ferromagnéticos amorfos de FeCuNbSiB**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

AMMAR, S., JOUINI, N., FIÉVET, F., BEJI, Z., SMIRI, L., MOLINE, P., DANOT M., GRENÉCHE, J. Magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized by hydrolysis in a polyol medium, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 2006, 9055 – 9069.

ANDRADE, J. L.; **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. Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 53p, PB, 2012.

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.

ARANTES, F. R. **Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos**. Dissertação. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

ARAÚJO, J. F. D. F. **Construção de um magnetômetro Hall para a caracterização de partículas magnéticas utilizadas em ensaios imunológicos**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Física. PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2009

ARSHAK, K., GAIDAN, I., MOORE, E. G., CUNIFFE, C. The effect of the addition of carbon black and the increase in film thickness on the sensing layers of ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in polymer thick film gas sensors. *Superlattices and Microstructures*, 42, 2007, 348 – 356.

ATI, A. A, OTHAMAN, Z, SAMAVATI, A. Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1052, 2013, 177–182.

AYYAPPAN, S., RAJA, S. P., VENKATESWARAN, C., PHILIP, J., RAJ, B. Room temperature ferromagnetism in vacuum annealed ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 96, 2010, 143106.

AZAM, A. Microwave assisted synthesis and characterization of Co doped Cu ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 540, 2012, 145–153.

BALAVIJAYALAKSHMI, J., SURIYANARAYANAN, N., JAYAPRAKASH, R., GOPALAKRISHNAN, V. Effect of concentration on dielectric properties of Co-Cu ferrite nano particles, *Physics Procedia*, 49, 2013, p. 49–5.

BARBOSA, M. T. **Superparamagnetismo em jacobsitas sintéticas**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BAYRAKDAR, H., ESMER, K.; Dielectric characterization of Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals thin film over a broad frequency range (1 MHz-3GHz). *Journal of Applied Physics*, 107, 2010, 598 – 600.

BAYRAKDAR, H., YALÇIN, O., VURAL S., ESMER, K. Effect of different doping on the structural, morphological and magnetic properties for Cu doped nanoscale spinel type ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, 2013, p. 86–91.

BEAN, C. P., LIVINGSTON, J. D. Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30, 1959, 120S-129S.

BENRABAA, R., BOUKHLOUF, H., LOFBERG, A., RUBBENS, A., VANNIER, R-N., RICHARD, E. B., BARAMA, A. Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21, 2012, 595–604.

BEZERRA, D. C., SILVA, T. R. G., ARAÚJO, E. M., PAZ, R. A., COSTA, A. C. F. M. Development of Polyamide6/Ferrite Composites for Absorbers of Electromagnetic Radiation. *Materials Science Forum Vols*, 660-661, 2010, 922-927.

BEZERRA, M. J. O. S. **Síntese e caracterização da ferrita de Mn-Zn obtida pelo método citratos precursores**. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

BHAT, D. K. Facile synthesis of ZnO nanorods by microwave irradiation of zinc hydrazine hydrate complex. *Nanoscale Research Letters*, 3, 2008, 31–35.

BHOWMIK, R. N. Role of interfacial disorder on room temperature ferromagnetism and giant dielectric constant in nano-sized  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  ferrite grains. *Materials Research Bulletin*, 50, 2014, 476–482.

BHOWMIK, R. N., SATYA, A. T., BHARATHI, A. Synthesis of  $\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$  spinel ferrite with high magnetic squareness and study its magnetic property by annealing the chemical routed sample at different temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 559, 2013, 134–141.

BISWAL, D., PEEPLES, B. N., PEEPLES, C., PRADHAN, A. Tuning of magnetic properties in cobalt ferrite by varying  $\text{Fe}^{+2}$  and  $\text{Co}^{+2}$  molar ratios. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 345, 2013, 1–6.

BO, X., LI, G., QIU, X., XUE, Y., LI, L. Magnetic diphas nanostructure of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 2007, p. 1038–1044.

BOHN, F. **Magnetostricção e ruído Barkhausen em aços elétricos de grão não-orientado**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

BURGHART, F. J., POTZEL, W., KALVIUS, G. M., SCHREIER, E., GROSSE, G., NOAKES, D. R., SCHAKFER, W., KOCKELMANN, W., CAMPBELL, S. J., KACZMAREK, W. A., MARTIN, A., KRAUSE, M. K. Magnetism of crystalline and nanostructured  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , *Physica B*, 289-290, 2000, 286-290.

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

CALLISTER Jr, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 7<sup>o</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York, 2007, 488 p.

CARARA, M. A. **Dinâmica de paredes de domínios magnéticos: um estudo através da impedanciometria**. Tese. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

CARDOSO, L. H. G.; **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. Tese. Departamento de Ciência e Tecnologia. - Instituto Militar de Engenharia, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 23p, RJ, 2011.

CASBEER, E., SHARMA, V. K., LI, X. Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, 87, 2012, 1–14.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico da alumina contendo aditivos. **Cerâmica**, 51, 2005, 407-411.

CHANDRAMOHAN, P., SRINIVASAN, M. P., VELMURUGAN, S., NARASIMHAN, S. V. Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . **Journal of Solid State Chemistry**, 184, 2011, p. 89–96.

CHAVAN, S. M., BABREKAR, M. K., MORE, S. S., JADHAV, K. M. Structural and optical properties of nanocrystalline Ni-Zn thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, 507, 2010, 21–25.

CHEN, C. S., KUO, C. T., LIN, I. N. Electrical properties of ZnO varistors prepared by microwave sintering process. **Japanese Journal of Applied Physics**, 35, (9A Part 1), 1996, 4696–4703.

CHEN, D., GUO, Y., MEI, C., LI, Y., QIAN, G., YAO, L., JIN, H. Effect of Cu Substitution on Ni-Zn Ferrite by Microwave Hydrothermal Method. (iCBBE) 2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. **Anais**. [S.l.]: IEEE., 2011.

CHU, X., JIANG, D., ZHENG, C. The gas-sensing properties of thick film sensors based on nano-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by hydrothermal method. **Materials Science and Engineering B**, 129, 2006, 150 – 153.

CHUNG, C. C., CHUNG, T. W., YANG, T. C. K. Rapid synthesis of titania nanowires by microwave-assisted hydrothermal treatments. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 47, 2008, 2301–2307.

COEY, J. M. D. **Magnetism and magnetic materials**. Cambridge University Press, Dublin, 2009.

COSTA, A. F. **Síntese e caracterização de espinélios a base de Cu, Fe e Cr para pigmentos cerâmicos**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

COSTA, A. C. F. M., VIEIRA, D. A., LULA, R. T., BARROS, B. B., GAMA, L., SANTOS, P. T. A., JESUS, A. A., ANDRADE, H. M. C. Catalisadores ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Preparados por Reação de Combustão para Reação de Deslocamento do Gás de Vapor D'água (WGS). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, 2 (2006) 01-08.

CULLITY B. D. e GRAHAM C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.

DAIGLE, A., MODEST J, GEILER AL., GILLETTE S., CHEN Y., GEILER M., HU B., KIM S., STOPHER K., VITTORIA C., HARRIS VG. Structure, morphology and magnetic properties of Mg<sub>(x)</sub>Zn<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites prepared by polyol and aqueous co-precipitation methods: a low-toxicity alternative to Ni<sub>(x)</sub>Zn<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. **Nanotechnology**, 22, 2012, 1–6.

DALT, S. **Síntese por combustão em solução de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética**. Dissertação. Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

DASCALUA, G., POPESCUB, T., FEDERB, M., CALTUNA, O. F. Structural, electric and magnetic properties of CoFe<sub>1.8</sub>RE<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> (RE = Dy, Gd, La) bulk materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 333, 2013, 69 – 74.

DELIGOZ, H., BAYKAL, A., TOPRAK, M. S., TANRIVERDI, E. E., DURMUS, Z., SOZERI, H. Synthesis, structural, magnetic and electrical properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0, 0, 0, 2$ ) nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 48, 2013, 646–654.

DERAZ, N.M., ALARIFI, A. Structural, morphological and magnetic properties of nano-crystalline zinc substituted cobalt ferrite system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 2012, 41–47.

DEUS, R.C., CILENSE, M., FOSCHINI, C.R., RAMIREZ, M.A., LONGO, E., SIMÕES, A.Z. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline  $\text{CeO}_2$  nanospheres by the microwave-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 2013, 245–251.

DIXIT, G., SINGH, J. P., SRIVASTAVA, R. C., AGRAWAL, H. M., CHAUDHARY, R. J. Structural, magnetic and optical studies of nickel ferrite thin films, *Advanced Materials Letters*, 3, 2012, p. 21-28.

ELMORE, W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures. *Physics Review*, 54, 1938, 309-310.

EPIFANI, M., ARBIOL, J., ANDREU, T., MORANTE, J. R. Crystallization pathways of multicomponent oxide nanocrystals: critical role of the metal cations distribution in the case study of metal. *Crystal Growth & Design*, 10, 2010, 5176 – 5181.

EVANS, M. E e HELLER, F. Environmental Magnetism Principles and Applications of Enviromagnetics. *International Geophysics*, 86, 2003, 7–30.

FALLEIROS, J. P. B., BRANDL, A. L., FONSECA, A. R. A. Aplicações da nanotecnologia no diagnóstico e tratamento de câncer. *Nucleus*, 8, 2011, 151-170.

FARIA, R. N., LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo. Editora Livraria da Física, 2005.

FELTIN, N., PILENI, M., P. New Technique for Synthesizing Iron Ferrite Magnetic Nanosized Particles, *Langmuir*, 13, 1997, 3927-3933.

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.

GABAL, M. A., ANGARI AL, Y. M., AL-JUAID, S. S. A study on Cu substituted Ni–Cu–Zn ferrites synthesized using egg-white. *Journal of Alloys and Compounds*, 4, 2010, 411–415.

GABAL, M. A., KOSA, S., AL MUTAIRI, T. S. Structural and magnetic properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nano-crystalline ferrites prepared via novel chitosan method. *Journal of Molecular Structure*, 1063, 2014, 269–273.

GHARAGOZLOU, M. Synthesis, characterization and influence of calcination temperature on magnetic properties of nanocrystalline spinel Co-ferrite prepared by polymeric precursor method, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 2009, p. 660–665.

GIMENES, R., BALDISSERA, M. R., SILVA, M. R. A. , SILVEIRA, C. A., SOARES, D. A. W., PERAZOLLI, L. A., SILVA, M. R., ZAGHETE, M. A. Structural and magnetic characterization of  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.2; 0.35; 0.65; 0.8; 1.0$ ) ferrites obtained by the citrate precursor method. *Ceramics International*, 38, 2012, 741–746.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to electrodynamics**, 3ed Books, Upper Saddle River, N. J. Prentice Hall, 1999.

GOYAL, A., BANSAL, S., SINGHAL, S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) nano ferrites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 2014, 4895-4908.

HAJALILOU, A., HASHIM, M., EBRAHIMI-KAHRIZSANGI, R., KAMARI, H. M., SARAMI, N. Synthesis and structural characterization of nano-sized nickel ferrite obtained by mechanochemical process. *Ceramics International*, 40, 2014, 5881–5887.

HAN, Q. J., JI, D. H., TANG, G. D., LI, Z. Z., HOU, X., QI, W., H., LIU, S., R., BIAN, R., R. Estimating the cation distributions in the spinel ferrites  $\text{Cu}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ ). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 2012, 1975–1981.

HASHIM, M., ALIMUDDIN, KUMAR, S., KOO, B. H., SHIRSATH, S. E., MOHAMMED, E. M., SHAH, J., KOTNALA, R. K., CHOI, H. K., CHUNG, H., KUMAR, R. Structural, electrical and magnetic properties of Co–Cu ferrite nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 518, 11– 18.



HOU, L., HOU, Y-D., ZHU, M-K., TANG, J., LIU, J-B, WANG, H., YAN, H. Formation and transformation of ZnTiO<sub>3</sub> prepared by sol–gel process, *Materials Letters*, 59, 2005, 197.

IBARRA, J. V., CILLERUELO, C., GARCIA, E., PINEDA, M., PALACIOS, J. M., Vibrational spectroscopy study of zinc-containing mixed oxides as regenerable sulphur sorbents at high temperature, *Vibrational Spectroscopy*, 16, 1998, 1-10.

JACINTHO, G. V. M., BROLO, A. G., CORIO, P., SUAREZ, P. A. Z., RUBIM, J. C. Structural Investigation of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co) Magnetic Fluids, *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 2009, 7684–7691.

JACOB, J., KHADAR, A. Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite, *Journal of Applied Physics*, 107, 2010, 114310.

JAHANBIN, T., HASHIM, M., MATORI, K. A., WAJE, S. B. Influence of sintering temperature on the structural, magnetic and dielectric properties of Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by co-precipitation route, *Journal of Alloys and Compounds*, 503, 2010, 111–117.

JIANG, J. Z., GOYA, G. F., RECHENBERG, H. R. Magnetic properties of nanostructured CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, 1999, 4063–4078.

JOSHI, U. A., JANG, J. S., BORSE, P. H., LEE, J. S. Microwave synthesis of single crystalline perovskite BiFeO<sub>3</sub> nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications. *Applied Physics Letters*, 92, 2008, 242106–242111.

JOY, V. S. P. A., KHOLLAM, Y. B., POTDAR, H. S., DESHPANDE, S. B. Synthesis of nanosized MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders by microwave hydrothermal method. *Materials Letters*, 58, 2004, 1092 – 1095.

KANG, S-H., YOO, H-I. Nonstoichiometry ( $\delta$ ) and high-temperature thermodynamic properties of (Mg<sub>0.22</sub>Mn<sub>0.07</sub>Fe<sub>0.71</sub>)<sub>3- $\delta$</sub> O<sub>4</sub> ferrite spinel. *Journal of Solid State Chemistry*, 145, 1999, 276-282.

KAZIN, A. P, RUMYANTSEVA, M.N, PRUSAKOV, V.E, SUZDALEV, I.P, GASKOV, A.M. Nanocrystalline ferrites Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Influence of cation distribution on acidic and gas sensing properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 2011, 2799–2805.

KHARISSOVA, O. V., KHARISOV, B. I., MÉNDEZ, U. O. **Microwave-Assisted Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds, Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**, by Stanislaw Grundas (Ed.), ISBN: 978-953-307-522-8, InTech, DOI: 10.5772/13149.

KIM, C. K., LEE, J., KATOH, S., MURAKAMI, R., YOSHIMURA, M. Synthesis of Co-, Co-Zn and Ni-Zn ferrite powders by the microwave-hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 36, 2001, 2241–2250.

KIM, K. J., LEE, J. H., LEE, S. H. Magneto-optical investigation of spinel ferrite  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : observation of Jahn–Teller effect in  $\text{Cu}^{2+}$  ion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 279, 2004, 173–177.

KIMURA, S., MASHINO, T., HIROKI, T., SHIGEOKA, D., SAKAI, N., ZHU, L., ICHIYANAG, Y. Effect of heat treatment on Jahn–Teller distortion and magnetization in Cu ferrite nanoparticles, *Thermochimica Acta*, 532, 2012, 119–122.

KNOBEL, M. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22, 2000, 387–395.

KOMARNENI, S., MENON, V. C., LI, Q. H., ROY, R., AINGER, F. Microwave hydrothermal processing of  $\text{BiFeO}_3$  and  $\text{CsAl}_2\text{PO}_6$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 1996, 1409–1412.

KOMARNENI, S., LI, Q., STEFANSSON, K. M., ROY, R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. *Journal of Materials Research*, 8, 1993, 3176–3183.

KOMARNENI, S., LI, Q., ROY, R. Microwave-hydrothermal processing for layered and network phosphates. *Journal of Materials Chemistry*, 4, 1994, 1903–1906.

KOMARNENI, S., PIDUGU, R., LI, Q. H., ROY, R. Microwave-hydrothermal processing of metal powders. *Journal of Materials Research*, 10, 1995, 1687–1692.

KOMARNENI, S., ROY, R., LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Materials Research Bulletin*, 27, 1992, 1393–1405.

LEACH, C., ALI, N.K., CUPERTINO, D., FREER, R. Microwave-assisted sintering of ZnO varistors: local microstructure and functional property variations. **Materials Science and Engineering B**, 170, 2010, 15–21.

LEE, J. H., KIM, C-K., KATOH, S., MURAKAMI, R. Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders. **Journal of Alloys and Compounds**, 325, 2001, 276–280.

LI, W. H. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and optical property of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods. **Materials Letters**, 62, 2008, 4149–4151.

LIDSTRÖM, P., TIERNEY, J., WATHEY, W. J. Microwave Assisted Organic Synthesis – arevoew, **Terahedon**, 57, 2001, 9225-9283.

LIMIN, D., ZHIDONG, H., YAOMING, Z., ZE, W., XIANYOU, Z. Preparation and Sinterability of Mn-Zn Ferrite Powders by Sol-Gel Method. **Journal of Rare Earths**, 24, 2006, 54.

LIN, I. N., LEE, W. C., LIU, K. S., CHENG, H. F., WU, M. W. On the microwave sintering technology for improving the properties of semiconducting electronic ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, 21, 2001, 2085–2088.

LIU, Y., ZHU, X., ZHANG, L., MIN, F., ZHANG, M. Microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. **Materials Research Bulletin**, 47, 2012, 4174-4180.

LOUPY, E. **Microwaves in Organic Synthesis** *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2002.

LUADTHONG, C., ITTHIBENCHAPONG, V., VIRIYA-EMPIKUL, N., FAUNGNAWAKIJ, K., PAVASANT, P., TANTHAPANICHAKOON, W. Synthesis, structural characterization, and magnetic property of nanostructured ferrite spinel oxides (AFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A = Co, Ni and Zn), **Materials Chemistry and Physics**, 143, 2013, 203-208.

MA, L. J., CHEN, L., CHEN, S. Study on the characteristics and activity of Ni–Cu–Zn ferrite for decomposition of CO<sub>2</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, 114, 2009, 692-696.

K. MAAZ, A. MUMTAZ, S.K. HASANAINA, A. CEYLAN. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 308, 2007, 289.

MAENSIRI, S., MASINGBOON, C., BOONCHOM, B., SERAPHIN, S. A simple route to synthesize nickel ferrite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles using egg white, ***Scripta Materialia***, 56, 2007, 797–800.

MAHMOUD, M. A., BARUAH, S., DUTTA, J. Enhanced visible light photocatalysis by manganese doping or rapid crystallization with ZnO nanoparticles. ***Materials Chemistry and Physics***, 130, 2011, 531–535.

MARINCA, T. F., CHICINAS, IONEL. I., ISNARD, O. Structural and magnetic properties of the copper ferrite obtained by reactive milling heat treatment. ***Ceramics International***, 39, 2013, 4179–4186.

MARTINS, N. **Novos materiais com propriedades magnéticas**. Dissertação. Departamento de Física. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.

MEDINA, J. A. L. **Síntesis y caracterización de nanofluidos de ferritas de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ )**. Dissertação. Departamento de Física, Universidade del Valle, Santiago de Cali, 2010.

MELLO, R. R. **Desenvolvimento de sensores de gases à base de ferritas do tipo  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mn, Zn e Ni)**. Dissertação. Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

MILLER, J. S., DRILLON, M. **Magnetism: molecules to materials IV**. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2002.

MOHAPATRA, J., MITRA, A., BAHADUR, D., ASLAM, M. Surface controlled synthesis of  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni and Zn) nanoparticles and their magnetic characteristics. ***CrystEngComm***, 15, 2013, 524.

MOLAZEMI, M., SHOKROLLAHI, H., HASHEMI, B. The investigation of the compression and tension behavior of the cobalt ferrite magneto rheological fluids synthesized by co-precipitation, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 346, 2013, 107–112.

MOSKOWITZ, B. M., *Hitchhiker Guide to Magnetism*, 3 ed. 2006.

MOURA, A. E. G. **Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn**. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

MUSAT, V., POTECASU, O., BELEA, R., ALEXANDRU, P. Magnetic materials from co-precipitated ferrite nanoparticles. *Materials Science and Engineering B*, 167, 2010, 85–90.

NAIK, S. R., SALKER, A. V. Change in the magnetostructural properties of rare earth doped cobalt ferrites relative to the magnetic anisotropy, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2012, 2740.

NASERI, M. G., SAION, E. B., AHANGAR, H. A., HASHIMA, M., SHAARI, A. H. Fabrication, characterization, and magnetic properties of copper ferrite nanoparticles prepared by a simple, thermal-treatment method. *Materials Research Bulletin*, 48, 2013, 1439–1446.

NASERI, M. G., SAION, E. B., AHANGAR, H. A., HASHIMA, M., SHAARI, A. H. Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method, *Powder Technology*, 212, 2011, 80–88.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - part A: theory and applications in inorganic chemistry**, 6<sup>a</sup> ed., Editora John Wiley & Sons, Canadá, 2009.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas doméstico**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Química. João Pessoa, PB, 2009.

OU, H. H., LO, S. L., LIOU, Y. H. Microwave-induced titanate nanotubes and the corresponding behaviour after thermal treatment. *Nanotechnology*, 18, 2007, 175702–175711.

PATIL, D. R., CHOUGULE, B. K. Effect of copper substitution on electrical and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite, *Materials Chemistry and Physics*, 117, 2009, 35-40.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination,

*Physical Review*, 56, 1939, 978-982.

PHUMYING, S., LABUAYAI, S., SWATSITANG, E., AMORNKITBAMRUNG, V., MAENSIRI, S. Nanocrystalline spinel ferrite ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Ni, Co, Mn, Mg, Zn$ ) powders prepared by a simple aloe vera plant-extracted solution hydrothermal route, *Materials Research Bulletin*, 48, 2013, 2060–2065.

PHURUANGRAT, A., HAM, D. J., HONG, S. J., THONGTEM, S., LEE, J. S. Synthesis of hexagonal  $WO_3$  nanowires by microwave-assisted hydrothermal method and their electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2010, 1683–1690.

PINHO, L. C. A. B.;  **Materiais magnéticos e suas aplicações**. Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores. Universidade do Porto (2002).

PONCE A. S., CHAGAS E. F., PRADO R. J., FERNANDES C. H. M., TEREZO A. J., BAGGIO-SAITOVITCH, E. High coercivity induced by mechanical milling in cobalt ferrite powders, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 344, 2013, 182–187.

PONHAN, W., MAENSIRI, S. Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite ( $CuFe_2O_4$ ) nanofibers. *Solid State Sciences*, 11, 2009, 479–484.

POPESCU, S. A., VLAZAN, P., NOTINGHER, P. V., NOVACONI, S., GROZESCU, I., BUCUR, A., SFIRLOAGA, P.; Synthesis, Morphology and Magnetic Characterization of Zn Ferrite Powders. *Journal Electromagnetic Analysis & Applications*, 2, 2010, 598 – 600.

PRADEEP, A., PRIYADHARSINI, G., CHANDRASEKARAN, G. Sol– gel route of synthesis of nanoparticles of  $MgFe_2O_4$  and XRD, FTIR and VSM study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 2008, 2774– 2779.

PULIŠOVÁ, P., KOVÁČ, J., VOIGT, A., RASCHMAN, P. Structure and magnetic properties of Co and Ni nano-ferrites prepared by a two step direct microemulsions synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 341, 2013, 93–99.

RAGHAVENDER, A. T., SHIRSATH, S. E., KUMAR, K. V. Synthesis and study of nanocrystalline Ni–Cu–Zn ferrites prepared by oxalate based precursor method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2011, 7004–7008.

RAHIMI, M., KAMELI, P., RANJBAR, M., HAJIHASHEMI, H., SALAMATI, H. The effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ . ***Journal of Materials Science***, 48, 2013, 2969–2976.

RAJENDRAN, M., PULLAR, R. C., BHATTACHARYA, A. K., DAS, D., CHINTALAPUDI, S. N., MAJUMDAR, C. K. Magnetic properties of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 232, 2001, 71.

RAJU, V. S. R., MURTHY, S. R., GAO, F., LU, Q., KOMARNENI, S. Microwave hydrothermal synthesis of nanosize PbO added Mg-Cu-Zn ferrites. ***Journal of Materials Science***, 41, 2006, 1475-1479.

RANA, S., PHILIP, J., RAJ, B. Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using Fourier Transform Infrared Transmission Spectrometry and Thermogravimetry. ***Materials Chemistry and Physics***, 124, 2010, 264–269.

RAO, K. J., VAIDHYANATHAN, B., GANGULI, M., RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves, ***Chemistry of Materials***, 11, 1999, 882-895.

RASHAD, M. M., MOHAMED, R. M., IBRAHIM, M. A., ISMAIL, L. F. M., ABDEL-AAL, E. A. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources, ***Advanced Powder Technology***, 23, 2012, 315-323.

RAUT, A. V., BARKULE, R. S., SHENGULE, D. R., JADHAV, K. M. Synthesis, structural investigation and magnetic properties of  $\text{Zn}^{2+}$  substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion technique, ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 358-359, 2014, 87–92.

REZENDE, S. M. **Materials e dispositivos eletrônicos**. 2 ed. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004.

RIBEIRO, V. A. S.; **Propriedades magnéticas e elétricas da Ferrita de  $\text{MgGa}_{(2-x)}\text{Fe}_x\text{O}_4$** . Dissertação. Escola Federal de Engenharia, Itajubá, 2005.

RUBINGER, W., GOUVEIA, D. X., NUNES, J. F., SALGUEIRO, C. C. M., PAIVA, J. A. C., GRAÇA, M. P. F., ANDRÉ, COSTA, P., L. C. Microwave dielectric properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles ferrites. ***Microwave and Optical Technology Letters***, 49, n. 6, 2007, 1341-1343.

SAI, R., KULKARNI, S. D., VINOY, K. J., BHAT, N., SHIVASHANKAR, S. A. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Rapid and sub-100 °C synthesis and anneal-tuned magnetic properties. ***Journal of Materials Chemistry***, 2012, 22, 2149.

SANTOS, P. T. A., COSTA, A. C. F. M., KIMINANI, R. H. G. A., ANDRADE, H. M. C., LIRA, H. L., GAMA, L. Synthesis of a NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for the Preferential oxidation of carbon monoxide (PROX). ***Journal of Alloys and Compounds***, 483, 2009, 399-401.

SANTOS, P. T. A., LIRA, H. L., GAMA, L., ARGOLO, F., ANDRADE, H. M. C., COSTA, A. F. M. Evaluation of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel, Synthesized by Combustion Reaction, as a Catalyst for Selective CO Oxidation. ***Materials Science Forum Vols.*** 660-661, 2010, 771-776.

SARTORATTO, P. P. C., SOLER, M. A. G., LIMA, T. M., SILVA, F. L. R., TRUFINI, T. V., GARG, V. K., OLIVEIRA, A. C., MORAIS, P. C. Size-modulation of thermally-annealed nanosized cobalt ferrite particles. 12th International Conference on Magnetic Fluids, ***Physics Procedia***, 9, 2010, 10-14.

SAVARY, E., MARINEL, S., GASCOIN, F., KINEMUCHI, Y., PANSIOT, J., RETOUX, R. Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties. ***Journal of Alloys and Compounds***, 509, 2011, 6163–6169.

SEGATTO, B. R.; **Magnetismo de ferritas nanoestruturas preparadas por mecanossíntese e sol-gel Protéico**. Tese. Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito, Vitória, 2011.

SELVAN, R. K., AUGUSTIN, C. O., BERCHMANS, L. J., SARASWATHI, R. Combustion synthesis of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. ***Materials Research Bulletin***, 38, 2003, 41–54.

SHARIFI, I., SHOKROLLAHI, H., DOROODMAND, M. M., SAFI, R. Magnetic and structural studies on CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 324, 2012, 1854–1861.

SHI, Y., DING, J., LIU, X., WANG, J. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrafine particles prepared by co-precipitation/mechanical alloying. ***Journal of Magnetism and Magnetic Materials***, 205, 1999, 249 – 254.



SHIM, J., LEE, H. S., PARK, J. H., HAN, S. J., JEONG, Y. H., CHO, Y. W. Coexistence of ferrimagnetic and antiferromagnetic ordering in Fe-inverted zinc ferrite investigated by NMR, *Physical Review B*, 73, 2006, 064404.

SILVA, E. N. **Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas.** Tese. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

SILVA, G. R. **Caracterização magnética de aço com a superfície endurecida.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.

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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  powders obtained by polymeric precursor method. *Journal of Alloys and Compounds*, 584, 2014, 573–580.

SILVA, M. S. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas  $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método da reação de combustão.** Dissertação. Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

SILVA, R. B. da. **Propriedades magnéticas de ortoferritas de lantânio dopadas com estrôncio.** Dissertação. Programa de Pós Graduação em Física. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SINGH, J. P., PAYAL, R. S., SRIVASTAVA, R. C., AGRAWAL, H. M., CHAND, P., TRIPATHI, A., TRIPATHI, R. P. Effect of thermal treatment on the magnetic properties of nanostructured zinc ferrite. *Journal of Physics: Conference Series*, 217, 2010, 1 – 5.

SIQUEIRA, K. P. F. **Processamento e estudo de ortoniobatos de terras raras e ortotungstatos de metais alcalinos terrosos.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

SIVAKUMAR, P., RAMESH, R., RAMANAND, A., PONNUSAMY, S., MUTHAMIZHCHELVAN, C. Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 46, 2011, 2208–2211.

SLATINEANU, T., IORDAN, A. R., OANCEA, V., PALAMARU, M. N., DUMITRU, I., CONSTANTIN, C. P., CALTUN, O. F. Magnetic and dielectric properties of Co–Zn ferrite, *Materials Science and Engineering B*, 178, 2013, 1040– 1047.

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., 2004. Structural stability study of cobalt ferrite-based nanoparticle using micro Raman spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272–276, 2004, 2357–2358.

SOSMAN, L. P., FONSECA, R. J. M., TAVARES JR, A. D., ABRITTA, T. Fotoluminescência em amostras policristalinas de galato de magnésio dopado com Ni<sup>2+</sup>. *Cerâmica*, 52, 2006, 200-204.

SOUSA, G. M. A. **Propriedades termodinâmicas de sistemas magnéticos frustrados**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SPALDIN, N. A. **Magnetic materials: fundamentals and applications**, 2 ed, Cambridge, Cambridge University Press, 2010.

SPELÁK, V., SCHULTZE, D., KRUMEICH, F., STEINKE, U., BECKER, K. D. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability. *Solid State Ionics*, 141-142, 2001, 677 – 682.

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 B*, 175, 2010, 14–21.

SUBASRI, R., ASHA, M., HEMBRAM, K., RAO, G. V. N., RAO, T. Microwave sintering of doped nanocrystalline ZnO and characterization for varistor applications. *Materials Chemistry and Physics*, 115, 2009, 677–684.

SUJATHA, CH., REDDY, K. V., BABU, K. S., REDDY, A. R., RAO, K. H. Structural and magnetic properties of Mg substituted NiCuZn Nano Ferrites, *Physica B*, 407, 2012, 1232–1237.

TANGCHAROEN, T., RUANGPHANIT, A., PECHARAPA, W. Structural and magnetic properties of nanocrystalline zinc-doped metal ferrites (metal = Ni; Mn; Cu) prepared by sol–gel combustion method, *Ceramics International*, 39, 2013, S239–S243.

TONIOLO, F. S., MAGALHÃES, R. N. S. H., PEREZ, C. A. C., SCHMAL, M. Structural investigation of  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaCoCuO}_3$  perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118, 2012, 156–166.

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.

TUNG, L. D., KOLESNICHENKO, V., CARUNTU, G., CARUNTU, D., REMOND, Y., GOLUB, V. O., O'CONNOR, C. J., SPINU, L. Annealing effects on the magnetic properties of nanocrystalline zinc ferrite, *Physica B*, 319, 2002, 116–121.

VERMA, K. C., SINGH, V. P., RAM, M., SHAH, J., KOTNALA, R. K. Structural, microstructural and magnetic properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoferrite thin films. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 323, 2011, 3271-3275.

WAJE, S. B., HASHIM, M., ISMAIL, I. Effects of sintering temperature on grain growth and the complex permeability of  $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  material prepared using mechanically alloyed nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2011, 143–1439.

WANG, Z., XIE, Y., WANG, P., MA, Y., JIN, S., LIU, X. Microwave anneal effect on magnetic properties of  $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by conventional hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323, 2011, 3121–3125.

WEIZENMANN, A. **Acoplamento dipolar entre partículas ferromagnéticas**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

XAVIER, C. S.; **Pigmentos nanométricos, constituídos por ferritas, obtidos pelo método dos precursores poliméricos**. Dissertação. Departamento de Química- Universidade Federal da Paraíba, 17p, João Pessoa, 2006.

XIONG, A. L., XU, Y., TAO, T., GOODENOUGH, J. B. Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel. *Journal of Power Sources*, 199, 2012, 214 - 219.

YAFET, Y., KITTEL, C. Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites. *Physical Review*, 87, 1952, 290-294.

YIN, S., LUO, Z. J., XIA, J. X., HUAMING LI, H. M. Microwave-assisted synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods and nanowires in anionic liquid. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 2010, 1785–1788.

YOON, H., LEE, J. S., MIN, J. H., WU, J. H., KIM, Y. K. Synthesis, microstructure, and magnetic properties of monosized Mn<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>Fe<sub>3-x-y</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanocrystals, *Nanoscale Research Letters*, 8, 2013, 530.

ZHANG, G., LI, C., CHENG, F., CHEN, J. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tubes: Synthesis and application to gas sensors with sensitivity and low-energy consumption. *Sensors and Actuators B*, 2007, 403 – 410.

ZHANG, B., ZHANG, J., CHEN, F. Preparation and characterization of magnetic TiO<sub>2</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts by a sol–gel method, *Research Chemical Intermediates*, 34, 2008, 375–380.

ZHANG, J., YANG, Z., YIN, D., LIU, Y., FEI, C., XIONG, R., SHI, J., YAN, G. Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 322, 2010, 3470–3475.

ZHU, X. H., HANG, Q. M., XING, Z. B., YANG, Y., ZHU, J. M., LIU, Z. G., MING, N. B., ZHOU, P., SONG, Y., LI, Z. S., YU, T., ZOU, Z. G. Microwave hydrothermal synthesis, structural characterization, and visible-light photocatalytic activities of single-crystalline bismuth ferric nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 2011, 2688–2693.

ZHU, J. Y., ZHANG, J. X., ZHOU, H. F., QIN, W. Q., CHAI, L. Y., HU, Y. H. Microwave assisted synthesis and characterization of ZnO-nanorod arrays. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 2009, 1578–1582.