

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

MAYA DAYANA PENHA DA SILVA

Síntese e caracterização do sistema espinélio $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0, 0,75, 0,50, 0,25, 0,0$) pelo método dos precursores poliméricos

São Luís
2012

MAYA DAYANA PENHA DA SILVA

Síntese e caracterização do sistema espinélio $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0, 0,75, 0,50, 0,25, 0,0$) pelo método dos precursores poliméricos

Dissertação 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

2012

Silva, Maya Dayana Penha da

Síntese e caracterização do sistema espinélio $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0, 0,75, 0,50, 0,25, 0,0$) pelo método dos precursores poliméricos/ Maya Dayana Penha da Silva. – São Luís, 2010.

115f

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2011.

CDU547-311

MAYA DAYANA PENHA DA SILVA

Síntese e caracterização do sistema espinélio $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0, 0,75, 0,50, 0,25, 0,0$) pelo método dos precursores poliméricos

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

Aprovada em: / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva (Orientador)

Doutor em Química Analítica - UFMA

Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio

Doutor em Química - UFMA

Prof. Dr. William Pascoal

Doutor em Física - UFMA

Dedico este trabalho a Deus, por todo zelo e amor.

A minha amada mãe Yone da Cruz Penha por todo o seu amor e apoio na minha vida acadêmica.

Ao meu namorado Jadeylson Moreira Ferreira pelo seu companheirismo

AGRADECIMENTOS

A Deus por me fortalecer, apesar minhas fraquezas sua misericórdia era maior que tudo, sendo assim derramada infinitamente em todos os caminhos da minha vida.

Minha avó Yolanda, (*In memoriam*), que foi uma fã incondicional e verdadeira amiga, em todo o meu percurso de vida.

A todos da minha Família, minha mãe, minha irmã, tias, tios, primos, primas, especial a minha tia Sônia e meu avô Euzamar que sempre me ajudaram a não desistir.

Ao meu Namorado Jadeylson Ferreira Moreira pelo seu apoio, paciência, amor e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, pela orientação e valiosa contribuição em todo esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Sávio, pela orientação, paciência, amizade e por todos os ensinamentos e sugestões na realização deste trabalho.

Ao Prof.Dr. Carlos William Pascoal pela orientação, apoio e sugestões.

Ao Prof. Dr. Thomas Bonierbale pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr. Adeilton Pereira Maciel e Dr^a. Kátia pelo apoio e incentivo a pesquisa.

À família do Núcleo de Combustível, Catálise e Ambiental: Arthur, Allyjones, Bia, Clara, Darlan, , Djavânia, Gisele, Inocêncio (Netto), Hilton, Jaqueline, Jéssica, Johardson, Luciano, Mayara, Max, Mônica, Mitchell, Keila, Renata (Truta), Renato, Renilma, Rita, Rógenes, Tayane, Thalitta, por todos os momentos vividos juntos.

Aos meus amigos Padre Roney, Alessandra, Mara, Cris, Camila, Glauciane, Kiany, Natividade, Karlene, Carol pelos incentivos, apoio e compreensão.

À Rosane Melo (Loura) por todo apoio, companheirismo

Ao Sr. Sandro pela sua disponibilidade e paciência em ajuda-me.

Agradeço também à minha Igreja, pelas orações e pelo amor dos meus irmãos, em Cristo, especial ao Ministério Universidades renovada da Renovação Carismática Católica e ao Padre Fausto Beretta.

Ao Laboratório Multiusuário de Raios X da UFC;

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB;

Ao Laboratório de Infravermelho e Impedância da UFMA;

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao programa de Pós-graduação em Química.

Aos professores, funcionários, servidores e serventes da UFMA, pelo agradável convívio.

RESUMO

As ferritas são óxidos compostos, termicamente estáveis, que apresentam estruturas cristalinas equivalentes as do mineral espinélio. Estas retêm propriedades dielétricas, magnéticas e catalíticas específicas. Neste sentido, este trabalho objetiva avaliar a síntese de estruturas espinélios $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0, 0,75, 0,25, 0,0$) pelo método dos precursores poliméricos (MPP), em diferentes temperaturas. Para tanto, tais sistemas foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e espectroscópicas na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Raman e UV-visível. Os resultados de DRX sugerem a formação de estruturas monofásicas $\text{CuFe}_2\text{O}_4[(I4_1/amd(D_{4h}^{19}))]$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4[(Fd\bar{3}m(O_h^7))]$, a exceção das amostras CuFe_2O_4 700 e 800 °C. O parâmetro FWHM indica que o aumento da temperatura de calcinação ternária gera uma melhor organização estrutural a longo alcance. Ademais, o tamanho médio dos cristalitos aumenta com a temperatura de calcinação ternária devido a maior difusão dos íons na rede cristalina. Os tamanhos médios dos cristalitos variam entre 27 – 35 nm (CuFe_2O_4), 28 – 37 nm (CoFe_2O_4) e 33,3 - 52,6 nm (CuFe_2O_4 substituídas). As microdeformações da rede cristalina variaram entre 0,17 e 0,32%, diminuindo, na maioria dos casos, com a evolução da temperatura de tratamento. Os espectros Raman das amostras CuFe_2O_4 exibem modos vibracionais próximos a 166 (F_{2g}), 456 (F_{2g}), 519 (F_{2g}), 217 (E_g), e 686 (A_{1g}) cm^{-1} . Por outro lado, as estruturas CoFe_2O_4 demonstraram modos vibracionais F_{2g} (195, 457 e 587 cm^{-1}), A_{1g} (298 cm^{-1}) e E_g (671 cm^{-1}). Modos vibracionais equivalentes foram também detectados nas estruturas intermediárias. Os espectros FTIR das CuFe_2O_4 exibiram estiramentos vibracionais nas regiões de 531,79 - 559,45 cm^{-1} (Fe-O)^A, 605,18 - 672,12 cm^{-1} (Cu-O)^A e 474,69 - 397,33 cm^{-1} (Fe-O)^B. Já as CoFe_2O_4 demonstraram uma forte absorção entre 581,70 - 578,51 cm^{-1} (Co-O)^A. Tais modos vibracionais também foram observados nas ferritas intermediárias. Os espectros UV-vis das CuFe_2O_4 exibiram transições ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (G) (Fe^{3+})^B, entre 2,14 – 2,72 eV, e ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (G) (Cu^{2+})^A, entre 1,76 – 1,80 eV. Já as CoFe_2O_4 apresentam transições ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}$ (P) (Co^{2+})^A entre 94, 2,11 e 2,39 eV.

Palavras Chave: espinélios, ferrita, cobre, cobalto.

ABSTRACT

Ferrites are complex oxides, thermally stable, that presents crystalline structures equivalent to the spinel mineral. These solids also retain significant dielectric, magnetic and catalytic properties. Thus, this work aims to obtain $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel nanoparticles ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) by the polymeric precursor method as well as evaluates the effect of its thermal treatment (700 - 1200 °C) over the crystalline structure. Therefore, all spinel structures were characterized by means of Raman and infrared vibrational spectroscopies and X-ray powder diffraction (XRPD). According to the X-ray diffraction patterns, all the primary CoFe_2O_4 adopts an ideal inverse spinel structure $[(Fd\bar{3}m(O_h^7))]$, whereas the CuFe_2O_4 materials preferentially assume tetragonal distorted spinel structure $[(I4_1/amd(D_{4h}^{19}))]$, except the 700 and 800 °C annealed CuFe_2O_4 , that was indeed hematite. Besides, such case the FWHM analysis has indicates that the ternary thermal treatment leads to a higher organization of the lattice, as well as, increases the crystallite sizes. In general, the average crystallite sizes for CuFe_2O_4 varies between 27 – 35 nm; whereas, for the CoFe_2O_4 and Co-substituted CuFe_2O_4 are respectively 28 – 37 nm and 33.3 – 52.6 nm. The crystal microdeformation oscillates between 0.17 and 0.32%, reducing, in most cases, with the thermal evolution. Raman spectra for CuFe_2O_4 samples shows vibrational modes at about 166 (F_{2g}), 456 (F_{2g}), 519 (F_{2g}), 217 (E_g), e 686 (A_{1g}) cm^{-1} . In other hand, CoFe_2O_4 samples present vibrational modes at 195, 457 and 587 cm^{-1} (all F_{2g} symmetries), 298 cm^{-1} (A_{1g}) and 671 cm^{-1} (E_g). Similar optical-active modes were detected for the Co-substituted ferrites. Conversely, FTIR spectra for all CuFe_2O_4 shows characteristic stretching at about 531.79 – 559.45 cm^{-1} (Fe-O)^A, 605.18 – 672.12 cm^{-1} (Cu-O)^A and 474.69 – 397.33 cm^{-1} (Fe-O)^B. However, the CoFe_2O_4 samples exhibits strong stretching modes at 581.70 – 578.51 cm^{-1} (Co-O)^A. Similar modes were also observed for the intermediary ferrites. Finally, the UV-vis spectra for CuFe_2O_4 shows ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (G) (Fe^{3+})^B, and ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (G) (Cu^{2+})^A transitions between 2.14 – 2.72 eV and 1.76 – 1.80 eV, respectively. However, the CoFe_2O_4 ferrites presents ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}$ (P) (Co^{2+})^A electronic transitions 2.11 and 2.39 eV.

Keywords: spinel, ferrite, copper, cobalt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemáticas da célula unitária do espinélio AB_2O_4	20
Figura 2 - Representação esquemática dos orbitais p e d envolvidos na supertroca (CARDOSO, 2011).....	24
Figura 3 - Comportamento magnético de materiais ferromagnéticos	25
Figura 4 - Comportamento magnético de materiais antiferromagnéticos.	25
Figura 5 - Comportamento magnético de materiais ferrimagnéticos	26
Figura 6 - Comportamento magnético de materiais diamagnéticos.....	27
Figura 7 - Comportamento magnético de materiais paramagnéticos.	27
Figura 8 - Relação entre os materiais ferróicos (BINI, 2009).....	28
Figura 9 - Ciclo de histerese ferroelétrica (FREIRE, 2012).	30
Figura 10 - Método dos precursores polimérico.	35
Figura 11 - Fenômeno de difração de raios X (GOBBO, 2009).	36
Figura 12 - Diagrama dos espalhamentos Rayleigh Raman (Stokes e anti-Stokes)	40
Figura 13 - Espectros Raman Stokes e anti-Stokes de um monocristal de silício	41
Figura 14 - Difratogramas de raios-X das amostras (a) $CuFe_2O_4$, (b) $Co_{0,25}Cu_{0,75}Fe_2O_4$, (c) $Co_{0,50}Cu_{0,50}Fe_2O_4$, (d) $Co_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$ e (e) $CoFe_2O_4$, tratadas entre 700 – 1200 °C.	55
Figura 15 - Evolução do FWHM em função da temperatura de calcinação ternária (a) e do teor de cobalto (b).	57
Figura 16 - Evolução do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação ternária (a) e do teor de cobalto (b).	59
Figura 17 - Evolução da microdeformação cristalina em função da temperatura de calcinação ternária (a) e teor de cobalto (b).	60
Figura 18 - Evolução da cristalinidade relativa em função da temperatura de calcinação ternária (a) e teor de cobalto (b).	61
Figura 19 - Modos vibracionais normais de moléculas (a) XY_4 e (b) XY_6 (NAKAMOTO, 2009).	66

Figura 20 - Espectro de Raman para (a) CuFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Cu}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (e) CoFe_2O_4 , tratadas entre 700 – 1200 °C.	68
Figura 21 - Espectros FTIR dos pós-precursores ao longo da calcinação (a) primária (300 °C/2h), (b) secundária (1200 °C/12h, ar atmosférico) e (c) terciária (1200 °C/4h, Sistema Venturi).....	70
Figura 22 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras (a) CuFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (e) CoFe_2O_4 , tratadas entre 700 – 1200 °C.	73
Figura 23 - Espectro de absorbância na região do UV – visível para as ferritas (a) CuFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Cu}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (e) CoFe_2O_4 , tratadas entre 700 – 1200 °C.	76
Figura 24 - Gap óptico de energia para as amostras de ferritas.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores de ocupação teóricos (SHRIVER e ATKINS, 2008).....	21
Tabela 2 - Reagentes utilizados com pureza e fabricante.	46
Tabela 3 - Distribuições de modos vibracionais de zona central para os espinélio CuFe_2O_4 (tetragonal) e CoFe_2O_4 (cúbicos).	63
Tabela 4 - Diagrama de correlação de fônons para estruturas AFe_2O_4 tetragonais (D_{4h}^{19}).	64
Tabela 5 - Diagrama de correlação de fônons para estruturas AFe_2O_4 cúbicas (O_h^7).	64
Tabela 6 - Modos vibracionais Quasi-moleculares para as ferritas CoFe_2O_4 (cúbicas) e CuFe_2O_4 (tetragonal).	66
Tabela 7 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para CuFe_2O_4 em temperaturas selecionadas.	111
Tabela 8 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ temperaturas selecionadas.	111
Tabela 9 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ temperaturas selecionadas.	112
Tabela 10 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ temperaturas selecionadas.	112
Tabela 11 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para CoFe_2O_4 em temperaturas selecionadas.	113
Tabela 12 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para CuFe_2O_4	113
Tabela 13 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	113
Tabela 14 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	114
Tabela 15 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	114
Tabela 16 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para CoFe_2O_4	114

Tabela 17 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para CuFe_2O_4	115
Tabela 18 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	115
Tabela 19 -Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$	115
Tabela 20 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$	116
Tabela 21 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para CoFe_2O_4	116

SUMÁRIO

Prefácio	17
1 Espinélios	19
1.1 Ferritas.....	20
1.2 Propriedades magnéticas das ferritas.....	24
1.3 Materiais multiferróicos	27
1.3.1 Material ferroelétrico.....	28
1.3.2 Material ferromagnético.....	30
1.5.3 Material Ferroelástico.....	31
1.3.3 Piezoeletricidade	32
1.4 Método de preparação dos óxidos.....	32
1.5 Difração de Raios X (DRX)	36
1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	37
1.7 Espectroscopia Raman.....	38
1.8 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta- Visível	41
2 OBJETIVOS	44
2.1 Objetivo Geral	44
2.2 Objetivos específicos	44
3 METODOLOGIA.....	46
3.1 Reagentes.....	46
3.2 Equipamentos e vidrarias.....	46
3.3 Síntese das ferritas pelo Método dos Precursores Poliméricos	47
3.4 Caracterizações das ferritas	47
3.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	48
3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível.....	48
3.4.3 Espectroscopia Vibracional Raman.....	49
3.4.4 Difração de raios X.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 Difração de raios-X	54
4.2 Espectroscopia Raman e Teoria de Grupo	62
4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	69

4.4	Espectroscopia de absorbância na região do UV–Visível.....	74
5	CONCLUSÕES	80
6	TRABALHOS FUTUROS.....	83
7	REFERÊNCIAS	85
	ANEXOS	111
	Equações das regressões polinomiais	117

Prefácio

Prefácio

Ferritas são cerâmicas ferrimagnéticas que ocorre sob a forma de espinélios, granadas, hexaferritas e ortoferritas. Tais materiais demonstram grande potencial tecnológico, uma vez que estes podem ser aplicados na fabricação de memórias magnética de alta densidade, fluidos magnéticos, dispositivos de supressão de interferência eletromagnética, transformadores de potência, núcleos de motores e indutores e filtros de ruídos.

De modo geral, espinélios ferríticos adotam uma simetria cúbica de corpo centrada gerada pelo agrupamento de oito unidades AB_2O_4 , na qual A representa um cátion divalente nos interstícios tetraédricos e B a um cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura cristalina. Por sua vez, dependendo do posicionamento destes cátions, tais cerâmicas podem ordenar-se segundo arranjos ditos normais - $(A^{2+})[Fe^{3+}]O_4$ - ou inversos - $(Fe^{3+})[A^{2+}Fe^{3+}]O_4$ (SKAF, 2012). Portanto, muitas das propriedades ferrimagnéticas e/ou ferroelétricas extrínsecas destes materiais são diretamente relacionadas à natureza e distribuição de seus cátions constituintes.

Desta forma, a obtenção de espinélios ferríticos cristalinos deve transpassar as barreiras constitucionais, e adentrar nos limites da reorganização cristalina e, conseqüentemente, eletrônica. Assim, atualmente, vários métodos de síntese têm sido propostos para obtenção de ferritas puras, cristalinas e de estequiometria controladas, dentre as quais se destacam os mecanismos solvatermais, de combustão, hidrotermal por microondas, mistura de óxidos, coprecipitação e sol-gel. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo obter ferritas de cobre e cobalto, simples e mistas, através do Método dos Precursores Poliméricos, em função da evolução térmica. Para tanto, este documento foi organizado em seções contendo uma breve revisão da literatura especializada (Capítulo 1); o delineamento das metas a serem alcançadas ao longo de todo o trabalho de pesquisa (Capítulo 2); a definição técnica dos procedimentos experimentais adotados (Capítulo 3); a apresentação e argumentação dos resultados obtidos (Capítulo 4); a pontuação dos objetivos alcançados (Capítulos 5) e perspectivas de pesquisas futuras (Capítulo 6).

Capítulo 1

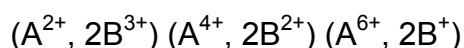
Revisão da Literatura

1 Espinélios

De modo geral, os espinélios são óxidos que tem fórmula geral AB_2O_4 e que pertencentes à classe dos compostos isoestruturais do $MgAl_2O_4$ - primeiro exemplar mineral catalogado. Usualmente os espinélios encontram-se sob a forma de óxidos simples (Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , dentre outros) ou mistos na qual são observadas propriedades óticas, elétricas e magnéticas de alta relevância tecnológica e industrial (KEMEL *et al.*, 2012; BHOL, 2012; SALES, 2008; KOSEOGLU *et al.*, 2012).

Nos espinélios, a espécie A representa um cátion metálico divalente dispostos no centro de um tetraedro; ao passo que as espécies B representam cátions metálicos trivalentes localizados no centro de um octaedro, sendo seus vértices ocupados por íons O^{2-} . Em tais sistemas a organização do retículo cristalino é determinada, primariamente, pela energia de estabilização do campo cristalino, constante de Madelung e o tamanho iônico das espécies envolvidas (SUTORIK *et al.*, 2011; BONNEFONT *et al.*, 2012).

As estruturas espinélios três combinações catiônicas possíveis, nas quais as proporções assumem valores de 3:2, 4:2 e 6:1, respectivamente:



nas quais, as combinações 3:2 são as mais comuns (DÍAZ, 2001; TASCA 2010).

Assim, os materiais espinélio podem ser classificados de acordo com o arranjo atômico, por ele adotado, a citar: normais (AB_2O_4) ou inversos $\{(B)[AB]O_4\}$ (XIONG *et al.*, 2012). No primeiro caso, os cátions bivalentes ocupam os sítios tetraédricos (A) e os cátions trivalentes encontram-se nos sítios octaédricos (B). Por outro lado, nas estruturas inversas, os cátions bivalentes ocupam os sítios octaédricos, enquanto que os cátions trivalentes adentram tanto nos sítio tetraédrico quanto octaédricos (FRITSCH e EDERER, 2011).

Do ponto de vista formal, os espinélios apresentam 96 interstícios iônicos, distribuídos em uma célula unitária cúbica de face centrada, caracterizada pelo grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (Figura 1). Para tanto, seus átomos constituintes estão distribuídos ao longo de 64 sítios tetraédricos e 32 outros sítios octaédricos. Destes,

apenas 16 espaços tetraédricos e 8 octaédricos estão completamente ocupados, o que resultaria em espaços vazios intersticiais que, conceitualmente, poderia conter um cátion (XAVIER, 2006; SEGATTO, 2011).

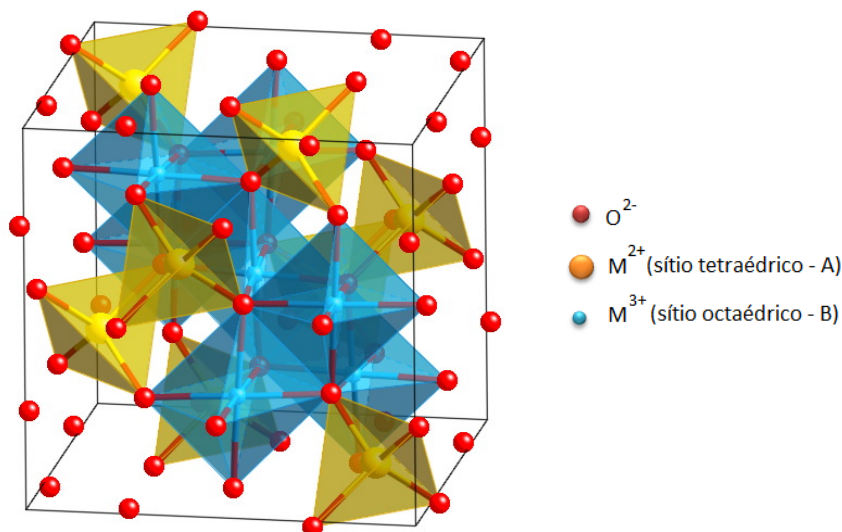


Figura 1-Representação esquemática da célula unitária do espinélio AB_2O_4 ([http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl₂O₄.html](http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html), acessado em 01/12/2011).

Vale ressaltar que os espinélios já vêm sendo utilizados como componentes de sistema de armazenamento de informações de alta densidade, como fluídos magnéticos, sensores de gases, catalisadores heterogêneos e na fabricação de dispositivos de processamento de imagens (ressonância magnética) (BENVENUTTI *et al.*, 2009).

1.1 Ferritas

Dentre os óxidos de estrutura espinélios encontram-se as ferritas, que demonstram uma ampla aplicabilidade industrial devido as suas características óticas, magnéticas, elétricas, estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade eletrocatalítica e resistência à corrosão (COSTA, 2010; GUL *et al.*, 2010; FARAZ *et al.*, 2012).

Apriori, a distribuição catiônica das ferritas segue a fórmula cristalográfica $(\text{Me}_\delta^{\text{II}}\text{Fe}_{1-\delta}^{\text{III}})[\text{Me}_\delta^{\text{II}}\text{Fe}_{1-\delta}^{\text{III}}]\text{O}_4$, cuja espécie entre “parênteses” designam os íons

localizados nos sítios A, enquanto aqueles notados entre “chaves” referem-se ao íons nos sítios B. Já o subíndice δ designa o parâmetro ou grau de inversão (LEONEL, 2010; CARDOSO, 2011). Levando-se em consideração o parâmetro de inversão para a ferritas temos:

- Se $\delta = 0$, tem-se uma ferrita dita normal, na qual 8 íons metálicos divalentes ocuparam os sítios A (sítios tetraédricos) e os outros 16 íons de ferro trivalentes ocuparam os sítios B (sítios octaédricos) do sistema (SEGATTO, 2011; MARTINS, 2008);
- Se $\delta = 1$, tem-se uma ferrita do tipo inversa, na qual 8 dos íons metálicos divalentes e 8 íons de ferro trivalentes ocuparam os sítios A, ao passo que apenas 8 íons de ferro trivalentes ocuparam os sítios B (SEGATTO, 2011; MARTINS, 2008).

Em muitos casos, o colapso dos arranjos catiônicos ocorre quando o parâmetro de inversão assume valores $0 < \delta < 1$, gerando assim estruturas intermediárias –ferritas mistas (GOMES, 2011).

Com base em aspectos teóricos, a distribuição catiônica pode ser estimada pela fração de íons B^{3+} presentes em sítios tetraédricos. Quando tal parâmetro assume valores nulos, têm-se estruturas do tipo normal, enquanto que magnitudes de 0,5 são características de agrupamentos inversos (Tabela 3) (OLIVEIRA, 1998; GOLDMAN, 2006). Entretanto, vale pontuar que o fator de ocupação geralmente varia com a temperatura a qual o sistema é submetido (SILVA, 2008).

Tabela 1 - Fatores de ocupação teóricos (SHRIVER e ATKINS, 2008)

	A	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
B		d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Al^{3+}	d^0	0	0	0,38	0	0
Cr^{3+}	d^3	0	0	0	0	0
Fe^{3+}	d^5	0,5	0,5	0,5	0,5	0
Mn^{3+}	d^4	0	-	-	-	0

Co^{3+}	d^6	-	-	0	-	0
------------------	-------	---	---	---	---	---

Deste modo quando as ferritas são formadas por íons metálicos divalentes de espécies d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , suas estruturas tendem a assumir uma configuração inversa. Assim, teoricamente, as ferritas geradas com elementos do terceiro período da Tabela Periódica devem, preferencialmente, adotar arranjos inversos, à exceção da ferrita de zinco (normal) (JACINTHO, 2007). Tal aspecto está associado ao valor nulo da energia de estabilização do campo ligante do íon Fe^{3+} (d^5) de alto spin, tanto em sítios octaédricos quanto em tetraédricos, e a estabilização dos demais íons d^n nos sítios octaédricos (PAULA, 2009; BENEDITO, 2010; SILVA, 2011).

É importante ressaltar que, devido a suas características térmicas e químicas, (acidez superficial e graus de substituição dos sítios A), várias ferritas apresentam ainda atividade catalítica frente a reações oxirredutivas - decomposição de CO_2 , alquilação do fenol, oxidação seletiva de hidrocarbonetos, etc. (SUTKA *et al.*, 2012; FARAZ *et al.*, 2012; LÁZÁR *et al.*, 2002; OLIVEIRA e RANGEL, 2003; BRAGA *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012; PARK *et al.*, 2012; KLIMKIEWICZ *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2012; COSTA *et al.*, 2011; COSTA *et al.*, 2009; YASUDA *et al.*, 2007; COLÁN, 2010; BRICEÑO *et al.*, 2009). Para tanto, são usualmente empregados estruturas do tipo CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , dentre outros (CHAPELLE *et al.*, 2010; JESEENTHARANI *et al.*, 2012; LILOVA *et al.*, 2012; SHEN *et al.*, 2012).

Nas ferritas, a combinação do arranjo eletrônico e a distribuição de seus íons na rede cristalina resultam numa proeminente capacidade de indução magnética espontânea mesmo na ausência de campo magnético externo. De modo simplificado pode-se assumir que a origem do magnetismo nas ferritas se deve à presença de elétrons 3d desemparelhados e distribuídos, em números não equivalentes, nos sítios octaédricos e tetraédricos (GOMES, 2011; NAKAGOMI, 2009). Assim, da mesma forma que as magnetoplumbitas [$\text{Pb}(\text{Fe},\text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}(\text{Fe}_6\text{Ti}_5\text{Mg})\text{O}_{19}$, $\text{K}(\text{Cr},\text{Ti},\text{Fe},\text{Mg})_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ba}(\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{Fe}_2)\text{O}_{19}$, etc.] e as granadas [$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_2(\text{GaO}_4)_3$, etc.], as ferritas também são classificadas como compostos ferrimagnéticos e ferromagnéticos (PEGORETTI, 2008; LEONEL, 2010).

Atualmente são conhecidos vários tipos de ferritas, dentre as quais estão: FeFe_3O_4 e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BRITO, 2006), $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ (COSTA *et al.*, 2003), CoFe_2O_4 (JIAN *et al.*, 2012; YOON, 2012), $\text{ZnNi}_y\text{Ce}_x\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ (AHAMED *et al.*, 2012), BiFeO_3 (LUBK *et al.*, 2009), ZnFe_2O_4 (SINGH *et al.*, 2010), MnFe_2O_4 (VERMA *et al.*, 2011), NiFe_2O_4 (XUAN *et al.*, 2010), CuFe_2O_4 (PONHAN e MAENSIRI, 2009; KULKARNI *et al.*, 2010), $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (KAUR *et al.*, 2012), $\text{SrMn}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ (BUKHTIYAROVA *et al.*, 2011), $\text{LiCd}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_8$ (NAMGYA *et al.*, 2012), $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (VARSHNEY *et al.*, 2011), $\text{BaTiO}_3\text{--CoFe}_2\text{O}_4$ (LEONEL *et al.*, 2011).

A ferrita de cobre (CuFe_2O_4) têm despertado interesse da indústria eletrônica devido as suas características semicondutoras e suas propriedades de comutação elétrica, anisotropia, coercividade e temperatura de Curie (RASHAD *et al.*, 2012; LOKHANDE, 2007). Desta forma, a CuFe_2O_4 tem sido utilizada na fabricação de sensores gasosos, dispositivos de gravações eletrônicos, bioprocessadores, refrigeração magnéticas, dispositivos que atuam em altas frequências e até mesmo em processos de conversão catalíticas (SUN *et al.*, 2007; NASRALLAH *et al.*, 2011; KAMEOKA *et al.*, 2010).

Do ponto de vista formal, a CuFe_2O_4 pode assumir tanto uma simetria tetragonal (estável à temperatura ambiente) quanto uma cúbica (estável à temperaturas superiores a 360 °C) de acordo da distribuição dos seus cátion na rede cristalina (TANAKA *et al.*, 1987; STEWART *et al.*, 2004; GAUTAM *et al.*, 2011; FENG *et al.*, 2010).

Já a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um material estrutura cristalina cúbica que apresentam um marcante comportamento ferrimagnético (mesmo nas CNTP) e uma anisotropia magnetocristalina de valor positivo e constante (EPIFANI *et al.*, 2010). Além disso, quando submetida a temperaturas superiores a Temperatura de Curie, a CoFe_2O_4 se comporta como material paramagnético (AHMED e KOFINAS, 2002; PAULO, 2006; DAVIES *et al.*, 2011). Tal fato possibilita que a ferrita de cobalto seja usada como aditivo em outras ferritas, no intuito de compensar baixas anisotropias em tais sistemas (GOLDMAN, 2006). Assim, as ferritas de cobalto são empregadas nas áreas de biomedicina, biologia molecular, bioquímica e eletrônica (PRODĚLALOVÁ, *et al.*, 2004; SCARBERRY *et al.*, 2008; DAVILA-IBANEZ, *et al.*, 2011).

1.2 Propriedades magnéticas das ferritas

De modo geral, as propriedades magnéticas das ferritas estão amplamente associadas aos spins eletrônicos dos seus cátions e de suas interações com as espécies adjacentes (SILVA *et al.*, 2009, SANTOS, 2011). Nas ferritas, tal interação (supertroca) só acontece quando as funções de onda dos orbitais p do oxigênio se sobrepõem às funções de onda dos orbitais $3d$ dos cátions metálicos (Figura 2). Nota-se, neste fenômeno, que os dois elétrons da última camada do oxigênio encontram-se desemparelhados, polarizando assim os cátions de Fe^{3+} e conduzindo-os a um acoplamento antiparalelo (ARELARO, 2008; CARDOSO, 2011; SAGATTO, 2011).

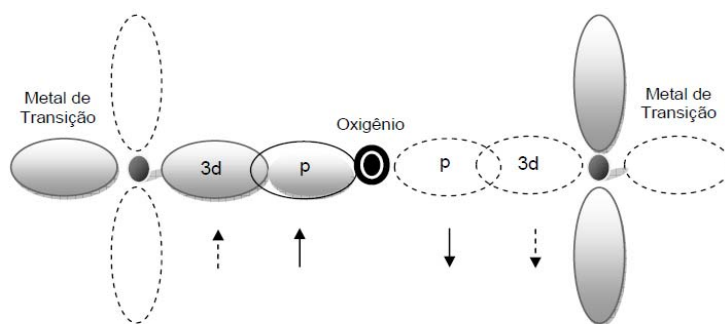


Figura 2 - Representação esquemática dos orbitais p e d envolvidos na super troca (CARDOSO, 2011).

Tal comportamento eletrônico resulta em materiais diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos ou ferrimagnéticos distintos (PEGORETTI, 2008; MARTINS, 2008).

1. Ferromagnéticos: materiais que possuem dipolos magnéticos alinhados paralelamente. A magnetização espontânea apresentada pelos materiais ferromagnéticos é maior do que nos materiais ferrimagnéticos. Materiais desta natureza costumam apresentar permeabilidades relativas muito maiores que a unidade. Além disso, tais materiais tornam-se paramagnéticos quando colocados em

temperaturas superiores a *Temperatura de Curie*¹. Materiais deste tipo são encontrados em estruturas com átomos de Fe, Co e Ni (CARDOSO, 2011; MARINS, 2005).

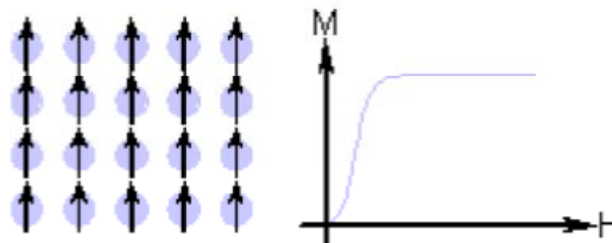


Figura 3 - Comportamento magnético de materiais ferromagnéticos

2. Antiferromagnéticos: materiais com momentos magnéticos atômicos dispostos em um arranjo antiparalelo e de mesmo módulo, resultando em um momento magnético total nulo. Nesta magnetização e susceptibilidade diminuem com a temperatura, tendendo a zero quando a temperatura tende a zero. Acima da *Temperatura de Néel*², estes materiais tornam-se paramagnéticos. Os óxidos de manganês e ferro apresentam este comportamento (SANTOS 2004; PAULO, 2006);

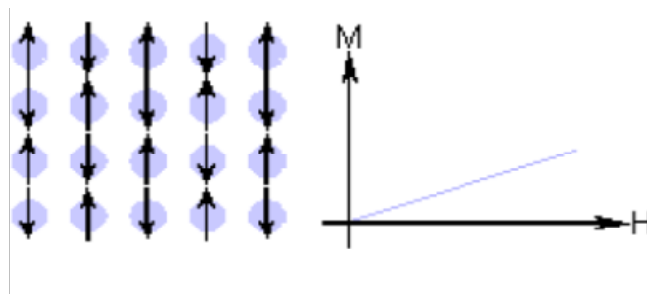


Figura 4 -Comportamento magnético de materiais antiferromagnéticos.

3. Ferrimagnéticos: na maioria das vezes, este fato só ocorre em compostos com estruturas cristalinas mais complexas que as formadas por elementos puros, onde possui seus dipolos alinhados em paralelo e antiparalelo ao

¹Temperatura de Curie (T_c) - ocorre quando um sólido tem ordenamento magnético acima de certa temperatura (T_c), chamada de temperatura crítica ou temperatura de Curie, ou seja, é a temperatura nas quais certos materiais magnéticos sofrem uma mudança brusca em suas propriedades magnéticas, isto é, temperatura acima da qual um mineral magnético perde o seu magnetismo.

²Temperatura de Néel - ocorre quando o acoplamento antiparalelo dos momentos de dipolo magnético desaparece inteiramente acima de uma determinada temperatura (antiferromagnetismo).

campo aplicado. O alinhamento em paralelo é mais intenso que o seu oposto, promovendo uma interação positiva com o campo externo aplicado.

Com a permeabilidade relativa maior que a unidade, estes materiais são facilmente magnetizados, podendo assim apresentar algumas características dos materiais ferromagnéticos. Assim, em cada sítio cristalográfico, ocorre a formação de um momentomagnético distinto. Nas ferritas, por exemplo, o sítio A será antiferromagnética e o sítio B tenderá ao ferromagnético (MARTINS, 2008; JACINTHO, 2007);

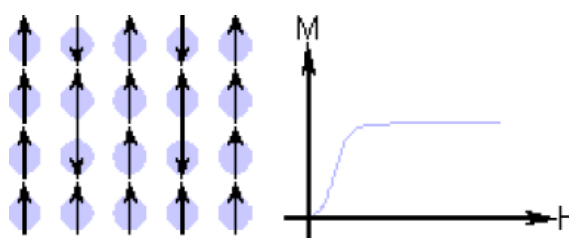


Figura 5-Comportamento magnético de materiais ferrimagnéticos

4. Diamagnéticos: materiais que se magnetizam em sentido oposto do campo magnético aplicado a eles. Isto resulta em um material com uma força de repulsão à fonte do campo aplicado; ou seja, tornam-se fracamente magnetizados. Também apresentam uma intensidade da resposta pequena e baixa permeabilidade. Isso ocorre pelo fato de que pequenas correntes localizadas são geradas no interior do material de tal forma a criar seu próprio campo magnético em oposição ao campo aplicado - Lei de Lenz³ (SILVEIRA,2010; SANTOS, 2004);

³Lei de Lenz - consiste que o sentido da corrente é o oposto da variação do campo magnético que lhe deu origem.

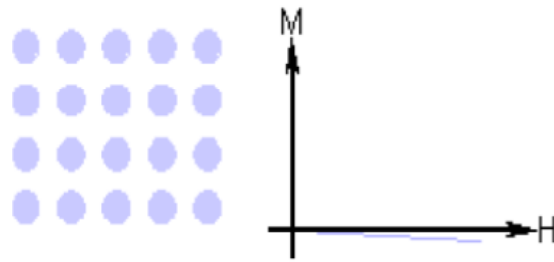


Figura 6 - Comportamento magnético de materiais diamagnéticos.

5. Paramagnéticos: estes materiais são formados por alguns metais de transição, terras-raras e actínídeos. Magnetizam-se no mesmo sentido do campo magnético aplicado, sendo a intensidade da magnetização é proporcional ao campo. Apresentam uma permeabilidade ligeiramente maior que a unidade e os efeitos só são analisados em temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos (RIBEIRO, 2005; FERREIRA, 2009).

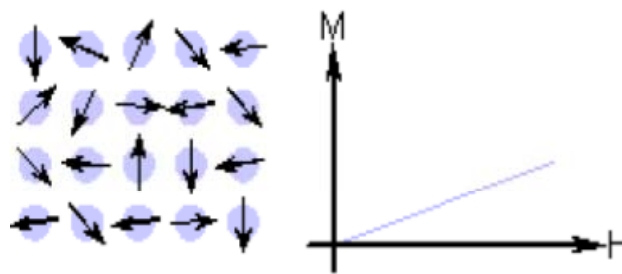
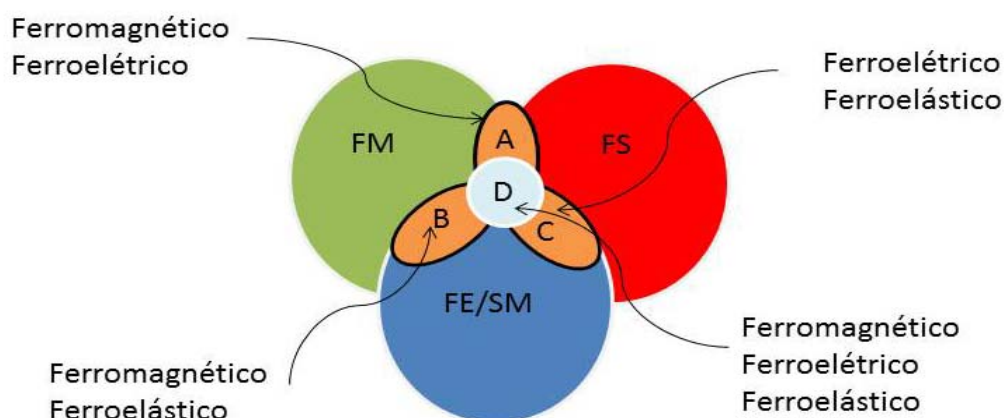


Figura 7-Comportamento magnético de materiais paramagnéticos.

1.3 Materiais multiferróicos

Ainda que o estudo dos materiais multiferróicos tenham se iniciado na década e 1960, na extinta União Soviética, o aprofundamento de seus conhecimentos só foram consolidado apenas a partir de 2001, principalmente devido ao desenvolvimento de novas técnicas de produção (ex.: deposição de filmes finos de óxidos cerâmicos) e aplicações indústrias (ex.: memórias com elementos em múltiplos estados e atuadores) (RAMESH e SPALDIN, 2007; WU *et al.*, 201; BELIK *et al.*, 2009; LOIDL *et al.*, 2008; ROGEEZ *et al.*, 2010; MITOSERIU, 2005; BUFAIÇAL, 2010; EERENSTEIN *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2012; SCHIEMER *et al.*, 2012).

Do ponto de vista formal, materiais multiferróicos são aqueles que exibem, simultaneamente, dois ou mais ordenamentos ferróicos acoplados de forma a garantir que as propriedades de cada estado sejam preservadas. Em outras palavras, são espécies químicas em que duas ou mais propriedades (ferroelectricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade) coexistem na mesma fase (Fig. 3)(PARANHOS, 2011; HOLCOMB *et al.*, 2011;SAFI e SHOKROLLAH, 2012;EKHARD *et al.*, 2012).



Legenda: FM- Ferromagnético; FE – Ferroelétrico; FS –Ferroelástico.

Figura 8 - Relação entre os materiais ferróicos(BINI, 2009).

Atualmente, os sistemas multiferroicos intrínsecos mais estudados são essencialmente baseados em estruturas do tipo perovskita, tais como a BiFeO_3 , LiXPO_4 ($X = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, DyMn_2O_5 , CdCr_2S_4 , ou em manganitas RMnO_3 ($R = \text{Bi, Tb, Ho}$) (SANTOS *et al.*, 2002; GOTO *et al.*, 2005; VAJK *et al.*, 2005; BAETTIG e SPALDIN, 2004)

1.3.1 Material ferroelétrico

O estudo sobre materiais ferroelétricos surgiu pela primeira vez através do pesquisador Vaselak (VASELAK, 1921) para acentuar a analogia entre as

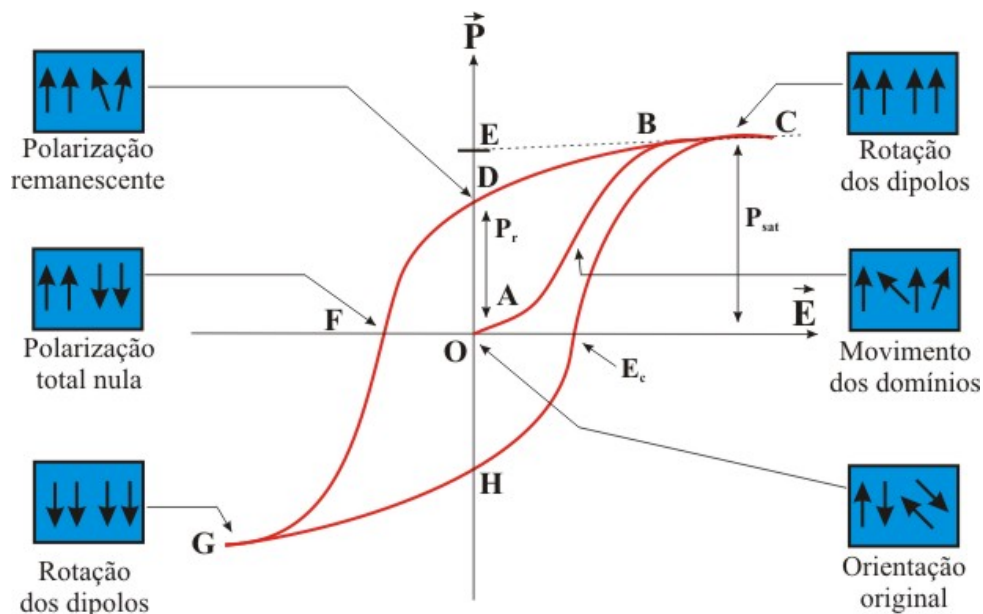
propriedades dielétricas do *Sal de Rochelle* e o comportamento ferromagnético do ferro (LIMA, 2011; SIRDESHMUKH *et al.*, 2011; PINHEIRO, 2012).

Do ponto de vista industrial, os ferroelétricos são amplamente utilizados como transdutores, atuadores, capacitores, sensores eletrônicos e como memórias não voláteis (CARVALHO, 2007; GOTARDO, 2008). Sendo exemplos destes o tantalato de lítio, niobato de bário estrôncio (SBN), sulfato de triglicina (TGS), zirconato titanato de chumbo (PZT) e o fluoreto de polivinilideno (PVDF) (BISWAS *et al.*, 2012; MATYJASEK *et al.*, 2012; MANOHARAN *et al.*, 2011; GRIGGIO *et al.*, 2012; DRAGINDA *et al.*, 2012).

Em termos conceituais, os materiais ferroelétricos são aqueles que possuem uma polarização elétrica permanente e espontânea que pode ser revertida com a aplicação de campo elétrico (SCHÜTZE *et al.*, 2010; LAUSSER *et al.*, 2011; LU e CAO, 2002; FRAGAYOLA, 2010; FREIRE, 2012; SCHMID *et al.*, 2012). Vale ressaltar que tal comportamento resulta de uma assimetria de cargas dentro da estrutura destes materiais e, conseqüentemente da formação de um dipolo (separação das cargas positivas e negativas) (JOYA, 2008; DINABANDHU *et al.*, 2009; JIANG *et al.*, 2011). Desta forma, tais espécies apresentam características importantes associadas a sua alta constante dielétrica e a sua temperatura crítica (JOÃO, 2000; KUMAR e VARMA, 2009; RANDALL *et al.*, 2009; KONG *et al.*, 2010; BOBNAR *et al.*, 2011; ORLANDI *et al.*, 2012).

Nos materiais ferroelétricos é observado em intervalos de temperatura delimitados pela *Temperatura de Curie*, onde acima desta temperatura a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada, denominada fase paraelétrica (PAES 2006, PONTES, 2006; JANG *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011). A propriedade ferroelétrica de um material surge devido a uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que a simetria na fase ferroelétrica é menor que na fase paraelétrica. Sendo assim, pode-se dizer que o ponto de Curie é a temperatura a partir da qual a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica (FELIX, 2009, PINTO e SILVA, 2009).

O comportamento dielétrico dos materiais ferroelétricos pode ser representado pela curva do *ciclo de histerese ferroelétrica*, na qual é observada uma dependência da polarização em função de um campo elétrico aplicado (Fig. 7) (MESQUITA, 2011; FUJINO, 2006).



A = orientação aleatória, estado natural;

B = orientação em dada direção/aplicação de campo elétrico externo;

C = domínios permanecem orientados com a retirada do campo elétrico. Alguns tendem a voltar ao estado de origem, não acontecendo devido à polarização elétrica do material;

D = ciclo de histerese e relação com os dipolos;

P_{sat} = polarização de saturação ou polarização espontânea - máxima polarização atingida pelo material;

E_c = campo coercitivo, na qual a polarização é nula ($P = 0$) quando aplicada;

P_r = polarização remanescente, quando o campo externo aplicado é nulo ($E = 0$).

Figura 9-Ciclo de histerese ferroelétrica(FREIRE, 2012).

1.3.2 Material ferromagnético

Como mencionado anteriormente, materiais são aqueles em que o estado de orientação de magnetização em domínios pode ser iniciado pela aplicação de um campo magnético(MARTINS e TRINDADE, 2012; ARZUZA, 2012). De modo geral, os ferromagnéticos demonstram uma magnetização espontânea tão elevada abaixo

da *Temperatura de Curie* que, mesmo na ausência de campo externo, são capazes de permanecer magnetizados (MENEZES, 2010; FREITAS, 2011).

Atualmente as espécies ferromagnéticas têm sido aplicadas na produção de motores, geradores elétricos, transformadores e telefones, dentre elas: $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Zn}_x\text{Cu}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{SrCo}_{2\pm x}\text{Ru}_{4\pm x}\text{O}_{11}$ e $\text{MgSm}_x\text{Gd}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ (THEISEN *et al.*, 2012; BAIK, *et al.*, 2012; GUTFLEISCH *et al.*, 2010; AKHTER *et al.*, 2011; BATOO e ANSARI, 2012; NIEWA *et al.*, 2009; NAIDU *et al.*, 2011).

1.5.3 Material Ferroelástico

Os materiais ditos ferroelásticos são aqueles em que há uma comutação mecânica entre a orientação de estados ferroelétricos/ferromagnéticos com suas estruturas cristalinas subjacentes (HUBER *et al.*, 1999; KAMLAH, 2001; LANDIS, 2003). Ademais os materiais ferroelásticos são materiais que exibem uma deformação espontânea que pode ser reorientada por aplicação de pressão uniaxial. (RIBEIRO, 2008)

Os materiais ferroelásticos são usualmente empregados na fabricação de capacitores (FUJII *et al.*, 2010; VOROBIEV *et al.*, 2012; SHIGEAKI e MIBE, 2011; STUDENYAK *et al.*, 2011), atuadores inteligentes (WANG *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011; BYEONGIL *et al.*, 2012), sensores (POJPRAPAI *et al.*, 2008; BAEK *et al.*, 2010; LU e WANG, 2012), micromanipuladores (MCGILLY *et al.*, 2010; AERT *et al.*, 2012), além de robótica, automação da manufatura, manutenção inteligente e dispositivos de armazenamento de informação (LI *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2012).

1.3.3 Piezoeletricidade

Outra propriedade singular dos materiais multiferroicos é a piezoeletricidade. Por definição, a piezoeletricidade é a capacidade que certos materiais cristalinos têm de acumular cargas elétricas em suas extremidades a partir de deformações mecânicas (expansão ou contração) e, ao contrário, desenvolverem deformações mecânicas a partir de tensões elétricas aplicadas (DROESCHER, 2009; FREITAS, 2011; ALBUQUERQUE, 2010; AZEVEDO, 2010).

Os materiais multiferróicos que apresentam a característica de piezoeletricidade, em geral, descrevem um acoplamento entre a polarização e o estado mecânico do material (tensão/deformação). Entretanto, deve-se observar que todo material ferroelétrico deve apresentar atividade piezoelétrica, mas nem todo material piezoelétrico é ferroelétrico (SAKAMOTO *et al.*, 1999; ESTEVAM, 2008).

Dentre os vários exemplos de materiais piezoelétricos, destacam-se: PbTiO_3 (PT), $\text{ePb}(\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67}\text{O}_3$ (PMN) - ambos usados na fabricação de transdutores de alta temperatura, LiNbO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, com $0 < x < 1$), BaTiO_3 , cristais de quartzo e alguns polímeros (fluoreto de polivinilideno, poliparaxileno, poliamidas aromáticas, etc.) (LIRANI e LAZARETTI-CASTRO, 2004; MENEZES, 2009).

1.4 Método de preparação dos óxidos

Muitos dos avanços tecnológicos nas áreas da computação, tecnologia da informação, análise sensorial, cerâmica e automobilística, pode ser atribuídos ao desenvolvimento de novos materiais com características magnéticas, eletrônicas e catalíticas específicas, obtidos por processos de estruturação micro- ou nanoquímicas (YASUDA *et al.*, 2007; COSTA, 2011). No caso específico das ferritas, os métodos mais utilizados são baseados na aplicação de micelas reversas, moldes hospedeiros (templatos), microemulsões, moagem mecânica, combustão química, sistemas hidrotermais e de técnicas precursoras; método Pechini, método sol-gel, hidrotermal e coprecipitação (PEGORETTI, 2008; COSTA, 2009).

O método da coprecipitação se baseia na preparação de soluções homogêneas e na precipitação simultânea e estequiométrica de compostos metálicos em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos, etc (LOPES, 2011, SANTOS, 2010). Neste método o controle do pH, a temperatura e as concentrações de reagentes utilizados são importantes para uma boa obtenção de produtos de alta qualidade (TANABE, 2010). O método de a coprecipitação possibilita uma lavagem das impurezas antes da etapa de calcinação, sendo uma importante vantagem, no entanto tem como desvantagens a baixa homogeneidade quando mais de uma espécie é precipitada, e a dificuldade de obtenção de um material composto com dopantes de baixa concentração (JUNIOR *et al.*, 2006; HECK *et al.*, 2005). No caso dos compostos ferríticos, tal procedimento foi aplicado na obtenção das estruturas $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (MENG *et al.*, 2012), $CoFe_{2-x}Al_xO_4$ (GUL *et al.*, 2010), $Mg_xZn_{(1-x)}Fe_2O_4$ (DAIGLE *et al.*, 2012), $Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{2-2x}Zr_xNi_xO_4$ (ASHIQ *et al.*, 2009), $MnO_2/\alpha-Al_2O_3$ (BULAVCHENKO *et al.*, 2009).

Por outro lado, o método de mistura de óxidos – caracterizado por seu baixo custo operacional e ampla aplicabilidade industrial – ocorre através do aquecimento direto (temperaturas superiores a $1000^\circ C$) de óxidos metálicos, carbonatos e outros sais adequados (SANTOS, 2007). Todavia, tal metodologia tem como desvantagens a geração de compostos heterogêneos e lenta sinterização. Mesmo assim, o mesmo foi aplicado na obtenção de estruturas $NiFe_2O_4$ (MARINCA *et al.*, 2011), $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (KOMABA *et al.*, 2010) e $CoMn_2O_4$ (WIDJAJA *et al.*, 2008).

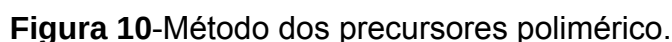
O método de Combustão fundamenta-se numa reação exotérmica, freqüentemente muito rápida, entre uma mistura redox contendo sais dos íons metálicos de interesse (a exemplo do La, Co, Fe), e um combustível orgânico, como reagente redutor (VENKATACHARI, 1995, NEIVA *et al.*, 2012). Dentre suas vantagens podem ser destacadas a simplicidade reacional, baixo custo e adequada seletividade química - favorecida pela solubilidade dos seus sais precursores em meio aquoso e/ou solventes orgânicos. De acordo com a literatura, este foi empregado na produção de sólidos do tipo $Mg_{(1-x)}Cd_xFe_2O_4$ (KAUR *et al.*, 2012), $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (KAMBALE *et al.*, 2010) e $LiCo_yMn_{2-y}O_4$ (SONG *et al.*, 2011).

O método sol-gel foi empregado pela primeira vez em 1939, em escala indústria, na deposição de camadas delgadas de óxidos metálicos sobre vidros (HIRATSUKA *et al.*, 1995, ROCHA, 2010). Hoje em dia, o método sol-gel tem sido

amplamente aplicado na preparação de pós, monólitos e filmes de alta pureza e homogeneidade, com a finalidade de controlar a estequiometria, o tamanho e a morfologia das partículas (MACKENZIE, 2003, WENCEL *et al.*, 2012). De acordo com a literatura, tal metodologia de síntese foi empregada na obtenção das ferritas de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ (HASHIM *et al.*, 2012), Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 (BILECKA *et al.*, 2011), $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (HAN *et al.*, 2009), $\text{Mg}_{0.80-x}\text{Cu}_{0.20}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BARATI *et al.*, 2009) e $\text{Ni}_{0.8-x}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (ROY e BERA, 2008).

Sendo uma alternativa aos mecanismos de síntese tradicionais, citados acima, o Método Pechini, que foi originalmente desenvolvido para preparação de óxidos multicomponentes com estequiometria controlada, que, pelo método clássico de mistura de óxidos são de difícil alcance (NASCIMENTO *et al.*, 2008, COSTA, 2009). Outras vantagens desta técnica são: (1) utilização de temperaturas de calcinações relativamente baixas, (2) controle direto da estequiometria de sistemas complexos, (3) obtenção de pós com partículas muito finas, (4) boa reprodutibilidade e flexibilidade de processamento (GONÇALVES *et al.*, 2006). Por outro lado, o mesmo tem como desvantagem a utilização de grandes quantidades de matéria orgânica, que pode levar à formação de carbonato como fase secundária e de fortes aglomerados (FERREIRA, 2007, MATTIELLO, 2011).

O Método dos Precursores Poliméricos (MPP), baseado na metodologia proposta por Pechini, também tem como fundamento a formação de quelatos entre cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) e um ácido hidroxicarboxílico (geralmente o ácido cítrico) (Fig. 10). Posteriormente, o complexo formado é polimerizado (reação de poliesterificação) empregando-se um poliálcool (geralmente etileno glicol) (ALBARICI *et al.*, 2005). Para tanto, são utilizados sais metálicos, tais como carbonatos, cloretos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos (BERTOLINI *et al.*, 2005; GUASTALDI e APARECIDA, 2010).



Recentemente o MPP foi usado na obtenção de espinélio do tipo CuFe_2O_4 e $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ (COSTA *et al.*, 2011), CoCr_2O_4 , Co_2CrO_4 , $\text{Co}_{2,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_4$ (ELIZIÁRIO *et*

al., 2011), $\text{CuFe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (POLNISER *et al.*, 2011) e $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (GIMENES *et al.* , 2012).

1.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X(DRX) é uma das principais técnicas para a caracterização de materiais, sobretudo daqueles que apresentam micro- ou nanoestruturas cristalinas(LIMA, 2010).A DRX é amplamente recomendada na análise quantitativa e qualitativa de fases cristalinas, bem como, na determinação dos parâmetros da célula unitária, tamanho da partícula e deformações não uniformes do cristal (FREITAS, 2011, ARAÚJO, 2011). Esta se destacam a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), (ALBERS *et al.*, 2002).

Os fundamentos que norteiam a técnica de difração de raios X foi proposta pelo pesquisador W. L. Bragg, na qual é conhecida como a lei de Bragg(equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).Podemos verificar melhor esta lei observando a Figura 11. (CAMPOS, 2011, MEDEIROS, 2007; IZIDORO, 2011)

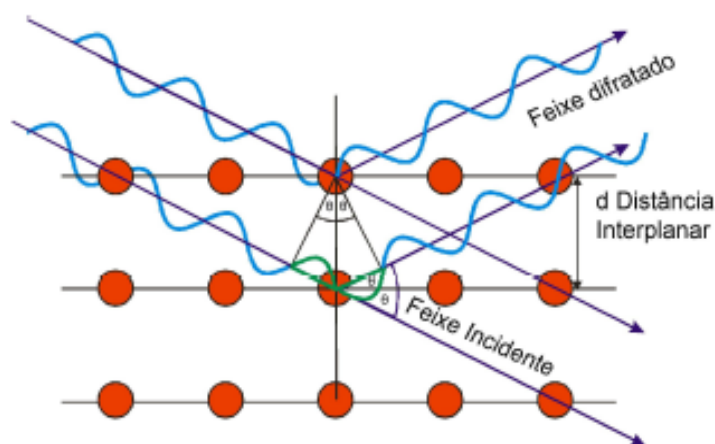


Figura 11 - Fenômeno de difração de raios X (GOBBO, 2009).

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (\text{Eq. 1})$$

na qual: n = número inteiro;

λ = é o comprimento de onda da radiação incidente;

θ = ângulo medido entre o feixe incidente;

d = distância entre os planos cristalinos - distância entre os planos dos átomos (Fig. 11).

Ressaltamos que, todos os planos de difração, distâncias interplanares, a densidade e intensidade de átomos ao longo de todos planos cristalográficos são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela originado. Este fato este é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço. (ANTONIASSI, 2010). Além disso, salienta-se que a intensidade do feixe difratado pode modificar com o comprimento de onda do feixe incidente, volume dos cristais que difratam ângulo de difração, absorção dos raios X pelos cristais e do arranjo experimental utilizado (AZÁROFF *et al.*, 1958; CULLITY, 1978)

1.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de caracterização geralmente utilizada para identificação de compostos químicos. E permiti a obtenção das propriedades ópticas e dielétricas de uma substância química, seja solida liquida ou gás. (QUEIROZ *et al.*, 2012, SANTOS, 2008)

Na maioria das vezes, as amostras que são detectáveis na região do infravermelho do espectro eletromagnético que compreende de $3,8 \times 10^{14}$ Hz a 3×10^{11} Hz, sofre uma perturbação vibracional, ou melhor o momento de dipolo da molécula deve mudar (LIMA, 2007, ALVARADO, 2008). Este pequena perturbação ocasionada na molécula, e observada em duas etapas no infravermelho, temos que

a primeira etapa e identificação do composto são determinadas os grupos funcionais que são mais prováveis de estarem presentes examinando-se a região de frequência de grupos (entre 4000 - 400 cm⁻¹)(LOPES e FASCIO, 2004, MALUF *et al.*, 2010). Já na segunda etapa de determinação das amostras, substâncias químicas são identificadas através de uma comparação minuciosa do espectro do composto desconhecido com o espectro de compostos puros que contêm todos os grupos funcionais encontrados na primeira etapa. . (BINI, 2009; RIBEIRO, 2009)

Matematicamente poderemos deduzir que absorção no infravermelho pode ser expressa em termos do número de onda (cm⁻¹) e sua relação com a frequência e o comprimento de onda é a seguinte:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}; \quad \omega = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

λ = comprimento de onda

ν = número de vezes que a onda cruza o eixo x por segundo

ω = número de ondas por centímetro (ou número de onda)

c = velocidade da luz

Vale ressaltar, que as frequências dependem da forma da energia potencial da molécula, de sua geometria e das massas dos átomos. O acoplamento vibracional é o evento que ocorre entre duas moléculas que vibram com frequências similares produzindo bandas de absorção com frequências próximas (RIBEIRO, 2009).

1.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é baseada na ocorrência de um espalhamento inelástico em uma radiação monocromática que incide em uma molécula, com isso, pode haver um aumento ou diminuição na energia de rotação ou vibração do centro

espalhador (MESQUITA, 2011, GUIMARÃES, 2011).De acordo com a teoria clássica, isto ocorre toda vez que uma onda eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um determinado material Esta técnica consiste em uma radiação, que passa por um meio transparente, na qual contém as espécies presentes, que se espalham em fração do feixe em todas as direções (SALA, 1996; BARROS, 2008).

A radiação espalhada desdobra-se em duas partes, uma pequena parte é espalhada inelasticamente (Raman) e a maior parte é espalhada elasticamente (Rayleigh).O Raman pode ocorrer de duas formas, denominadas espalhamento Stokes e anti-Stokes (SENA, 2012). Dessa forma, temos que o espalhamento Stokes acontece quando a molécula encontra-se, primeiramente, no estado fundamental (com energia $h\nu$), e depois ser excitada para o estado virtual, emite um fóton (com energia $h\nu - \Delta E$), decaindo para um estado de energia maior que a do estado fundamental. Já o espalhamento anti-Stokes distingue-se pela excitação da molécula de um estado vibracional excitado com energia (c) para o estado virtual, decaindo para o estado fundamental ao emitir um fóton com energia ($h\nu + \Delta E$). Em relação ao espalhamento Rayleigh sucede quando a molécula é excitada e retorna para o mesmo estado em que estava inicialmente, emitindo um fóton com energia ($h\nu$), a mesma do fóton incidente. Vale lembrar que, nas três situações, a conservação da energia é respeitada. A Fig.13 mostra um diagrama ilustrativo dessas possibilidades. (GUIMARÃES, 2011,RIBEIRO, 2011)

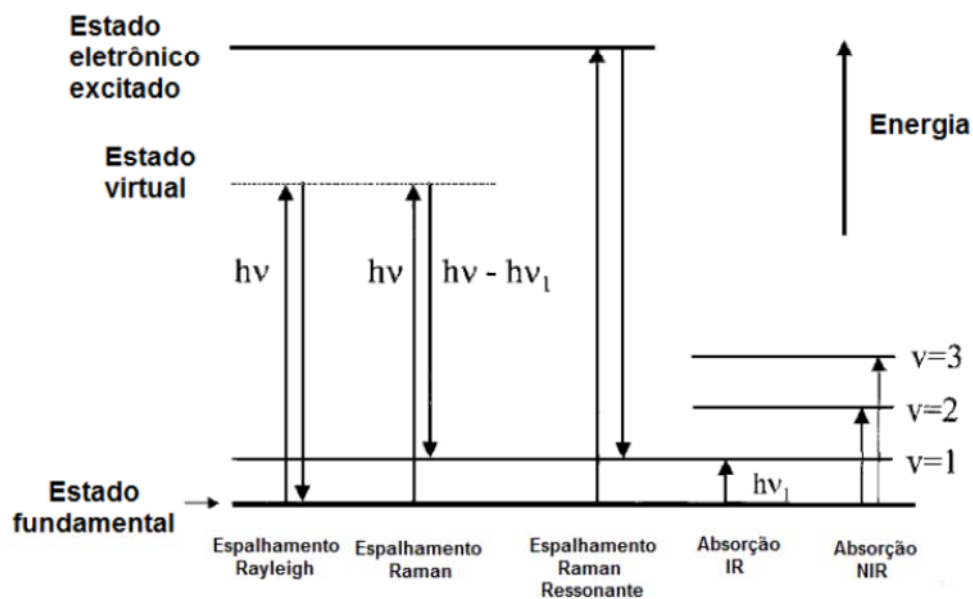


Figura 12 -Diagrama dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes)

Os espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes dependem da população dos vários estados das moléculas (MILLEN *et al.*, 2005,). Portanto, considerando as intensidades destes espalhamentos, na temperatura ambiente, espera-se que exista um número maior de moléculas no estado fundamental do que em um dado estado excitado. Dessa forma, nota-se, que a essa temperatura, maior intensidade do sinal Stokes que do sinal anti-Stokes (Fig.14). Ademais, acredita-se que, com o acréscimo da temperatura, a intensidade anti-Stokes aumente em relação ao de Stokes (PADRÃO, 2010).

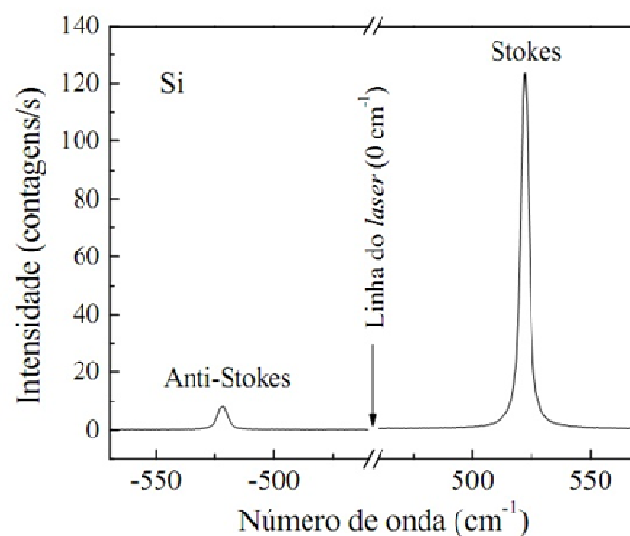


Figura 13 - Espectros Raman Stokes e anti-Stokes de um monocristal de silício

1.8 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta- Visível

;

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta- visível trata da absorção da radiação de onda no visível e no ultravioleta para promoção de elétrons para níveis de energia mais elevados na molécula (VOGEL, 2002).

O processo de absorção ocorre quando a luz através da amostra A, e temos que a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e a radiação transmitida I . A quantidade de luz transmitida é expressa tanto em transmitância como absorbância (JUNIOR, 2011, SHRIVER e ATKINS, 2008). A transmitância é definida como:

Eq. (3)

e a absorbância relaciona-se com a transmitância da seguinte forma:

Eq. (4)

Ou seja, estabelece que absorvância é diretamente proporcional ao caminho (b) que a luz percorre na amostra, à concentração (c) e à absortividade (ϵ) (YU *et al.*, 2012 ; GALO, 2009):

$$A = \epsilon cb = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Eq. (5)}$$

na qual

A = é a absorvância

I_0 = é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra

I = é a intensidade da radiação que emerge da amostra.

ϵ = é a absortividade molar, uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente.

c = é a concentração

E válido salientar que os grupos funcionais, cristais e outras matérias em um espectrofotômetro UV-Vis mede a quantidade de luz absorvida a cada comprimento de onda nas regiões UV (300-380 nm) e visível (380- 780 nm) do espectro. (OLENDZKI, 2006; PAVANELLI, 2010).

Capítulo 23

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem com intuito a obtenção e caracterização de espinélios do tipo $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0; 0,75; 0,50; 0,25, 0,0$), pelo método dos precursores poliméricos.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os óxidos CuFe_2O_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 CoFe_2O_4 , mediante método dos precursores poliméricos;
- Caracterizar estruturalmente os espinélios por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman;
- Determinar alguns parâmetros estruturais das fases obtidas;
- Estudo espectroscópico pelas técnicas de infravermelho, Raman e UV-Visível.

Metodologia

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão relacionados os equipamentos, reagentes, materiais e descrições dos métodos utilizados na obtenção das ferritas de cobre puras ou substituídas com cátions cobalto (II). Vale ainda ressaltar que os ensaios de espectroscopia de reflectância na região do UV-Vísivel foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (Campus I - João Pessoa), ao passo que os ensaios de difratometria de raios-X foram conduzidos no Laboratório Multiusuário de Raios-X da Universidade Federal do Ceará (Campus do Pici - Fortaleza).

3.1 Reagentes

Os principais reagentes utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho estão listados na Tabela 4.

Tabela 2 - Reagentes utilizados com pureza e fabricante.

Reagente	Fórmula química	MM (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Marca
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	192,13	99,5	Nuclear
Cloreto de cobalto	CoCl ₂ .6H ₂ O	237,93	98,0	Vetec
Sulfato de cobre cúprico	CuSO ₄ .5H ₂ O	249,68	98,0	Isofar
Cloreto de ferro	FeCl ₃ . 6 H ₂ O	270,30	97,0	Isofar
Etileno glicol	HO.CH ₂ .CH ₂ .OH	62,07	99,0	Nuclear

3.2 Equipamentos e vidrarias

Na síntese das ferritas de cobre e derivadas, foram utilizados balança analítica AY220g (SHIMADZU), aquecedores com agitação magnética DI-03(DIST), termômetro de mercúrio (200°C), navícula de porcelana, fornos do tipo muflaEDG10P-S, além de outros acessórios específicos (pipetas graduadas, copo béquer de vidro, dessecador, bastão de vidro, papel pH, etc.).

3.3 Síntese das ferritas pelo Método dos Precursores Poliméricos

Na preparação das ferritas de cobre puras ou substituídas com cobalto, empregou-se o Método dos precursores poliméricos (MPP). Deste modo, foram dissolvidos quantidades estequiométricas de ácido cítrico, em água destilada, sob agitação constante e aquecimento a 60 °C. Após a completa dissolução do ácido, foi adicionado lentamente o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (formador da rede) e, posteriormente, o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e/ou o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (modificadores de rede), respectivamente, na razão de 1:3 de ácido cítrico. Após dissolução completa dos sais metálicos foi adicionado o etileno glicol, numa razão de 60% em massa de ácido cítrico para 40% em massa de etileno glicol. Tal solução foi aquecida até aproximadamente a 110 °C, sob agitação constante, com o intuito de formar o gel polimérico (reação de esterificação).

A seguir, o gel polimérico foi termicamente tratado a 300 °C/1h (calcinação primária), para obtenção da resina expandida. Esta, por sua vez, foi desaglomerada em almofariz e peneirada em malha 125 mesh, dando origem aos diversos pós-precursores.

Em seguida, tais pós foram tratados a 350 °C/12h (calcinação secundária), sob atmosfera oxidante, em tubular com sistema de pressão (sistema de Venturi). Tal sistema tem como objetivo aumentar a quantidade de ar atmosférico no interior do forno e, conseqüentemente, elevar o grau de vacâncias de oxigênio nas estruturas dos sólidos.

Por fim, todas as amostras foram calcinadas entre 700 e 1200 °C (calcinação terciária), por períodos de 4 horas, desaglomeradas, peneiradas e caracterizadas mediante as técnicas de Difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia UV-Visível e Raman.

3.4 Caracterizações das ferritas

Neste trabalho, as ferritas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

3.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier IRprestige-21 (SHIMADZU), usando KBr como agente dispersante. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

A caracterização na região do infravermelho foi obtida em duas etapas:

- Na primeira etapa fez-se uma varredura na região completa do espectro, ou seja, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , para averiguar a presença de fase orgânica;
- Na segunda etapa, a região de varredura de espectral foi limitada entre 1000 a 400 cm^{-1} , para uma melhor resolução da região característica das ferritas (espinélios).

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 Peak Fit[®], aplicando-se linha de base *linear D2*, filtro de 75, largura da banda de 10, 99850, pico espectroscópico do tipo Gauss Amp e amplitude de escaneamento de 100%. (perguntar para o Professor Willian qual é a melhor)

3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível

Os espectros UV-Visível das ferritas foram obtidos em um espectrofotômetro UV-2550 SHIMADZU, com acessório para amostra opaca e estudos de refletância difusa, na região 190 - 900 nm. Novamente, todos os espectros foram refinados por meio de deconvoluções, sendo aplicadas as mesmas condições utilizadas na espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

3.4.2.1 Cálculo do Gap

A energia do gap ótico, parâmetro associado ao espaçamento entre bandas de valência e condução. Foi calculada a partir das curvas de absorbância utilizando o *Método Tauc* (BELLUCCI, 2009; SOLEDADE, 2003). Portanto, a absorbância foi investigada no intervalo de comprimentos de onda de 200 nm a 700 nm. Tais dados foram analisados utilizando a equação (8).

$$A = 2 - \log(\lambda) \quad \text{Eq. (8)}$$

Para tanto, o cálculo da energia do fóton (E_f), em eV, baseia-se na seguinte relação:

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Eq. (9)}$$

na qual:

E = Energia dos fótons (eV)

λ = Comprimento de onda (nm)

c = velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

h = constante de Planck = $4,135 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$.

Calculou-se o parâmetro $[(E_f \cdot \alpha)^2]$. A seguir construí-se um gráfico no qual $[(E_f \cdot \alpha)^2]$ versus (E_f) (energia do fóton), e a curva obtida foi a extrapolada para $[(E_f \cdot \alpha)^2] = 0$. Nesse ponto têm-se a energia de gap (E_g) em eletro volt das amostras.

3.4.3 Espectroscopia Vibracional Raman

Os espectros vibracionais Raman foram obtidos através de um Microscópio Raman Confocal da marca Olympus, modelo alfa 300 SR[®] da Witec. O laser empregado foi He₂/Ne de 52nm e potência máxima de 3 mW foi utilizado como excitação. O instrumento foi operado com lentes Nikon de 10X e 100X e focalização controlada por motor de passo de alta precisão com passo variável de 0,02 μm até

600 μm . O espectrômetro é do modelo UHTS 300 com grade de 1800 ranhuras/mm, janela focal $>70\text{ cm}^{-1}$ e resolução $<0,2\text{ cm}^{-1}$. Para a medição das amostras foi utilizado tempo de aquisição de 60 segundos e 3 acumulações com a janela espectral centralizada em 600 cm^{-1} .

3.4.4 Difração de raios X

O estudo cristalográfico dos materiais foi realizado em equipamento PAN analytical, com geometria espelho monocromador, utilizando-se fonte de radiação de CoK_α ($\lambda = 1,78896\text{ \AA}$); na faixa de $10 - 100^\circ$, tempo de $79,05$, fenda de $1/4$. Todos os difratogramas foram avaliados mediante comparação com banco de dados cristalográficos (fichas JCPDS) do programa X'Pert High Score Plus[®] 2.0.1 da PAN analytical.

As características da rede das estruturas (largura a meia altura (FWHM), tamanho do cristalito, microdeformação e cristalinidade relativa) foram calculados por refinamento matemático dos difratogramas utilizando o programa Peak Fit[®].

3.4.4.1 Largura a meia altura (FWHM)

Os picos de difração tiveram as larguras analisadas, pois estas permitiram obter informações sobre determinados aspectos da fase cristalina. Como o alargamento dos picos de difração é influenciado tanto por fatores instrumentais quanto pelas próprias características dos materiais, tais como a desordem a longo alcance, este foi avaliado com base na largura a meia altura (FWHM). Para tanto, o FWHM foi calculado via programa PeakFit[®], utilizando linha de base *línea rD2*, filtro de 75, largura de 10,99850, pico do tipo Voigt Amp.

3.4.4.2 Tamanho médio do cristalito

O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir do pico de maior intensidade, considerando os planos de difração (211) para as ferritas de cobre e (311) para as ferritas contendo cátions cobalto. Para tanto, empregou-se a Equação

de Scherrer (Eq. 10) e o padrão cristalográfico externo de hexaboreto de lantânio (LaB₆) (SILVA, 2008^{a,b}; FERREIRA, 2008).

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 10})$$

na qual:

D_{hkl} = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética, CoK α ;

θ = ângulo de difração;

β = largura a meia altura (*FWHM*) do pico de difração, calculada a partir da Equação (11):

$$\beta = B^2 - b^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

na qual:

B = largura a meia altura (*FWHM*) da amostra;

b = largura a meia altura do padrão cristalográfico externo LaB₆.

3.4.4.3 Cálculo da microdeformação

As microdeformações das redes cristalinas foram determinadas com base nos estudos dos picos de maior intensidade, empregando-se a equação de Williamsom - Hall (12) (BELLUCCI, 2009)

$$\frac{\beta \cdot \cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D_{hkl}} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin\theta \quad (\text{Eq. 12})$$

na qual, ε é microdeformação da rede.

Em seguida faz-se um ajuste linear deste gráfico ($y = a + bx$), onde o coeficiente linear corresponde ao inverso do tamanho médio da partícula e o coeficiente angular equivale a microdeformação (Eq. 12).

3.4.4.4 Cristalinidade Relativa

A cristalinidade relativa foi obtida pela relação entre a área dos picos de difração. Assim adotamos que área do pico de maior intensidade do difratogramas será utilizada como padrão e tomada como sendo o pico de 100%. Para o mesmo pico nos demais difratogramas é realizado uma comparação com a área do pico padrão (BELLUCCI, 2009; FERREIRA, 2008). Portanto, o grau de cristalinidade relativa das amostras foram calculados de acordo com a Equação 13:

$$\%CR = \frac{I^{hkl}}{I_0^{hkl}} \times 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

Neste a componente I_0^{hkl} será a máxima área dos picos de difração associada ao plano hkl obtido na série calcinada e I^{hkl} a área do pico associada ao mesmo plano hkl dos demais componentes da série. Na maioria das vezes, o pó precursor calcinado a temperatura mais elevada, neste trabalho 1200 °C, apresenta a maior I^{hkl} (BELLUCCI, 2009 ; FERREIRA, 2008).

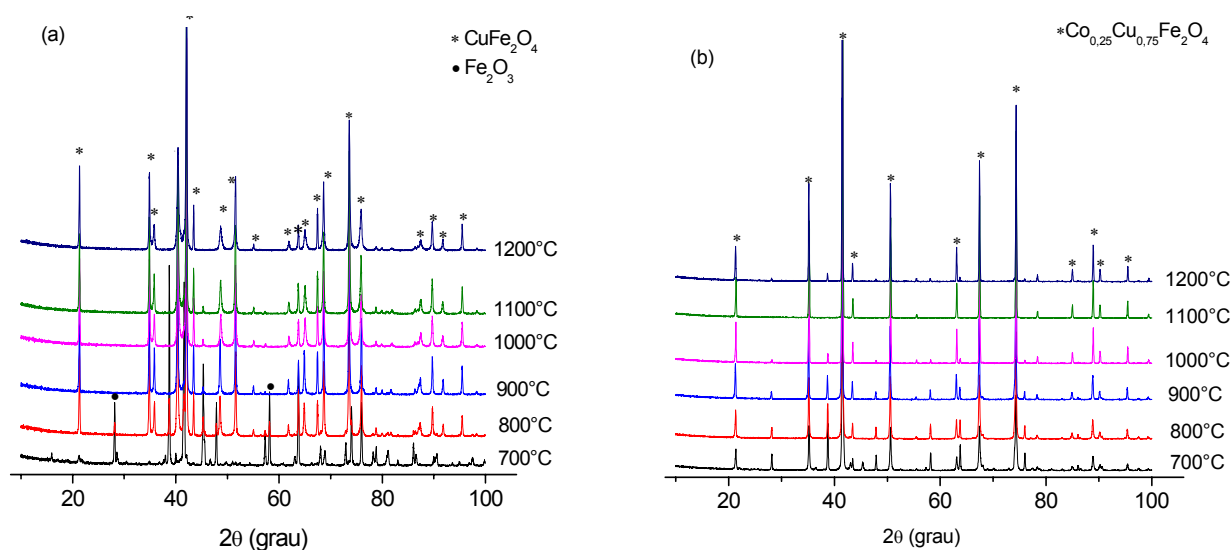
Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão mostrados os resultados ao longo deste trabalho, com ênfase na caracterização espectroscópicas das ferritas de cobre e cobalto e de suas substituições isomórficas.

4.1 Difração de raios-X

O estudo estrutural dos materiais sintetizados foi iniciado pela indexação dos perfis cristalográficos das amostras, segundo padrões. A priori, todos os resultados sugeriram a formação de estruturas monofásicas de espinélios, como indicados pelos padrões JCPDS 00-034-0425 (CuFe_2O_4 - tetragonal) e JCPDS 00-022-1086 (CoFe_2O_4 - cúbico), a exceção das amostras CuFe_2O_4 sintetizadas a 700 e 800 °C, que na verdade correspondem, respectivamente, a estrutura hematita romboédrica (JCPDS 00-013-0534) e uma mistura binária hematita/ CuFe_2O_4 (Fig. 14 a – e). Nestes dois sistemas, a presença do contaminante resulta provavelmente de insuficiência energética e/ou do baixo teor de oxigênio durante o processo de estruturação da rede cristalina. Tal comportamento também foi observado por Sun e colaboradores (2007) em amostras de CuFe_2O_4 , tratadas a 600 ou 700 °C, na qual ocorreu a formação de óxido de ferro (III). Resultado similar foi também reportado por Mathew e colaboradores (2004).



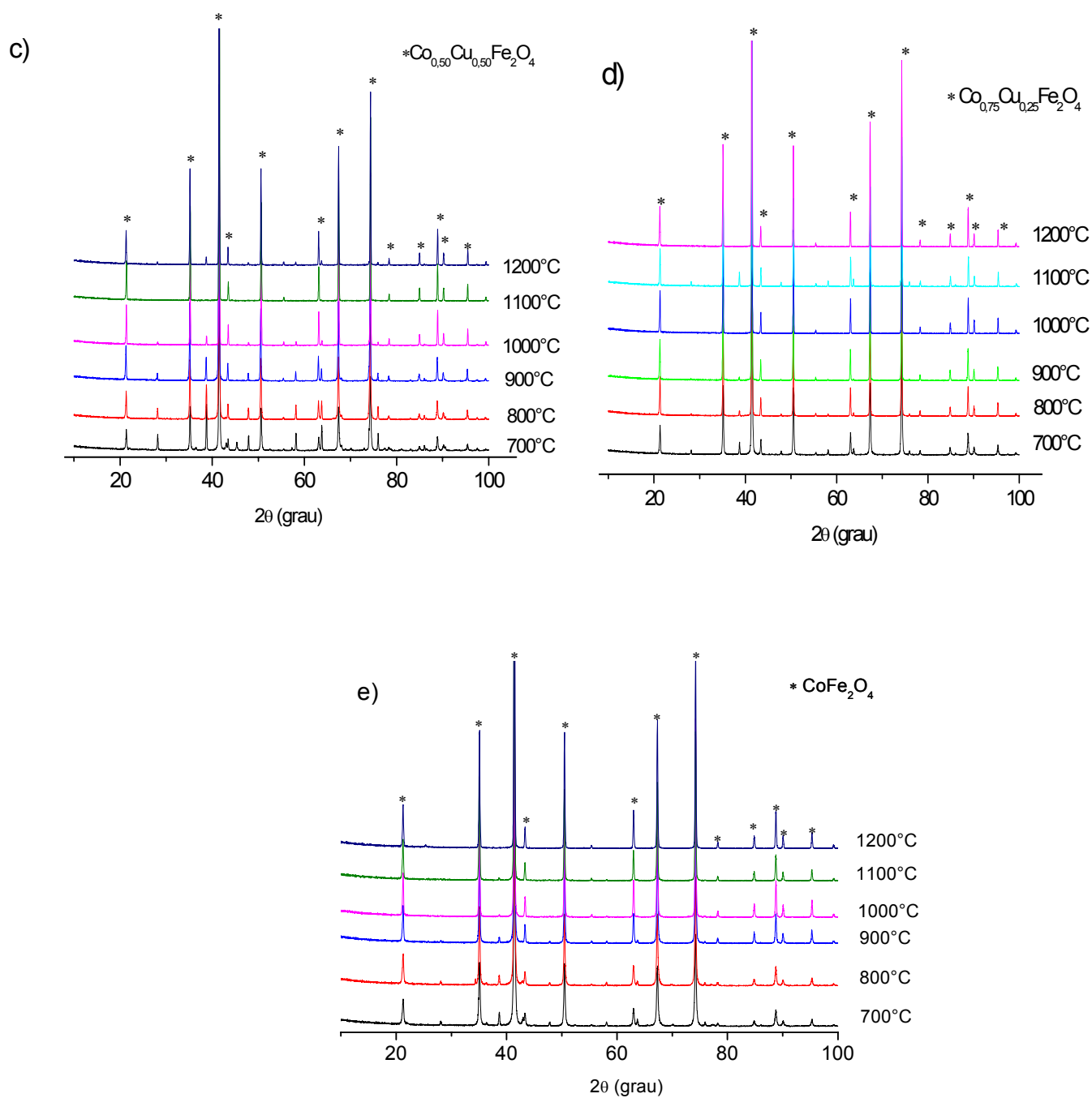


Figura 14- Difrátogramas de raios-X das amostras (a) CuFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (e) CoFe_2O_4 , tratadas entre 700 – 1200 °C.

Nas ferrita CuFe_2O_4 (900 – 1200 °C), os picos difratográficos indicam um ordenamento simétrico tetragonal, referente ao grupo espacial $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}), na qual o pico de difração mais intenso equivale ao plano cristalográfico (211). Tais resultados estão em consonância com Rai e colaboradores (2011), em estudos com $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,3 - 0,7$). Por outro lado, as amostras CoFe_2O_4 (700 - 1200 °C), demonstraram um arranjo cúbico alusivo ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (O_h^7), cujo plano cristalográfico preferencial é indexado como sendo (311), conforme indicado por Wu e pesquisadores (2011), Zhao e colaboradores (2007) e Gaikwad e colaboradores (2011).

No caso das ferritas substituídas ($\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$) é possível observar que a inclusão dos íons Co^{2+} induzem a formação de arranjos estruturais cúbicos, provavelmente devido a distorção na rede com inserção do íons Co^{2+} promoverá nos sistemas a busca da estabilização, de forma que a cristalização preferencial da simetria cúbica. Ademais, de acordo com Mathew e colaboradores (2004), a presença da difração (311) é um indicativo da formação espinélio cúbico, com mostrado em seus estudos de preparação de $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ via método de coprecipitação; ainda que, neste trabalho, também tenham sido detectadas fases secundárias ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CuO).

Na Figura 15 a é mostrada a largura a meia altura (FWHM) calculada em função da temperatura ternária de calcinação, para todas as amostras sintetizadas. De acordo com o valor de FWHM, o aumento da temperatura de calcinação ternária resulta numa melhor organização estrutural a longo alcance, mesmo quando da inclusão dos íons Co^{2+} ; ainda que seja detectada uma leve variação nos seus valores provavelmente devido à concorrência espacial, nos sítios tetraédricos ou octaédricos, dos cátions divalentes constituintes.

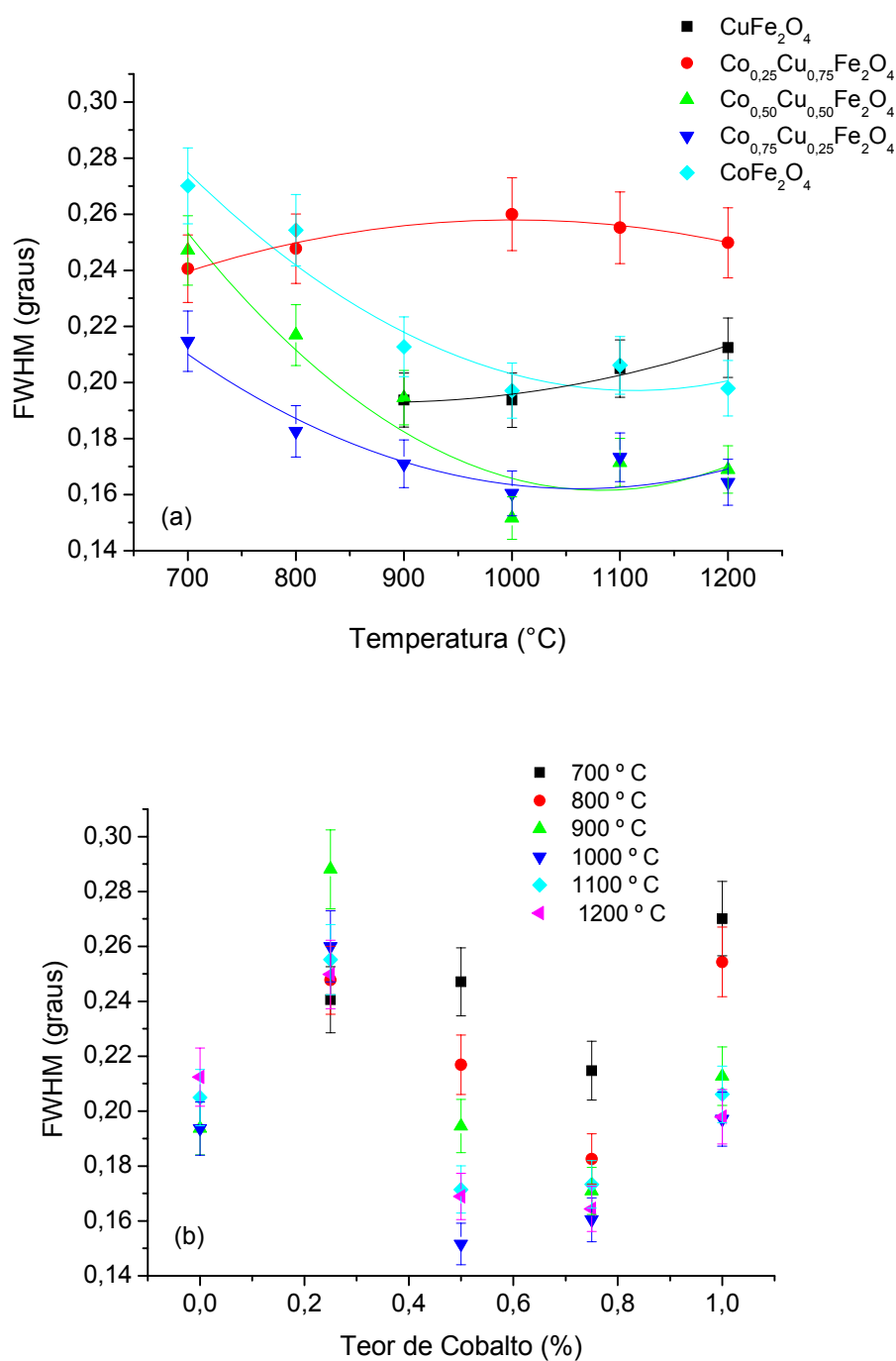
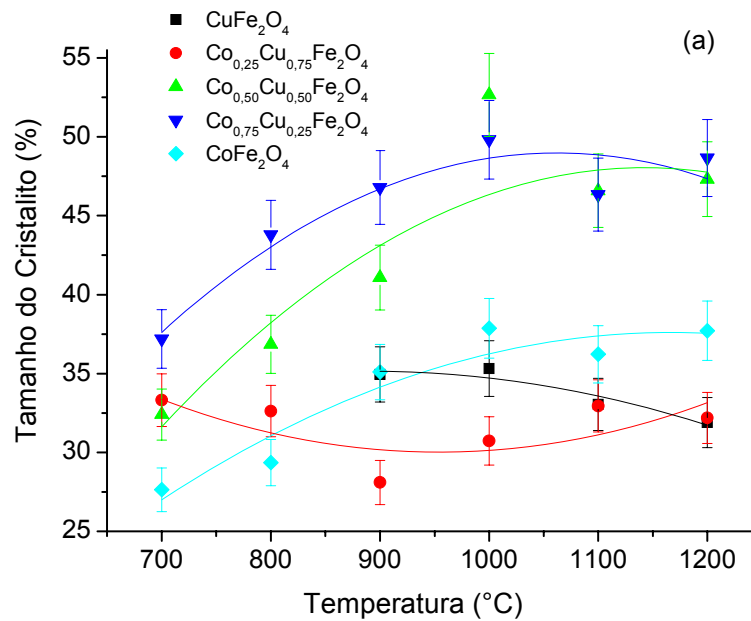


Figura 15 - Evolução do FWHM em função da temperatura de calcinação ternária (a) e do teor de cobalto (b).

De acordo com a Figura 15 b, a inserção dos íons Co^{2+} na estrutura CuFe_2O_4 , inicialmente tetragonal, gera a desorganização da célula unitária uma vez que está começa a assumir um arranjo cúbico. Desta forma, observa-se um aumento significativo do FWHM, mesmo em baixas quantidades do substituinte, na qual

decai, posteriormente, com o aumento da simetria ao longo alcance no estado cúbico final (CoFe_2O_4).

Como esperado, o tamanho médio dos cristalitos aumentam com a temperatura de calcinação ternária (Fig. 16 a), uma vez que é fornecida uma maior quantidade de energia ao sistema, e conseqüentemente, um aumento da mobilidade (difusão) dos íons dentro da rede cristalina. Por outro lado,



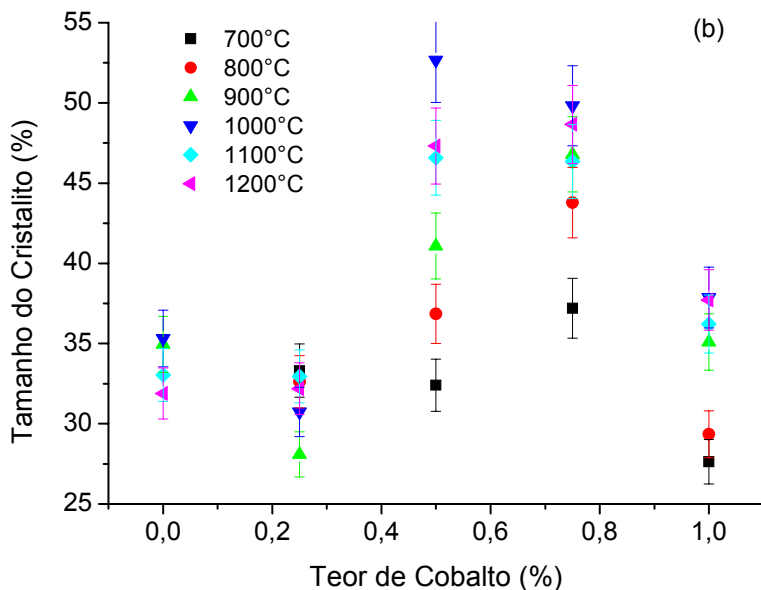


Figura 16 - Evolução do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação ternária (a) e do teor de cobalto (b).

Neste trabalho o tamanho médio dos cristalitos de CuFe_2O_4 oscilaram entre 27 – 35 nm, sendo tais valores inferiores aos propostos por Sun e colaboradores (2007), 75 - 110 nm. Esta discrepância é explicada pela diferença nos métodos de síntese utilizados nestes dois trabalhos. Já no caso da estrutura CoFe_2O_4 , os valores de tamanho de cristalito (28 – 37 nm) encontram-se dentro daqueles propostos na literatura, 10-20 nm (VALDÉS-SOLÍS *et al.*, 2007) e 60 - 80 nm (GAIKWAD *et al.*, 2011). Vale pontuar que o crescimento do tamanho do cristalito pode ser relacionado com uma adequada eliminação do material carbonáceo, durante a calcinação ternária, e pelo controle da atmosfera de oxigênio (Sistema de Venturi).

A variação do grau de microdeformação - imperfeições na superfície das partículas –em função do tratamento térmico e do grau de substituição isomórfica de íons Cu^{2+} por Co^{2+} é mostrado na Figura 17.

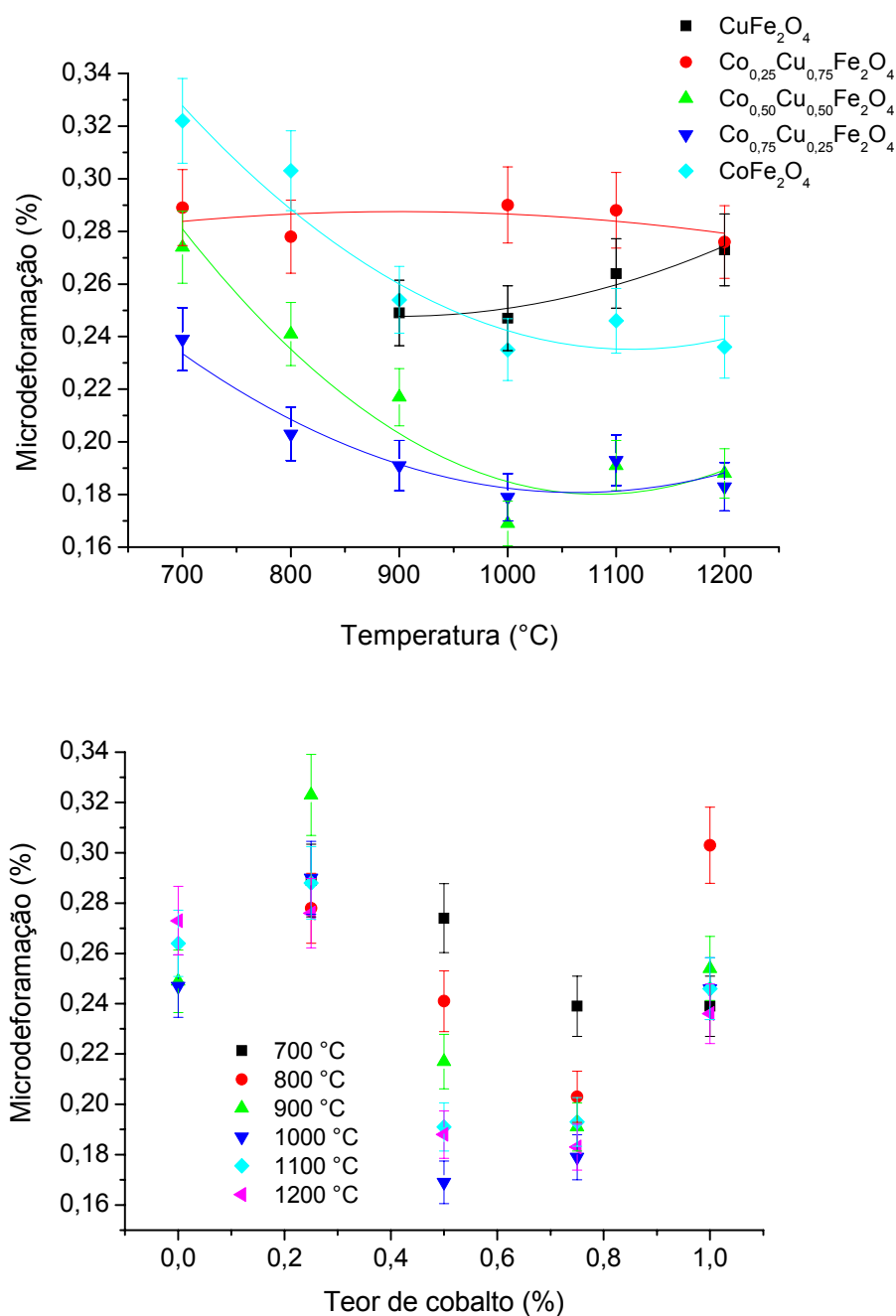


Figura 17 - Evolução da microdeformação cristalina em função da temperatura de calcinação ternária (a) e teor de cobalto (b).

Os valores de microdeformações de rede variaram entre 0,17 e 0,32%, diminuindo, na maioria dos casos, com a temperatura a qual os sólidos são submetidos. Tal fato pode estar relacionado com uma redução na distorção da rede cristalina e, consequência, maior ordenamento dos cristalitos gerados. Todavia, a inserção do íon Co^{2+} promove, como já observado no FWHM (Fig. 15), um

desordenamento inicial da rede cristalina, provavelmente devido a mudanças na célula unitária. Esse comportamento está de acordo com a eliminação dos defeitos superficiais, devido ao transporte de massa durante a formação dos núcleos cristalinos.

Nas Figuras 18 (a – b) são mostradas a evolução da cristalinidade relativa das ferritas em função da evolução térmica e do teor de Co^{2+} .

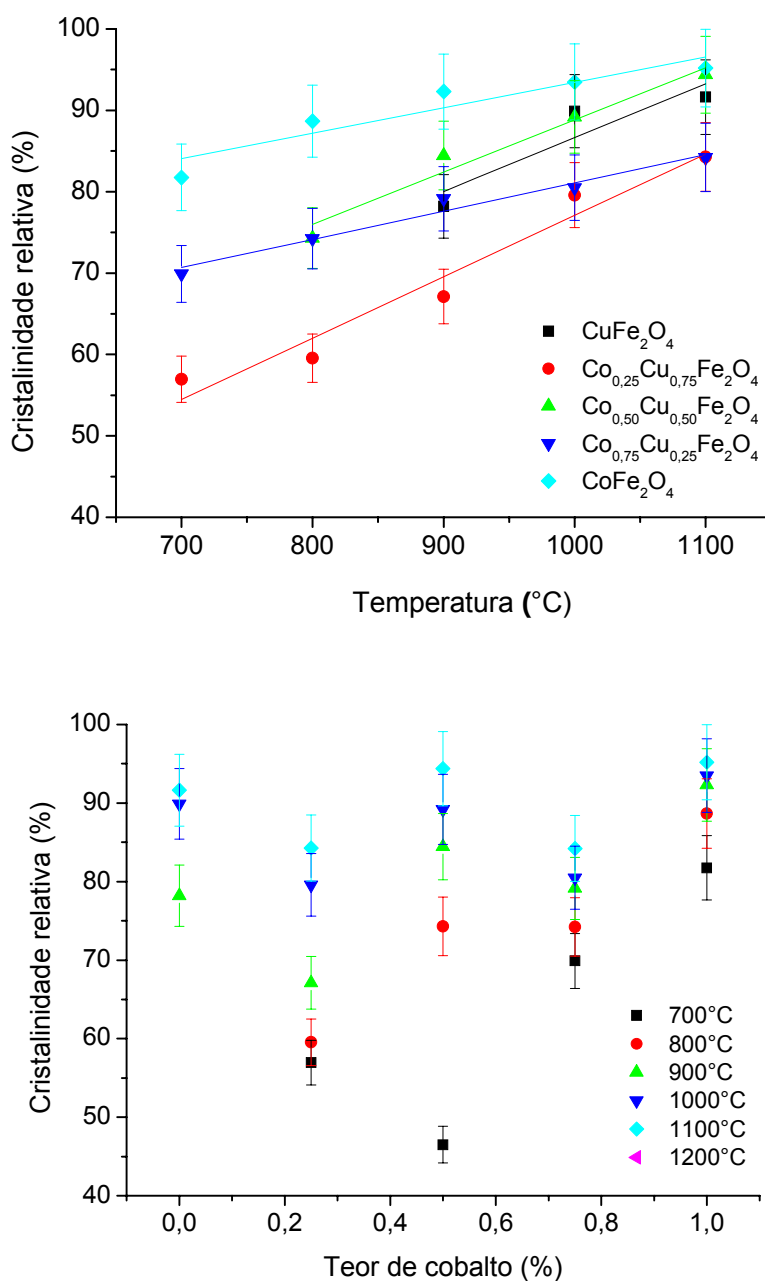


Figura 18 - Evolução da cristalinidade relativa em função da temperatura de calcinação ternária (a) e teor de cobalto (b).

Assumindo, de modo simplificado, que tal parâmetro está diretamente relacionado com o ordenamento atômico a longo alcance, pode-se inferir que a estruturação dos espinélios somente ocorre quando do fornecimento efetivo de energia. Ademais, a quantidade requerida é inversamente proporcional ao teor de cobalto presente na estrutura. Tal fato pode ser a priori, atribuída aos raios e caracteres iônicos dos metais envolvidos.

4.2 Espectroscopia Raman e Teoria de Grupo

Como a ferrita CuFe_2O_4 assume um arranjo CCC ($I4_1/amd - D_{4h}^{19}$), esta mantém quatro moléculas por célula unidade ($Z = 4$) e ocupação atômicas 8d (C_{2h}) [Fe/Cu], 4a (D_{2d}) [Fe] e 16h (C_s) [O]. Por outro lado, a CoFe_2O_4 demonstram um arranjo CFC, pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m (O_h^7)$, com oito moléculas por célula unitária ($Z = 8$) e ocupações atômicas (sítios de Wyckoff) de Fe/Co, Fe e O iguais a 16d (D_{3d}), 8a (T_d) e 32e (C_{3v}), respectivamente.

Uma vez que as células unitárias cúbicas e tetraédricas contêm 42 e 28 átomos, respectivamente, e cada um delas são baseadas em agrupamentos de 14 células primitivas, são geradas 42 graus de liberdade e conseqüentemente 42 fônons para ambas as células primitivas.

Empregando a Análise de Fator de Grupo, foi determinada a distribuição dos modos vibracionais da zona central em termos das representações irredutíveis dos grupos pontuais D_{4h} e O_h (Tabela 3). Por ela, em ambos os casos, pode ser observado que a razão (Fe/A) não é capaz de gerar fônons ativos no Raman. Portanto, qualquer fônons observado no Raman pode ser relacionada com vibrações $(\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-})^A$; aspecto não válido no espectro de infravermelho.

Tabela 3 - Distribuições de modos vibracionais de zona central para os espinélios CuFe₂O₄ (tetragonal) e CoFe₂O₄ (cúbicos).

Átomo	Sítios	Simetria	Representações irreduzíveis
<i>Tetragonal (D_{4h})</i>			
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
$\Gamma_{\text{Total}} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + A_{2g} + 5A_{2u} + 3B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + 4B_{2u} + 4E_g + 7E_u;$ $\Gamma_{\text{AC}} = A_{2u} + E_u;$ $\Gamma_{\text{Infravermelho}} = 4A_{2u} + 6E_u;$ $\Gamma_{\text{Raman}} = 2A_{1g} + 3B_{1g} + B_{2g} + 4E_g;$ $\Gamma_{\text{S}} = 2A_{1u} + A_{2g} + 2B_{1u} + 4B_{2u};$			
<i>Cúbico (O_h)</i>			
Fe/Co	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}
$\Gamma_{\text{Total}} = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u + F_{1g} + 5F_{1u} + 3F_{2g} + 2F_{2u};$ $\Gamma_{\text{AC}} = F_{1u};$ $\Gamma_{\text{Infravermelho}} = 4F_{1u};$ $\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + 3F_{2g};$ $\Gamma_{\text{S}} = 2A_{2u} + 2E_u + F_{1g} + 2F_{2u}$			

Mediante a descrição Quasi-molecular foram também estimados os prováveis modos vibracionais normais para as CuFe₂O₄ e CoFe₂O₄. Para tanto foram empregados os modos normais dos tetraedros FeO₄ e dos grupos sub latante Fe/A e (FeO₄)⁵⁻(VERBLE, 1974). Tabelas 4 e 5, resumem os conjuntos dos modos vibracionais FeO₄ obtidos pelos diagramas de correlação.

Tabela 4 - Diagrama de correlação de fônons para estruturas AFe_2O_4 tetragonais (D_{4h}^{19}).

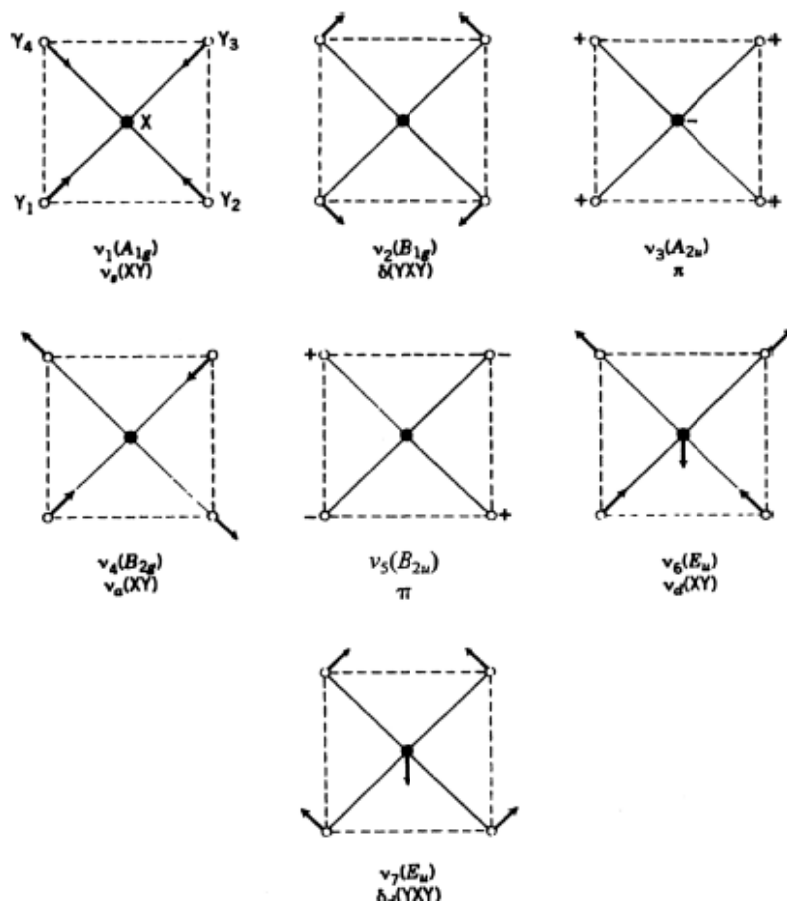
Íon livre/ simetria	Simetria do sítio	Simetria da célula unitária
Fe/Cu/-	C_{2h}	D_{4h}
	$2\text{B}_u(\text{T}_x, \text{T}_y)$	$2\text{A}_{1g}(\nu_1, \nu_2)$
	$\text{A}_u(\text{T}_z)$	$2\text{A}_{1u}(\text{T}, \nu_2)$
FeO_4/T_d	D_{2d}	$\text{A}_{2g}(\text{L})$
$\text{A}_1(\nu_1)$	A_1	$5\text{A}_{2u}(2\text{T}, \nu_3, \nu_4, \text{ac})$
$\text{E}(\nu_2)$	A_2	$3\text{B}_{1u}(\text{T}, \nu_3, \nu_4)$
$\text{F}_1(\text{R})$	B_1	$2\text{B}_{1u}(\text{T}, \text{L})$
$3\text{F}_2(\text{T}, \nu_3, \nu_4)$	B_2	$\text{B}_{2g}(\nu_2)$
	E	$4\text{B}_{2u}(2\text{T}, \nu_1, \nu_2)$
		$4\text{E}_g(\text{T}, \text{L}, \nu_3, \nu_4)$
		$7\text{E}_u(3\text{T}, \text{L}, \nu_3, \nu_4, \text{ac})$

Tabela 5 - Diagrama de correlação de fônons para estruturas AFe_2O_4 cúbicas (O_h^7).

Íon livre/ simetria	Simetria do sítio	Simetria da célula unitária
Fe/Co/-	C_{2h}	O_h
	$\text{A}_{2u}(\text{T}_z)$	$\text{A}_{1g}(\nu_1)$
	$\text{E}_u(\text{T}_x, \text{T}_y)$	$2\text{A}_{2u}(\text{T}, \nu_1)$
FeO_4/T_d	T_d	$\text{E}_g(\nu_2)$
$\text{A}_1(\nu_1)$	A_1	$2\text{E}_u(\text{T}, \nu_2)$
$\text{E}(\nu_2)$	E	$\text{F}_{1g}(\text{L})$
$\text{F}_1(\text{R})$	F_1	$5\text{F}_{1u}(2\text{T}, \nu_3, \nu_4, \text{ac})$
$3\text{F}_2(\text{T}, \nu_3, \nu_4)$	F_2	$3\text{F}_{2g}(\text{T}, \nu_3, \nu_4)$
		$2\text{F}_{2u}(\text{T}, \text{L})$

De acordo com a simetria FeO_4 , os modos $\nu_1(\text{A}_1)$ e $\nu_3(\text{F}_2)$ podem ser atribuídos a estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos Fe-O, respectivamente.; todavia, os modos $\nu_2(\text{E})$ e $\nu_4(\text{F}_2)$ resultam de deformações angulares simétricas e assimétricas dos mesmos grupos funcionais. Por outro lado, o modo vibracional $\text{T}(\text{F}_2)$ é atribuído ao movimento translacional do tetraedro FeO_4 .

Na figura 19 a e b são ilustrados os modos de deformação para estruturas AFe_2O_4 D_{4h} e O_h .⁷



(a)

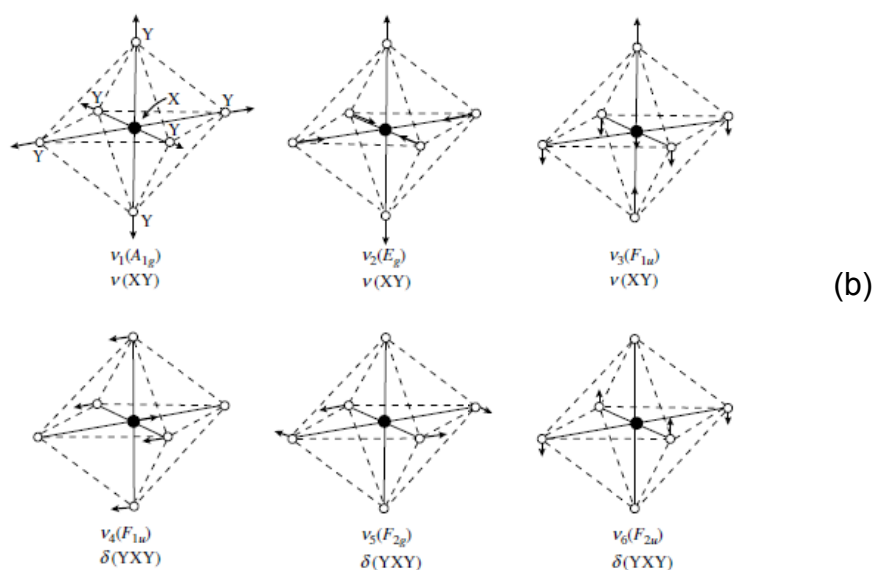


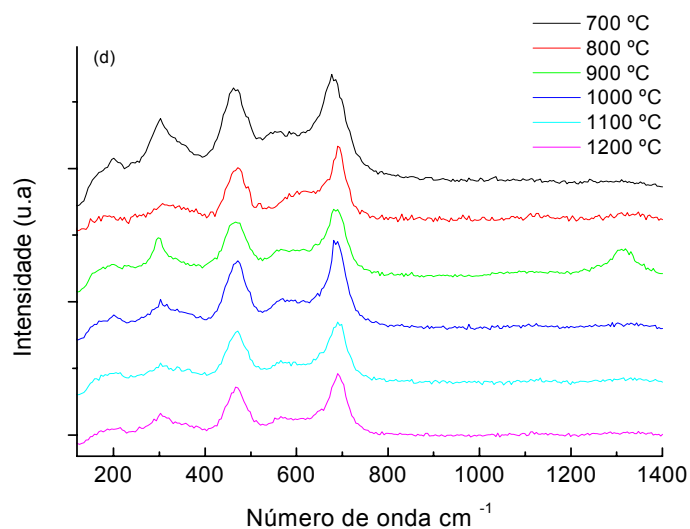
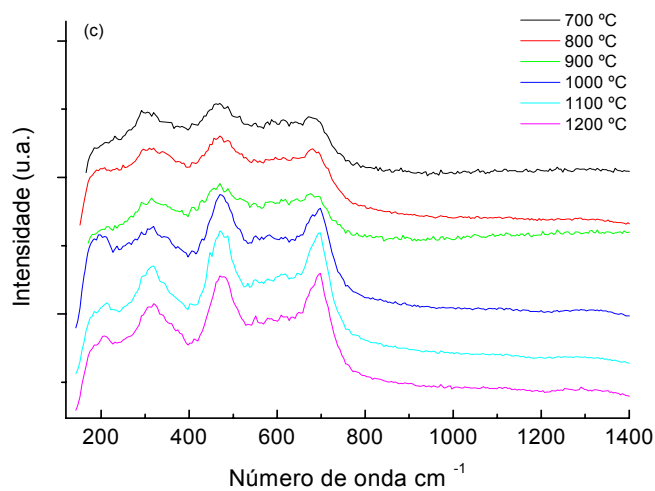
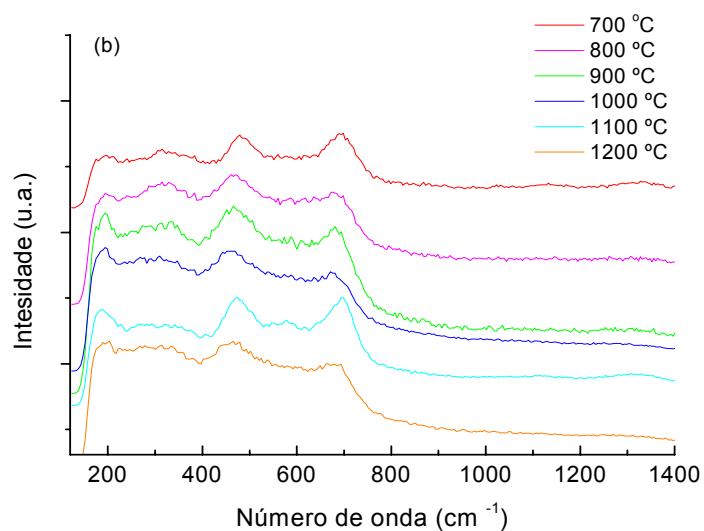
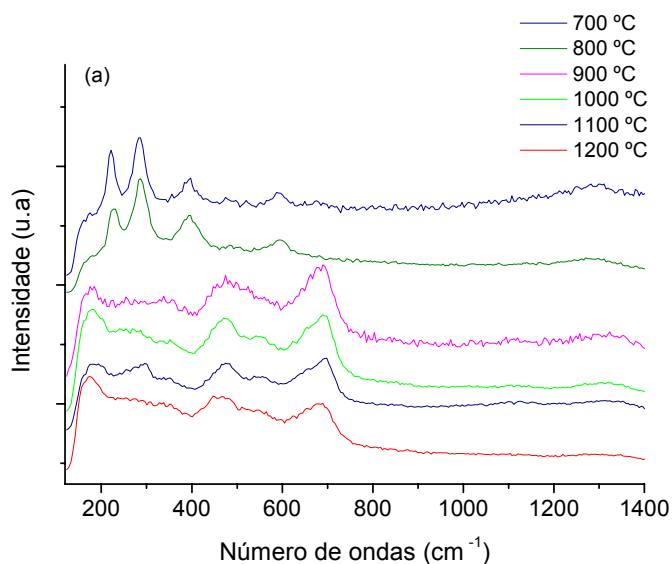
Figura 19 - Modos vibracionais normais de moléculas (a) XY_4 e (b) XY_6 (NAKAMOTO, 2009).

Na Tabela 6 são mostrados os modos vibracionais ativos no Raman e infravermelho próximo das ferritas $CuFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$, a despeito dos seus respectivos modos silenciosos e acústicos.

Tabela 6 - Modos vibracionais Quasi-moleculares para as ferritas $CoFe_2O_4$ (cúbicas) e $CuFe_2O_4$ (tetragonal).

Ferrita	Representação irredutível	Atribuições
$CuFe_2O_4$		
$CoFe_2O_4$		

Por outro lado, nas Figuras 20 (a – e), são ilustrados os espectros vibracionais Raman ferritas de cobre e cobalto, em função da evolução da temperatura de calcinação ternária.



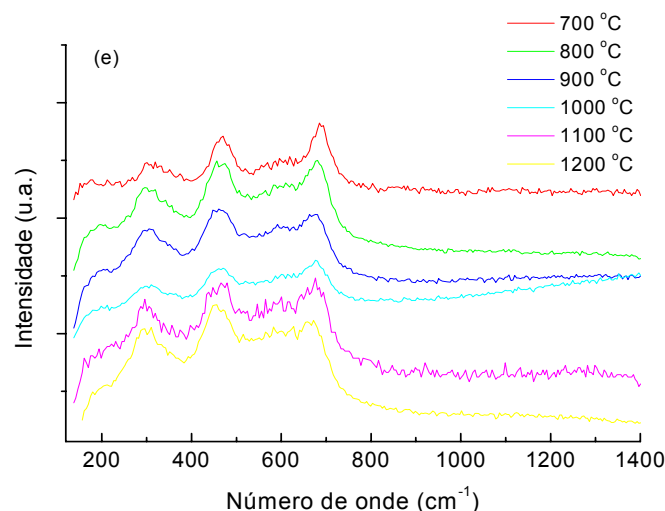


Figura 20 - Espectro de Raman para (a) CuFe₂O₄, (b) Co_{0,25}Cu_{0,75}Fe₂O₄, (c) Co_{0,5}Cu_{0,5}Fe₂O₄, (d) Cu_{0,75}Co_{0,25}Fe₂O₄ e (e) CoFe₂O₄, tratadas entre 700 – 1200 °C.

De modo geral, os espectros Raman das amostras CuFe₂O₄ exibem modos vibracionais em torno de 166 (F_{2g}), 456 (F_{2g}), 519 (F_{2g}), 217 (E_g), e 686 (A_{1g}) cm⁻¹, sendo estes congruentes aqueles predito pela Teoria do Grupo (Tabelas 4 e 6) e com os trabalhos de Zambrano(2011) e Nakagomi (2009). Ademais, estão de acordo com os padrões estruturais indicados pelos ensaios de DRX (Fig. 10a).

De acordo com Valdés-Solís e colaboradores (2007), a presença de modos vibracionais em aproximadamente 215 cm⁻¹, estaria ligada a presença de estrutura hematita α-Fe₂O₄, como fase secundária das ferritas de cobre e cobalto. Neste trabalho, tais atribuições foram observadas em torno de 221 e 226 cm⁻¹, respectivamente, nas amostras CuFe₂O₄ sintetizadas em 700 e 800 °C (Fig. 15 a). Tal resultado confirma, por tanto, os argumentos propostos pelo estudo de DRX.

No caso das estruturas de cobalto foram observados modos vibracionais F_{2g} em torno 195, 457 [ligação (Fe³⁺-O²⁻)^B] e 587 cm⁻¹, ao passo que os modos A_{1g} e E_g, ambos alusivas as ligações (Fe³⁺-O²⁻)^A, são detectados em 298 e 671 cm⁻¹ (Tabela 7, anexo 1), respectivamente. Tais resultados estão em consonância com o trabalho de Zhang *et al.* (2010), Quet *et al.* (2007) e KASAPOGLU *et al.* (2007).

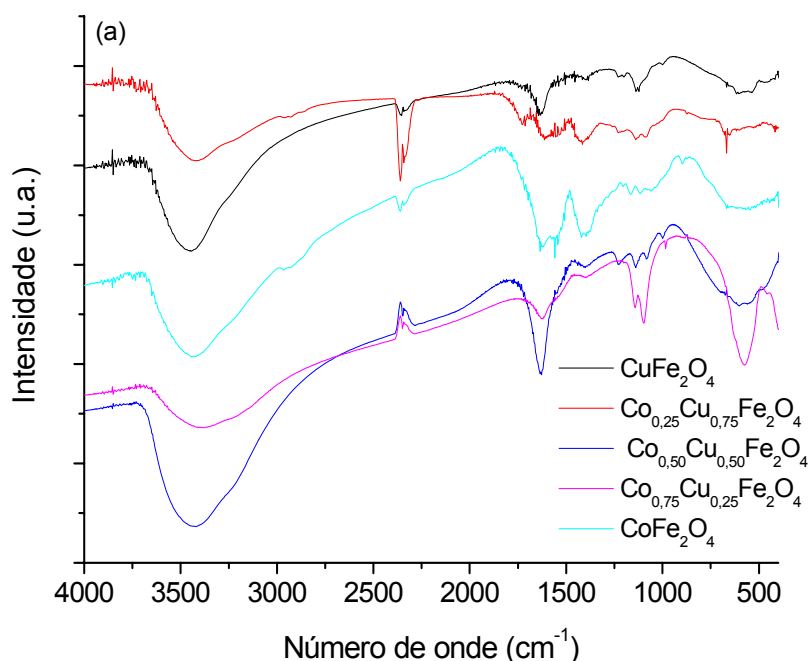
De acordo Nakagomi (2009), a elevação de frequência para modo A_{1g}, em função da temperatura do sistema, pode ser explicada pelas regras de seleção do fônon no centro da Zona de Brillouin, pois o espalhamento Raman no visível só

pode ser usado para estudar as vibrações de rede próximas. Tal comportamento também foi observado por Santos (2008), ao investigar o efeito da variação do processo de síntese sobre as propriedades estruturais de nanopartículas de CoFe_2O_4 .

No caso das estruturas substituídas, foram detectados perfis espectroscópicos intermediários as CuFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , nas quais são detectados aproximadamente em 200 (F_{2g}), 470 (F_{2g}), 580 (F_{2g}), 320 (E_g) e 700 $^{-1}$ (A_{1g}) cm^{-1} , como nas amostras tratadas a 1200°C.

4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho dos pós-precursores, obtidos durante o tratamento térmico estão representados, respectivamente, nas Figuras 21 (a - c).



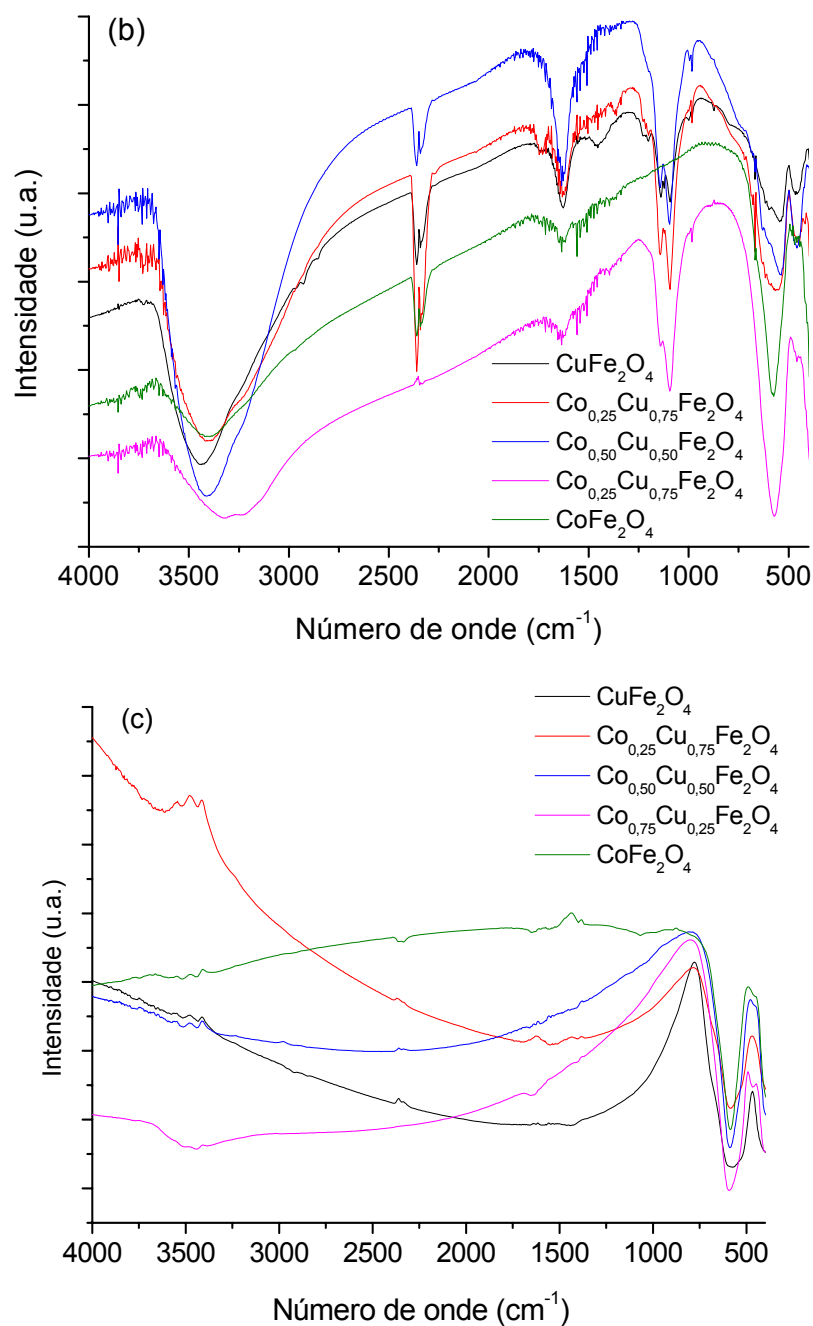


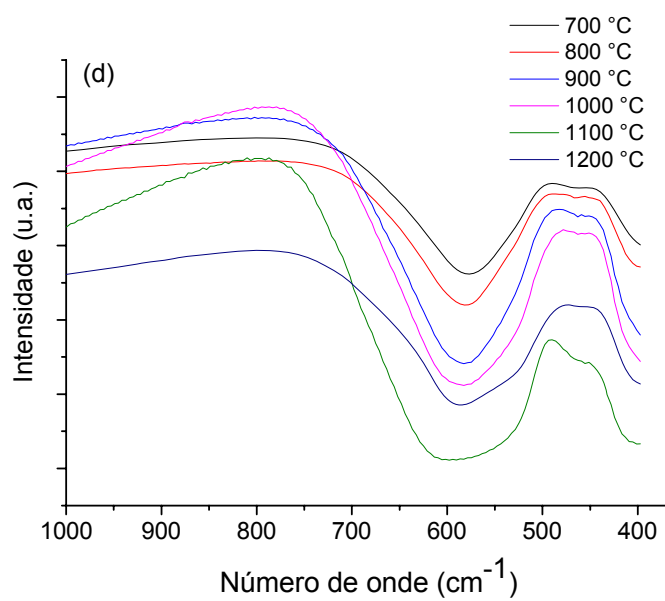
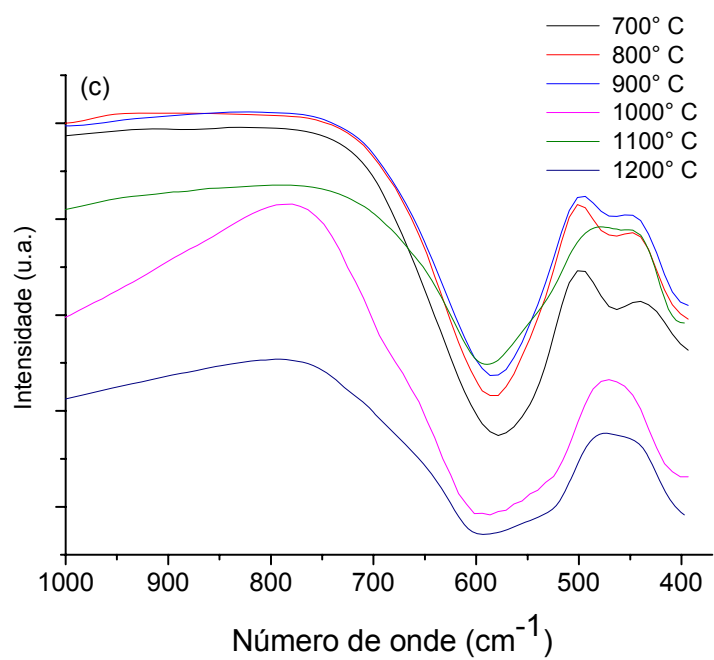
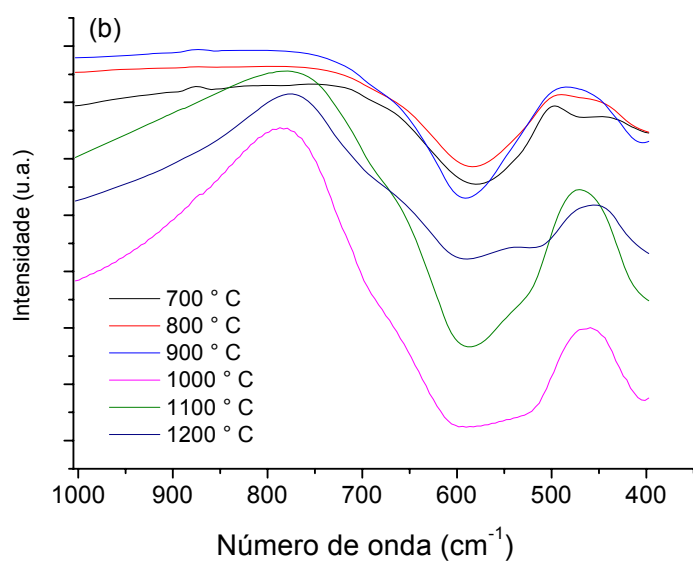
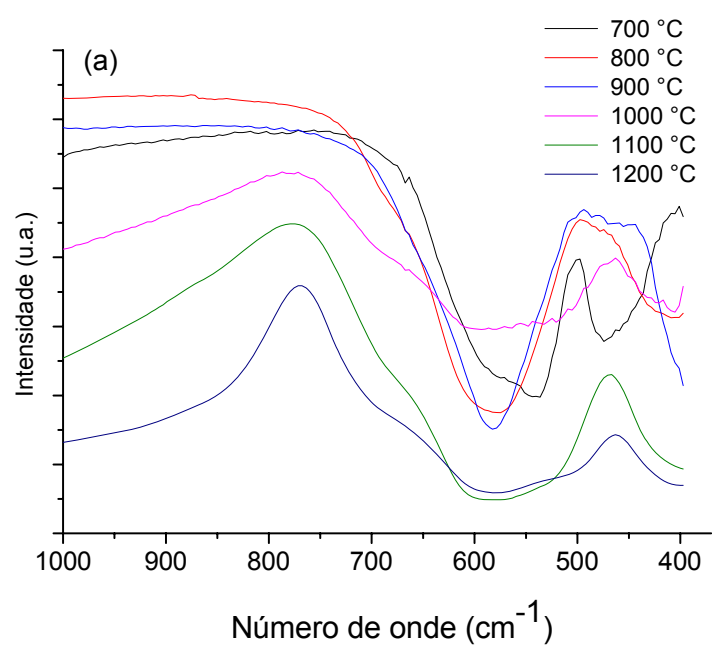
Figura 21- Espectros FTIR dos pós-precursores ao longo da calcinação (a) primária (300°C/2h), (b) secundária (1200°C/12h, ar atmosférico) e (c) terciária (1200 °C/4h, Sistema Venturi).

Como esperado, em todas as amostras foram observadas altas quantidades de matéria orgânica, indicando um baixo grau de decomposição do gel polimérico na temperatura de 300 °C (Fig. 21a), e um modo em torno de 1750 cm⁻¹ provineite

de CO_2 do ar. Entretanto, é possível observar uma leve estruturação dos óxidos de ferro após a calcinação secundária (Fig. 21'b), como sugerido pelo aumento de intensidade nas bandas de absorção na região de baixo número de onda ($\approx 570\text{cm}^{-1}$) e pela retração da banda de estiramento assimétrico $\nu_{\text{assim}}(\text{C=O})$, em torno de 1650cm^{-1} (NAKAMOTO, 2009). Vale ressaltar, que o modo de intensidade na região de baixo número de onda, em torno de 570cm^{-1} são alusivos a parte inorgânica do sistema, ou seja, das estruturas ferríticas. Na figura 17c observa-se que, após a calcinação terciária, ocorre a supressão dos modos vibracionais alusivos a quelatos polimérico inicial sendo, portanto, um indicativo da ausência de carbonatos, ou outros produtos carbonáceos nas ferritas sintetizadas.

Por outro lado, a redução nas intensidades das bandas do estiramento simétrico $\nu(\text{OH})$ ($\approx 3450\text{cm}^{-1}$) e da deformação angular $\delta(\text{H-O-H})$, em torno de 1600cm^{-1} , sugerem um decréscimo no grau de hidratação das superfícies inorgânicas formadas (NAKAMOTO, 2009; DEY, 2003). Tal fato é corroborado pela redução de intensidade da banda de absorção do complexo hidroxila-metal (M-OH) em torno de 1050cm^{-1} (PREDOANA *et al.*, 2007). Ademais, pode-se ainda constatar que a adição de cátions cobalto, nas ferritas de cobre, facilita a remoção da matéria orgânica precursora, sendo tal comportamento atribuído à menor tendência do cobalto em formar carbonatos.

Nas Figuras 22 (a – e) são mostrados os espectros de infravermelho das ferritas de cobre, de cobalto e de suas substituições diversas, na região de alta energia, obtidas mediante evolução térmica realizada entre 700 e 1200°C , por 4h.



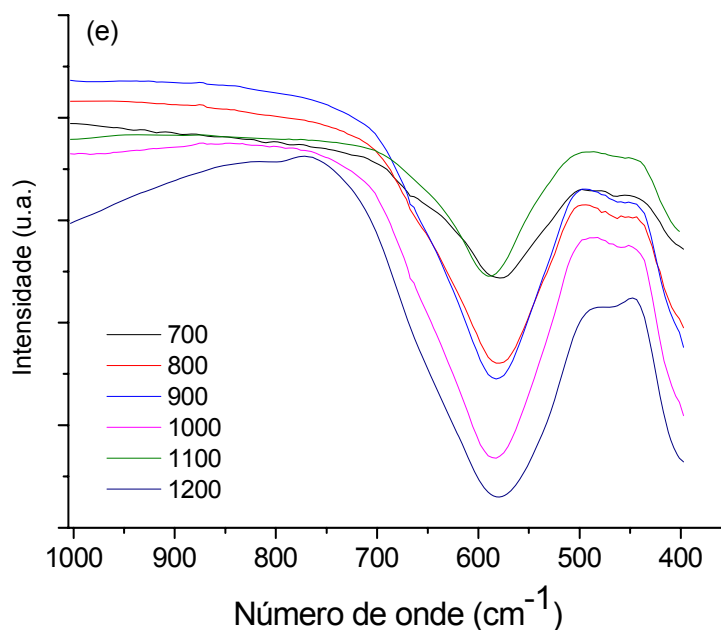


Figura 22 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras (a) CuFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (e) CoFe_2O_4 , tratadas entre 700 – 1200 °C.

Segundo Selvan e colaboradores (2003), os íons metálicos que ocupam os sítios tetraédricos nas ferritas de monstrem modos vibracionais em torno de 600cm^{-1} , ao passo que aqueles que ocupam os sítios octaédricos mostram bandas de absorção em aproximadamente 400 cm^{-1} . O mesmo foi proposto por DEY e colaboradores (2003), em estudos com materiais com estruturas espinélio. Tais atribuições estão em total consonância com os resultados de deconvoluções espectrais ora obtidos para as estruturas CuFe_2O_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 eCoFe_2O_4 . As Tabelas 13 – 15 (AnexoII) resumem as principais atribuições vibracionais das estruturas formadas.

De modo geral, observa-se que as CuFe_2O_4 , tratadas a 700 – 1200 °C, apresentam estiramentos vibracionais nas regiões de $531,79 - 559,45\text{ cm}^{-1}$ e $605,18 - 672,12\text{ cm}^{-1}$, alusivas aos modos vibracionais Fe-O e Cu-O nos sítios tetraédricos, respectivamente; ao passo que aqueles oriundos das vibrações Fe-O octaédricos, são detectados em aproximadamente $474,69 - 397,33\text{ cm}^{-1}$. Suas demais atribuições vibracionais estão indicadas na Tabela 12 do Anexo II. Tais resultados corroboram com os trabalhos apresentados por NaikeSalker (2012), Mazen (2000), Selvan (2003) que observaram tais transições em 570 cm^{-1} [$\nu(\text{Fe-O})$], $668,06\text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{Cu-O})$].

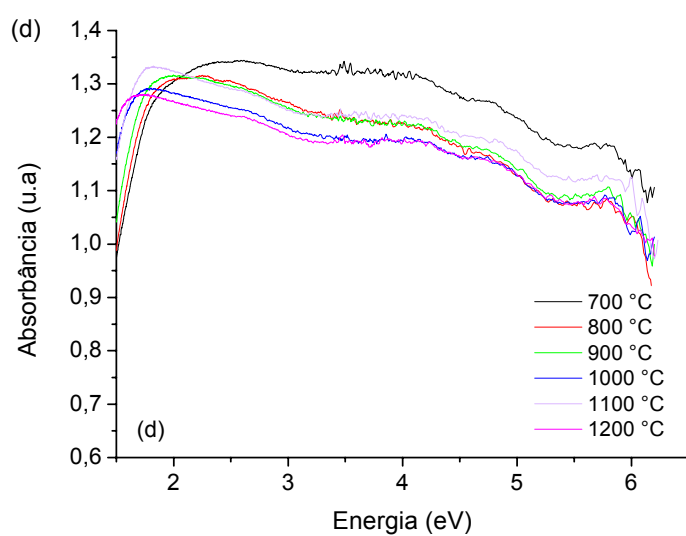
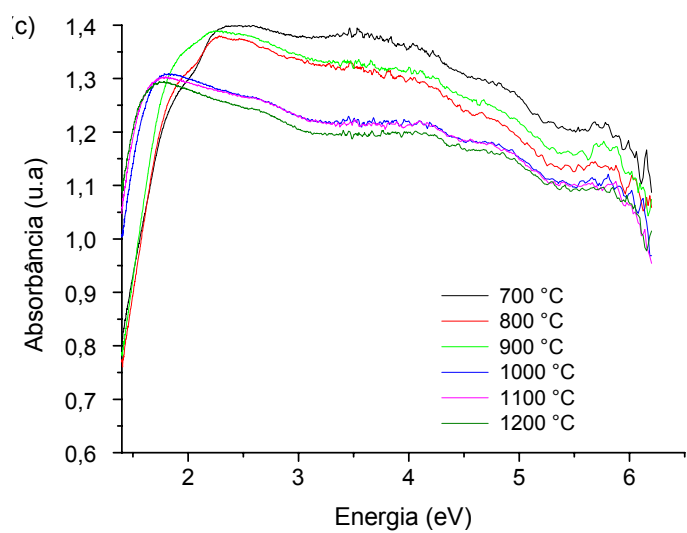
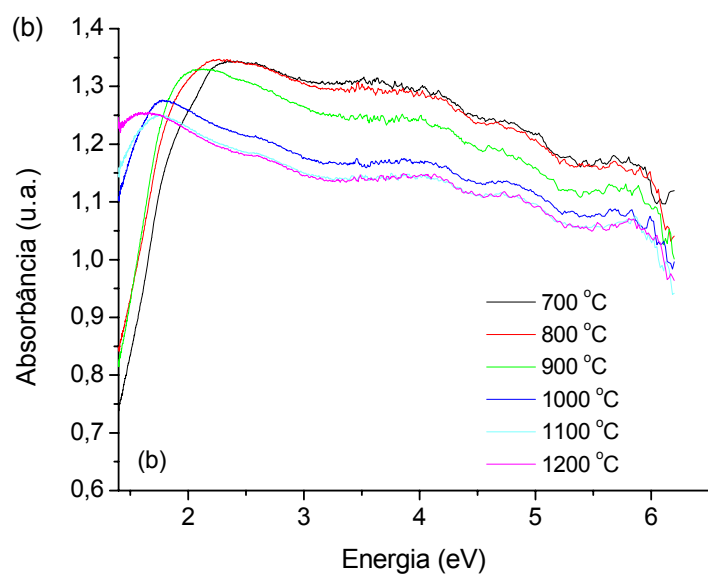
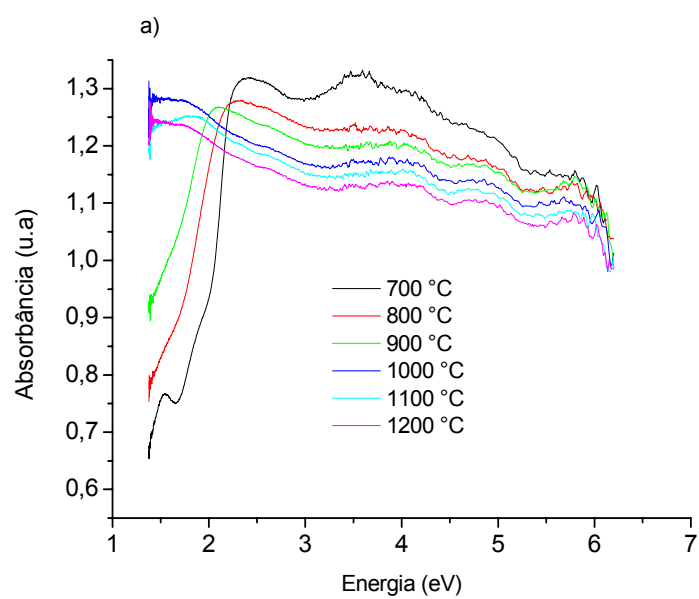
O)_A]] e 300 - 420,34 cm⁻¹ [ν (Fe-O)_B]. Vale lembrar que o menor valor de energia vibracional dos íons localizados nos sítios tetraédricos é relacionado ao maior caráter covalente e ao menor comprimento das ligações M-O nesses sítios (COSTA *et al*, 2011; KUMAR *et al.*, 2008).

No caso das estruturas CoFe₂O₄, as atribuições à ligação Fe-O são equivalentes aquelas demonstradas pelas ferritas de cobre; entretanto, na estrutura de cobalto foi observada uma forte absorção entre 581,70 - 578,51 cm⁻¹, alusiva ao estiramento Co-O, estando tal resultado em congruência com Jacinto (2007). O menor número de onda das espécies de cobalto, em relação às de cobre, pode ser atribuído ao seu maior raio iônico, e consequentemente, maior energia de vibração (POPMINTCHEV *et al.*, 2009; SINGHAL, 2011; ZHANG e WEN, 2012). De modo similar, as demais atribuições vibracionais das CoFe₂O₄, obtidas a 700 – 1200 °C, estão expostas na Tabela 16, do Anexo II.

As atribuições espectrais dos sólidos intermediários Co_{0,25}Cu_{0,75}Fe₂O₄, Co_{0,50}Cu_{0,50}Fe₂O₄, Co_{0,75}Cu_{0,25}Fe₂O₄, juntamente com suas respectivas atribuições vibracionais, estão discriminadas nas Tabelas 13 – 15 (AnexoII) Nestas nota-se que os modos vibracionais referente ao Fe-O, Cu-O e Co-O apresenta-se em coerência com resultados observados nas estruturas puras CuFe₂O₄ e CoFe₂O₄. Por fim, faz necessário pontuar que a técnica de espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada como ferramenta qualitativa das estruturas do tipo espinélio, em especial naquelas com cátions Cu²⁺ e Co²⁺.

4.4 Espectroscopia de absorbância na região do UV-Visível

Os espectros de absorbância nas regiões do ultravioleta e visível estão ilustrados nas Figuras 23 (a – e). De modo geral, foram observadas absorções em toda a região do espectro visível, como consequência de fortes transições eletrônicas *d-d*, dentre elas: 1,85 eV (vermelho), 2,60 eV (laranja), 3,00 eV (amarelo), 4,80 eV (azul) e 5,50 eV (violeta).



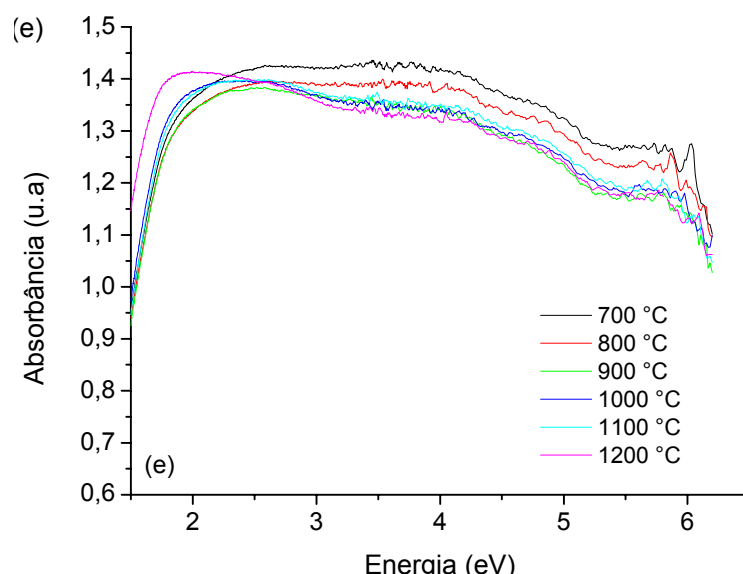


Figura 23 - Espectro de absorvância na região do UV – visível para as ferritas(a) CuFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Cu}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (e) CoFe_2O_4 , tratadas entre 700 – 1200 °C.

De acordo com a Figura 23a, a estruturação da CuFe_2O_4 é fortemente influenciada pela temperatura do sistema, pois em temperaturas inferiores a 900 °C, existiria transições eletrônicas ($\sim 1,86$ eV) provavelmente associadas as transições ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ da fase secundária hematita. Tal comportamento encontra-se em consonância com aquele observado na espectroscopia Raman (Fig. 21a) e com Andrade (2012). Além disso, é observado um modo de refletância entre 2,14 – 2,72 eV, alusiva a transição proibida ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$ (G) do cátion Fe^{3+} (d^5), em sítio octaédrico. Já a transição do cátion Cu^{2+} , em ambiente tetraédrico detectado entre 1,76 – 1,80 eV, estando tais valores em acordo com Gingasu e colaboradores (2008).

Com base na curvas de deconvolução matemática dos espectros UV-vis foram determinadas as possíveis regiões de transição eletrônicas metal-ligante (Anexo III).

As ferritas CoFe_2O_4 (Tabela 17).demonstram comportamento semelhante às CuF_2O_4 , naqual são observadas transições ao longo de todo espectro visível, em especial na região batocrômica. Todavia, nestas não foram detectadas transições

eletrônicas alusivas à fase hematita, como já observado nas demais técnicas de caracterização. Em tais sistemas, as transições $d-d$ permitidas por spin [$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$], dos cátions Co^{2+} em sítios tetraédricos, aparecem na forma de tripletos nas regiões de 1,94; 2,11 e 2,39 eV (15.600, 17.000 e 18.500 cm^{-1} , respectivamente). Tais transições eletrônicas também foram previsto por Eliziário (2011) e Jacinto (2007) em trabalhos com ferritas de metais de transição.

Por fim, podemos observar que, no caso das ferritas substituídas, as bandas de absorção diminuem de intensidade e tornam-se mais largas, fato este que conduz a uma coloração mais escura nas amostras. Ademais, a inserção do íon Co^{2+} promove um deslocamento para regiões de menor energia, prevalecendo à emissão em região próxima ao azul (Figuras 24 b-d).

Mediante estudo de deconvolução foram ainda determinados os valores de Gap ótico para cada uma das ferritas sintetizadas (Fig. 24). De modo geral, as energias de Gap para as estruturas de cobre são inferiores ($\approx 1,13 - 1,18$ eV) as dos materiais substituídos com cobalto ($\approx 1,22 - 1,21$ eV), provavelmente associadas às características eletrônicas intrínsecas dos seus cátions. O mesmo foi observado por Jacobe *et al.* (2011) e Bhukalet *et al.* (2011), em estudo com NiFe_2O_4 substituídas com cobalto e/ou cromo. Ademais, observa-se uma diminuição de sua intensidade em função da temperatura de calcinação ternária. Tal fato indica que a organização do sistema está diretamente ligada à temperatura empregada, uma vez que esta facilita a difusão dos cátions constituintes dentro da rede cristalina.

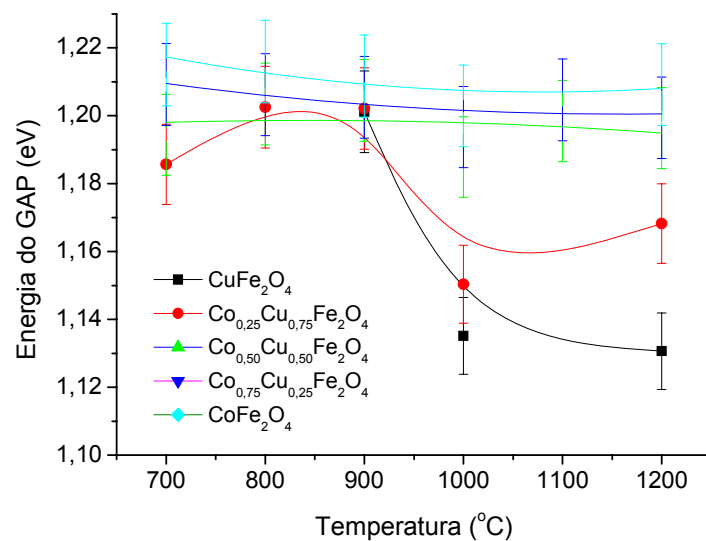


Figura 24 - Gap óptico de energia para as amostras de ferritas

Deve-se lembrar de que as energias do Gap ótico são influenciadas pela presença do modificador de rede, uma vez que este altera a organização na célula a curta e longo alcance. Também é necessário pontuar que o valor de Gap ótico para materiais contendo fases secundárias sofre forte influência das energias da estrutura contaminante, assim este deve ser tomado como valor quantitativo para as estruturas puras (XAVIER, 2006).

Capítulo 5

Conclusão

5 CONCLUSÕES

- O método do precursor permitiu a obtenção de ferritas a formação de estruturas espinélios monofásicas, CuFe_2O_4 (tetragonal - $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19})) e CoFe_2O_4 (cúbica - $Fd\bar{3}m$ (O_h^7)), a exceção das amostras CuFe_2O_4 sintetizadas nas temperaturas de 700 e 800 °C, podendo estas a fase hematita e/ou uma mistura binária hematita/ CuFe_2O_4 .
- Os valores de FWHM sugerem que a elevação da temperatura de calcinação ternária promove uma maior organização estrutural a longo alcance. Ademais, a inserção dos íons Co^{2+} na estrutura CuFe_2O_4 , inicialmente tetragonal, gera a desorganização da célula unitária uma vez que está começa a assumir um arranjo cúbico.
- O tamanho médio dos cristalitos aumenta com a temperatura de calcinação ternária como resultado de uma maior difusão dos íons constituintes na rede cristalina. Nestes sistemas, os tamanhos médios dos cristalitos variam entre 27 – 35 nm, 28 – 37 nm e 33,3 - 52,6 nm, respectivamente nas estruturas CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e ferritas de cobre substituídas.
- As microdeformações da rede cristalina variaram entre 0,17 e 0,32%, diminuindo, na maioria dos casos, com a evolução da temperatura de tratamento, devido um maior ordenamento dos cristalitos gerados.
- Com base na Teoria de Grupo, na Análise de Fator de Grupo e na Descrição Quasi-molecular foram estimados os modos vibracionais das estruturas espinélios CuFe_2O_4 (tetragonal) e CoFe_2O_4 (cúbicos), sendo estas aplicadas nos estudos de caracterização espectroscópicas.
- De modo geral, os espectros Raman das amostras CuFe_2O_4 exibem modos vibracionais próximos a 166 (F_{2g}), 456 (F_{2g}) , 519 (F_{2g}), 217 (E_g), e 686(A_{1g}) cm^{-1} , alusivos aos estiramento M-L. Já as fases CoFe_2O_4 evidenciaram modos

vibracionais equivalentes em 195, 457 e 587 cm^{-1} (F_{2g}); 298 cm^{-1} (A_{1g}) e 671 cm^{-1} (E_g). Tais estiramentos também foram evidenciados nas ferritas de cobre substituídas.

- Os espectros de infravermelho das CuFe_2O_4 apresentaram estiramentos vibracionais nas regiões de 531,79 - 559,45 cm^{-1} (Fe-O)^A, 605,18 - 672,12 cm^{-1} (Cu-O)^A e 474,69 - 397,33 cm^{-1} (Fe-O)^B. Por outro lado, nas estruturas CoFe_2O_4 foram observadas absorções entre 581,70 - 578,51 cm^{-1} , alusivas a estiramentos dos grupos (Co-O)^A. Novamente, os espectros FTIR das estruturas intermediárias foram equivalentes às estruturas CuFe_2O_4 e CoFe_2O_4 .
- Os espectros eletrônicos na região UV-vis das CuFe_2O_4 apresentaram transições características entre 2,14 – 2,72 eV [${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (G) (Fe^{3+})^B] e entre 1,76 – 1,80 eV [${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}$ (P) (Cu^{2+})^A]. Todavia, nas fases CoFe_2O_4 as transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P) (Co^{2+})^A foram detectadas entre 2,11 e 2,39 eV. No caso das fases intermediárias, a inclusão dos cátions Co^{2+} promove deslocamentos para regiões de menor energia.

Por fim, as energias do Gap ótico para as CuFe_2O_4 demonstraram-se inferiores às das fases CoFe_2O_4 e das fases substituídas.

•Capítulo 67

Trabalhos Futuros

6 TRABALHOS FUTUROS

- Determinar os parâmetros de rede e avaliar a influência da temperatura e dos modificadores de rede na simetria mediante Refinamento *Rietveld* dos perfis cristalográficos;
- Determinar a estequiometria das estruturas formadas por espectroscopia de absorção atômica.
- Aplicar os materiais obtidos em circuitos eletrônicos e na redução catalítica na remoção de NO_x e CO_x;
- Aperfeiçoar o processo de síntese para temperaturas inferiores a 700 °C.

Capítulo 7

Referências

7 REFERÊNCIAS

- AERT, S. V., *et al.*; Direct observation of ferrielectricity at ferroelastic domain boundaries in CaTiO_3 by electron microscopy. **Adv. Mater.** 24(4), 2012, 523 – 527.
- AHAMED, S. K. A., *et al.*; Magnetic property study of nickel cerium doped zinc ferrite nanoparticles. **International Journal of Computer Applications**.40 (4), 2012, 0975 – 888.
- AHMED, S. R., KOFINAS, P.; Controlled room temperature synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles through a block copolymer nanoreactor route. **Macromolecules**, 35, 2002, 3338-3341.
- AKHTER, S., *et al.*; Magnetic properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites with the variation of zinc concentration. **Journal of Modern Physics**.3, 2012, 398-403.
- ALBARICI, V.C., *et al.* .Influência do método de síntese na obtenção de pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. **Cerâmica**. 5(1),289-295, 2005
- ALBERS, A. P. F., *etal.*; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, 48 (305), 2002, 34-37.
- ALBUQUERQUE, I. F.; **Controle adaptativo robusto de nanoposicionadores piezoelétricos com dinâmica de fase não-mínima**. Dissertação. Departamento de engenharia de sistemas eletrônicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 12p, RJ, 2010.
- ALVARADO, A. A. M.; **Estudo e caracterização de filmes de a-SiC:H obtidos por PCVED visando a sua aplicação em MEMS e dispositivos ópticos**. Dissertação. Departamento de engenharia de sistemas eletrônicos - Escola Politécnica de São Paulo. Universidade de São Paulo, 43p, SP, 2008,
- ALVES, M. C., *et al.*; Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo LaNiO_3 . **Cerâmica**, 57(343), 2011, 305-309.
- ANTONIASSI, J. L.; **A difração de raios-X como método de Rietveld aplicada a bauxitas do porto de Trombetas, PA**. Dissertação, Departamento de engenharia

de minas e petróleo- Escola Politécnica de São Paulo. Universidade de São Paulo, 24p, SP, 2010,

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.

ARAÚJO, L. C. L. F.; **Síntese, Caracterização e Aplicação de LaSBA-15 como catalisador para Obtenção de Biodiesel de Soja via Rota Etílica.** Dissertação. Departamento de engenharia petróleo- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 32p, RN, 2011

ARELARO, A. D.; **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas.** Dissertação. Departamento de física - Instituto de Física. Universidade de São Paulo. SP, 2008.

ARZUZA, L. C. C.; **Análise, por meio da técnica forc, do efeito da histerese a alta frequência no fenômeno da GMI.** Dissertação. Departamento de física - Instituto de física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 9p, SP, 2012.

ASHIQ.M. N., *et al.*; Physical, electrical and magnetic properties of nanocrystalline Zr–Ni doped Mn-ferrite synthesized by the co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, 486 (1–2, 3), 2009, 640–644.

AZÁROFF, L. V. **Elements of x-ray crystallography.** New York: Mc-Graw-Hill Book Company, 1968, 610p.

AZEVEDO, L. M.S.; **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico.** Dissertação. Departamento de engenharia – Instituto Militar de Engenharia, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

BAEK, S. H., *et al.*; Ferroelastic switching for nanoscale non-volatile and magnetoelectric devices. **Nature Materials**, 9, 2010, 309 – 314.

BAETINE, M. R.; First principles study of the multiferroics BiFeO₃, Bi₂FeCrO₆, and BiCrO₃: Structure, polarization and magnetic ordering temperature. **Physical Review B**, 72(21), 2005, 1 – 6.

BARATI, M.R.; Influence of zinc substitution on magnetic and electrical properties of MgCuZn ferrite nanocrystalline powders prepared by sol-gel, auto-combustion method, **Journal of Alloys and Compounds**, 478(1-2), 2009, 375-380.

BARROS, A. D.; **Caracterização de filmes finos de óxido de titânio obtidos através de RTP par aplicação em ISFETs**. Dissertação. Departamento de engenharia Elétrica e Computação - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008

BATOO, K. M., ANSARI, S. M.; Low temperature-fired Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles through auto-combustion method for multilayer chip inductor applications. **Nanoscale research letters**. 7(112), 2012.

BELIK, A. A., et al.; Structural Properties of Multiferroic BiFeO₃ under Hydrostatic Pressure. **Chemistry of Materials**. 21(14), 2009, 3400-3405

BELLUCCI, F.H.; **Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria K₂Sr₂Nb₅O₁₅**. Dissertação. Departamento de química - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, SP, 2009.

BENEDITO, L. E. C.; **Elaboração, caracterização físico a e condução elétrica AC de ídes magnéticos do tipo EDL-MF à base de ferrita de cobalto**. Dissertação. Departamento de química – Instituto de Química. Universidade de Brasília, 29p, Brasília, BR, 2010.

BENVENUTTI, E. V., et al.; Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**. 32(7), 2009, 1926-1933.

BERTOLINI, M. J. et al. Caracterização de cimento odontológico obtido a partir de um vidro preparado pelo método dos precursores poliméricos. **Química Nova**, 28(5), 2005, 813-816

BHOL, B. **Study of structural and electrical transport property of YBCO+BaTiO₃-CoFe₂O₄ Superconductor**. Tese. Departamento de Física – National Institute of Technology Rourkela, 2012.

BHUKAL, S., *et al.*; Structural, electrical, optical and magnetic properties of chromium substituted Co-Zn nanoferrites $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) prepared via sol-gel auto-combustion method. *Journal of Molecular Structure*, 1012, 2012, 162 – 167.

BINI, M. F.; ***Preparação e caracterização de compostos Fe-Al-O pelo processo Sol-Gel***. Dissertação. Universidade Estadual do Centro-Oeste Unicentro-Pr, 2009.

BILECKA, I., *et al.*; Simultaneous formation of ferrite nanocrystals and deposition of thin films via a microwave-assisted nonaqueous sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 57(3), 2011, 313 - 322.

BISWAS, R., *et al.*; One ferromagnetic and two antiferromagnetic dinuclear nickel(II) complexes derived from a tridentate N, N, O – Donor Schiff base ligand: A density functional study of magnetic coupling. *Eur. J. Chem.* 2012(17), 2012, 2916 – 2927.

BONNEFONT, G. A., *et al.*; Fine-grained transparent MgAl_2O_4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders. *Ceramics International*, 38(1), 2012, 131–140.

BOBNAR, V., *et al.*; Influence of dc bias electric field on Vogel-Fulcher dynamics in relaxor ferroelectrics, *Journals Phys. Rev. B*, 83(13), 2011, 1 – 4.

BRAGA, T. P. *et al.*; Catalytic properties of cobalt and nickel ferrites dispersed in mesoporous silicon oxide for ethylbenzene dehydrogenation with CO_2 . *Catalysis Science & Technology*, 1, 2011, 1383-1392.

BRICEÑO, S., SAGREDO, V; CASTILLO, H. D.; Reducción catalítica selectiva de NO_x usando nanopartículas de ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ como catalizador. *Avances en Química*, 4, 2009, 107-112.

BRITO, V. L. O.; Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. *Cerâmica*, 52(324), 200. 221-231.

BUFAIÇAL, L. F. S.; ***Investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos óxidos $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_6$ e TbMnO_3*** . Tese. Departamento -- Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física. Campinas, SP, 2010.

BUKHTIYAROVA, M. V., *et al.*; Catalytic combustion of methane on substituted strontium ferrites, **Fuel**, 90(3), 2011. 1245–1256.

BULAVCHEKO, O. A., *et al.*; High – temperature x-ray study of the formation and delamination of manganese alumina spinel $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$. **Journal of Structural Chemistry**, 50(3), 2009, 474 –478

CAMPOS, S. S.; ***Novo método de preparação de amostras para aplicação em dosimetria retrospectiva e datação***. Tese. Departamento de Física – Universidade Federal do Maranhão, São Cristóvão, 11p, SE, 2011

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.

CARREÑO, N. L. V., *et al.* Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica**, 48 (307) 2002, 163-171.

CARVALHO, T.M.T.; ***Síntese e caracterização de perovskites do sistema BiFeO₃***. Dissertação. Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro. Vila Real, Portugal, 2007.

CHAPELLE, A., *et al.*; CO₂ sensing properties of semiconducting copper oxide and spinel ferrite nanocomposite thin film. **Applied Surface Science**, 256, 2010, 4715 - 4719.

CHEN, Y. C., *et al.*; Electrical control of multiferroic orderings in mixed-phase BiFeO₃ films. **Advanced Materials**, 4(22), 2012. 3070–3075.

COLÁN, V. A. L.; ***Perdas em ferritas de manganês zinco: o papel da sinterização e de parâmetros microestruturais***. Tese. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, 2010.

COSTA, A. C. F. M., *et al.*; Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. **Cerâmica**, 49, 2003, 168–173.

COSTA, A. C. F. M., *et al.*; Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**, 55, 2009, 78-83.

COSTA, A. F., *et al.*; Síntese e caracterização de espinélio à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. **Cerâmica**, 57(343), 2011.

COSTA, G. C. C.; **Síntese, caracterização estrutural, termoquímica elétrica de materiais cerâmicos para célula a combustível de óxido sólido** Tese. Departamento de Tecnologia Nuclear de Materiais. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Universidade de São Paulo, 8p, SP, 2010;

COSTA, A.C. F. M., *et al.*; Ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopada com samário: análise estrutural, morfológica e eletromagnética. **Revista de Materiais e Processos**, 5(3), 2010.

CULLITY, B.D., **Elements of X-ray Diffraction**, 2nd.Ed. Addison-Wesley Publishing Co., Inc. 1978.

DAIGLE, A., *et al.*, Structure, morphology and magnetic properties of $\text{Mg}_{(x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites prepared by polyol and aqueous co-precipitation methods: a low-toxicity alternative to $\text{Ni}_{(x)}\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. **Nanotechnology**, 22(30), 2012, 1 – 6.

DAVIES, G.L, *et al.*; NMR relaxation of water in nanostructures: analysis of ferromagnetic cobalt-ferrite polyelectrolyte nanocomposites. **Chem. Phys. Chem**, 12, 2011, 772–776.

DAVILA-IBANEZ, A. B. *et al.*; Magnetic silica nanoparticle cellular uptake and cytotoxicity regulated by electrostatic polyelectrolytes–DNA loading at their surface. **ACS Nano**, 6, 2012, 747–759.

DÍAZ, I. N.; **Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica**. Monografía. Departamento de Química- Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales, Universitat Jaume I, Castellón, 24p. España, 2001

EERENSTEIN, W., *et al.*; Multiferroic and magneto electric materials, **Nature**, 442, 2006, 759-765.

ELIZIARIO, S. A., *et al.*; Black and green pigments based on chromium-cobalt spinels, **Materials Chemistry and Physics**, 129(1-2), 2011, 619-624.

EPIFANI, M., *et al.*; Crystallization pathways of multicomponent oxide nanocrystals: critical role of the metal cations distribution in the case study of metal. **Crystal Growth & Design**, 10(12), 2010, 5176–5181.

ESTEVAM, G. P.; **Preparo, caracterização e aplicação do compósito PTCaTitanato de chumbo modificado com cálcio**. Tese. Departamento de engenharia elétrica - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, SP, 2008.

FARAZ, A., *et al.*; $Mg_{0.50}Cu_{0.5-x}Ni_xFe_2O_4$ spinel nanoferrites: structural, electrical, magnetic and Y-K angle studies. **Journal of Nano Research**, 17, 2012, 99-114.

FARAZ, A., *et al.*; Structural and electrical properties of magnetic ceramics of $Co_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ spinel nanoferritas. **Advances in Applied Ceramics**, 111(4), 2012, 228-236.

FELIX, A. A.; **Estudo da estabilização da fase perovskita**. Dissertação. Departamento de física- Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 15p, SP, 2009.

FENG, M., *et al.*; Ab initio study on copper ferrite. **Journal of Applied Physics**, 107(9), 2010.

FREITAS, S. K. B.; **Uma metodologia para screening analysis de sucos cítricos utilizando um analisador automático em fluxo-batelada, espectrometria UV-VIS e técnicas quimiométricas**. Dissertação. Departamento - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2006.

FREITAS, V. F.; **Mecanosíntese e Caracterizações Ferróicas de Cerâmicas de $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$** . Dissertação. Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá, 10p, Maringá, 2011.

FREITAS, V. F.; **O Composto $BiFeO_3-PbTiO_3$ dopado com Ia: Relações propriedade/estrutura**. Tese. Departamento de Física - Universidade Estadual de Maringá., PR, 2011.

FRITSCH, D., EDERER, C.; Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : A density functional theory study. **Applied Physics Letter**, 99(8), 2011, 81916.

FUJIL, I., SUSANT, T. M.; Effect of grain size on dielectric nonlinearity in model BaTiO_3 -Based multilayer ceramic capacitors. **J. Am. Ceram. Soc.**, 94(1), 2001, 194 – 199.

GAIKWAD, R. S., et al.; Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application. **International Journal of Electrochemistry**, 2011, 2011, 1 – 6.

GALO, A. L.; COLOMBO, M. F. Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. **Química Nova**. 32(2), 2009, 488-492.

GAUTAM, S. et al.; Electronic structure studies of nanoferrite $\text{Cu}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ by X-ray absorption spectroscopy. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 11(1), 2011, 386-390.

GIMENES, R., et al.; 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(1), 2012, 741 – 746.

GINASU, D., et al.; Tetragonal copper ferrite obtained by self-propagating combustion. **Journal of alloys and compounds**, 460(1 – 30), 2008, 627 – 631.

GOMES J. A., et al.; ZnFe_2O_4 nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 323, 2011, 1203–1206.

GONCALVES, P. R. G. J., et al.; Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, 52(324), 2006, 293-297.

GOTARDO, R. A. M.; **Preparação e Caracterização do Sistema Magnetoelétrico $(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$** . Dissertação. Departamento de Física – Universidade Estadual de Maringá, PR, 2008.

GOTO, T., *et al.*; Anticorrelation between ferromagnetism and ferroelectricity in perovskite manganites. **Physical Review B**, 72(22), 2005, 1 – 4.

GRIGGIO, F., *et al.*; Substrate clamping effect on irreversible domain wall dynamics in lead zirconate titanate thin films. **Physical Review Letters**, 108, 2012. 157604.

GUALDI, A. J.; **Caracterização magnética do compósito multiferróico $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$** . Dissertação. Departamento de Física – Universidade de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

GUAN, J., *et al.*; External field-assisted solution synthesis and selectively catalytic properties of amorphous iron nanoplatelets. **Journal of Materials Chemistry**. (22), 2012, 3909-3915.

GUASTALDI, A. C, APARECIDA, A. H.; Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos, **Química Nova**, 33(6), 2010, 1352-1358.

GUIMARÃES, C.; **Espectroscopia raman e infravermelho na molécula $(4E)-4((E)-3\text{-fenilalilidenomanino})-1,2\text{-dihidro-}2,3\text{-dimetil-}1\text{-fenilpirazol-}5\text{-ona}$** . Dissertação, Departamento de Física – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 5p, MT, 2010.

GUL, I.H., *et al.*; Optical, magnetic and electrical investigation of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation route. **Journal of Alloys and Compounds**, 507(1), 2010, 201 - 206.

HASHIM, M., *et al.*; Structural, Dielectric, FT-IR and Complex Impedance Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles, **AIP Conference Proceedings**, 1372, 2011, 207-211.

HECK, A. L., *et al.*; Síntese do espinélio MgAl_2O_4 via "sol-gel". **Cerâmica**, 51(318), 2005, 117-120.

HIRATSUKA, R. S., *et al.*; Processo Sol-Gel: Uma visão Físico-química., **Química Nova**, 18(2), 1985, 171-180.

HOLCOMB, M.B. *et al.*; Investigating electric field control of magnetism with neutron scattering, non-linear optics, and synchrotron x-ray spectromicroscopy. **Journal Article: International Journal of Modern Physics B**, 26(10), 2011, 1-35.

IZIDORO, D. S. ***Influência do pré-tratamento com ultra-som e da secagem nas propriedades químicas, físicas e funcionais do amido de banana verde.*** Tese. Departamento de tecnologia de Alimentos - Universidade de Federal de Paraná, Curitiba, 90p, PR, 2011

JACINTHO, G. V .M.; ***Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe_2O_4 ($M = Fe$ e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais.*** Dissertação. Departamento de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 12p, Brasília, 2007.

JACOB, B. P., *et al.*; Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. ***Bull. Mater. Sci.***, 34(7), 2011, 1345 – 1350.

JANG, *et al.*; Domain engineering for enhanced ferroelectric properties of epitaxial (001) BiFeO thin films. ***Adv. Mater.***, 21(7), 2009, 817 – 823.

JESEENTHARANI, V., *et al.*; Synthesis of metal ferrite (MFe_2O_4 , $M = Co, Cu, Mg, Ni, Zn$) nanoparticles as humidity sensor materials. ***Journal of Experimental Nanoscienc***, 2012, 1-3.

JIAN, G., *et al.*; Electrophoretic deposition of $CoFe_2O_4$ films from aqueous suspensions. ***Ceramics International***, 38(5), 2012, 3707 - 3711.

JIAN, A. Q., *et al.*; A resistive memory in semiconducting $BiFeO_3$ thin-film capacitors. ***Advanced Materials***, 23(10), 2011, 1277 – 1281.

JOYA, M. R.; Efeitos anarmônicos e transições de fase em $Pb_{1-x}La_xTiO_3$: estudo por espalhamento Raman de efeitos de substituições catiônicas e temperatura e pressão hidrostática. Dissertação. Departamento de física – Universidade Federal de São Carlos, 34p, SP, 2004.

JUNIOR ***Crescimento e caracterização dos cristais de sulfato de níquel hexahidratado dopados com íons $[MnH_2O]^{2+}$ e com sulfato de magnésio heptahidratado.*** Dissertação – Departamento de Física, Universidade Federal Do Pará, Belém, 15p, PA, 2011.

JUNIOR, P. R. G. G., *etal.*; Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. ***Cerâmica***, 52(324), 2006, 93-297.

KAMLAH, M.; Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics- modeling of electromechanical hysteresis phenomena. **Continuum Mech. Thermodyn**, 13(4), 2001, 219 – 268.

KAMBALE, R.C., *et al.*; Magnetic and dielectric properties of mixed spinel Ni–Zn ferrites synthesized by citrate–nitrate combustion method, **Journal of Alloys and Compounds**, 491(1–2), 2010, 372–377.

KAMEOKA S., *et al.*; Self-assembled porous nano-composite with high catalytic performance by reduction of tetragonal spinel CuFe_2O_4 . **Applied Catalysis A: General**, 3759(1), 2010, 163–171.

KAUR, M., *et al.*; Comparative analysis of cadmium doped magnesium ferrite $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$) nanoparticles. **Ceramics International**, 38(5), 2012, 4319–4323.

KEMEI, M. C., *et al.*; Evolution of magnetic properties in the normal spinel solid solution $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$. **Journal of Condensed matter**, 24 (46003), 2012, 8.

KLIMKIEWICZ, R., *et al.*; Mg–Zn and Mn–Zn ferrites derived from coil core materials as new phenol methylation catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 51, 2012.

KOSEOGLU, Y., *et al.*; Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, 38 (5), 2012, 3625–3634.

KULKARNI, P. S., *et al.*; Transmission electron microscopy studies on rf sputtered copper ferrite thin films. **Materials Science**, 1, 2010.

KUMAR, A., *et al.*; Enhanced photoluminescence in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals. **Applied Physics Letters**, 95(2), 2009, 1 – 3.

KUMAR, V., *et al.*; Size – induced effect on nano – crystalline CoFe_2O_4 . **Journal of magnetic and magnetic materials**, 320(11), 2008, 1729 – 1734.

LANDIS, C. M.; On the fracture toughness of ferroelastic materials. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 51(8), XXXX, 1736 -1747.

LAUSSER, C., *et al.*; Barium titanate nanoparticle self-organization in an external electric field. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 2011, 16978.

LÁZÁR, K., *et al.*; $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferros spinels in alkylation: Structural changes upon reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 4, 2012, 3530-3536.

LEITE, R. C.; **Coercidade e anisotropia magnética e magento-óticos em nonocolóides magnéticos** Dissertação. Departamento de física – Instituto de Física. Universidade de Brasília, Brasília, 27p, DF, 2012.

LELIS, M. F. F. *et al.*; Novel solvent free liquid-phase oxidation of [beta]-pinene over heterogeneous catalysts based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Co and Mn). **Applied Catalysis A General**, 2004.

LEONEL, L. V., *et al.*; Structural characterization of barium titanate–cobalt ferrite composite powders. **Ceramics International**, 37, 2011, 1259–1264.

LEONEL, L. V.; **Síntese e caracterização de compósitos titanatode bário-ferrita de cobalto preparados a partir de método sol-gel**. Tese. Departamento de Química- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 7p, MG, 2010.

LI, B., *et al.*; A ferrite stainless steel $\text{Cr}_{27}\text{Mo}_6\text{Al}_3\text{Cu}$ with oxidation resistance. **Materials & Design**, 40, 2012, 171 - 175.

LI, B., *et al.*; Temperature – Dependent poling behavior of Lead-Free BZT – BCT piezoelectrics. **J. Am. Ceram. Soc.**, 94(10), 2011, 3192 – 3194.

LILOVA, K. I., *et al.*; Oxide melt solution calorimetry of Fe^{2+} -bearing oxides and application to the magnetite - maghemite (Fe_3O_4 – $\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4$) system. **American Mineralogist**, 97, 2012, 164-175.

LIMA, D. A.; **Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo método Rietveld**. Dissertação, Departamento de engenharia petróleo- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 20p, RN, 2010.

LIMA, A. A. M.; **AS radiações no ensino básico e secundário**. Dissertação, Departamento de física- Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 11p, PT, 2007.

LIN, L., *et al.*; Transesterification of rapeseed oil to biodiesel on CaO/ α -Fe hollow fiber catalyst: optimization by response surface methodology. **BioEnergy Research**.2012.

LOIDL, A., *et al.*; Multiferroics.**Journal of Physics: Condensed Matter**, 20(43), 2008,1- 2.

LOKHANDE, C. D.; *Copper ferrite thin films: Single-step non-aqueous growth and properties*. **Journal of Crystal Growth**, 303(2), 2007, 387 - 390.

LOPES, W. A., FASCIO, M.;Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho.**Química Nova**, 27(4), 2004, 670 - 673.

LOPES, F. W. B.; **Estudo dos óxidos $A_2B_2O_7$ e ABO_3 a base de terras raras, para aplicações térmicas e catalíticas a altas temperaturas**. Tese – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal, 13 p, RN, 2011.

LU, T., CAO, W.; Generalized continuum theory for ferroelectric thin films. **Physical Review B**, 66(2), 2002,1- 5.

LU, J., WANG, F.; Model and experimental verification on actuator of magnetically controlled shape memory alloy. **Mechanika**, 18(3), 2012, 347 – 353.

LUBK, A., *et al.*; First-principles study of ferroelectric domain walls in multiferroic bismuth ferrite.**Physical Review. B**, 80(10), 2009, 1 - 9.

MACKENZIE, J. D.; Sol-Gel research – achievements since 1981 and prospects for the future .**Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 26(1-3), 2003, 23 – 27.

MALUF, D. F., *etal.*;Determinação de sibutramina em formas farmacêuticas através de espectroscopia no infravermelho com refletância difusa e métodos de calibração multivariada.**Química Nova**, 33 (3), 2010, 649 – 652.

MANOHARAN, A. J. J., *et al.*; Effect of amino acid doping on the dielectric properties of triglycinesulphate (TGS) crystals.**Indian Journal of Science and Technology**. 4(6), 2011, 688 – 691.

MARINCA T.F., et al.; Synthesis, structural and magnetic characterization of nanocrystalline nickel ferrite— NiFe_2O_4 obtained by reactive milling, **Journal of Alloys and Compounds**, 509(30), 2011, 7931–7936.

MARINS, S. S.; **Síntese de Ferrita de Manganês e Zinco por Moagem Quimicamente Assistida**. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Tese. Departamento Engenharia Metalúrgica e de Materiais— Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2005.

MARTINS, M. A., TRINDADE, T.; OS nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, 35(7), 2012, 1434 - 1446.

MARTINS, M. L.; **Síntese e caracterização de ferritas de manganês e zinco visando aplicação como agente de contraste em diagnóstico médico**. Monografia - Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, SP, 2008.

MATHEW, T., et al.; Selective production of orthoalkyl phenols on $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: a study of catalysis and characterization. **Applied Catalysis A: General**, 273(1 - 2), 2004, 35 - 45.

MATTIELLO, G.D. **Obtenção e caracterização de fibrassubmicrométricas de óxido de cério dopadas com cobalto**. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2011.

MATYJASEK, K., et al.; Effect of Ni doping on ferroelectric and dielectric properties of strontium barium niobate crystals. **Applied physics B**, 106, 2012, 143 - 150.

MAZEN, S. A., et al.; Tetravalent ions substitution in Cu ferrite; structure formation and electrical properties. **Materiais Chemistry and physics**, 62, 2000, 131 – 138.

McGILLY, L. J., et al.; Domain annihilation due to temperature and thickness gradients in single-crystal BaTiO_3 . **Phys. Rev. B**, 85(5), 2010, 1 – 5.

MEDEIROS, A. M. L.; **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método sol-gel protéico**. Dissertação, Departamento Engenharia de Materiais— Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 26p, CE, 2007.

MENEZES, J. P. C.; **Análise teórica e experimental de um método interferométrico de detecção e fase óptica, auto – consistente e com elevada faixa dinâmica, aplicado á caracterização de atuadores piezoelétricos flexionais**. Dissertação. Departamento engenharia de materiais

– Faculdade de engenharia de ilha Solteira, Universidade Estadual de São Paulo, Ilha Solteira, 29p, SP, 2009.

MENG, Y. Y., *et al.*; Structure and magnetic properties of $\text{Mn}(\text{Zn})\text{Fe}_{2-x}\text{Re}_x\text{O}_4$ ferrite nano-powders synthesized by co-precipitation and refluxing method, ***Powder Technology***, 229(12), 2012, 270 –275.

MILLEN, R., *et al.*; Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. ***Química Nova***, 28 (2), 2005, 289 - 295.

MESQUITA, A.; ***Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ba}$)***. Tese – Departamento de Engenharia de Materiais., Universidade Federal da São Paulo, São Carlos, 60p, SP, 2011

MITOSERIU, L.; Magneto electric phenomena in single-phase and composite systems. ***Boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio***, 44(3), 2005, 177 - 184.

NAKAGOMI, F., *et al.*; Influence of the Mg-content on the cation distribution in cubic $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles. ***Journal of Solid State Chemistry***, 182(9), 2009, 2423 - 2429

NAIKE, S. R., SALKER, A. V.; Change in the magneto structural properties of rare earth doped cobalt ferrites relative to the magnetic anisotropy. ***J. Mater. Chem.***, 22, 2012, 2740 – 2750.

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

NAMGYAL, T., *et al.*; δ -Phase evolution in Cd-doped lithium ferrites: Their thermal, electrical and magnetic properties. ***Journal of Molecular Structure***, 1019, 2012, 103–109.

NASCIMENTO, M. R., *et al.*; Influência da adição de níquel na síntese do SrSnO_3 . ***Cerâmica***, 54(329), 2008, 120 - 128.

NASCIMENTO, M. R.; **Síntese e Caracterização Catalítica do Sistema $Sr_{1-x}Ni_xSnO_3$** . Tese – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2007.

NASRALLAH, N., *et al.*; Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the novel hetero-system $CuFe_2O_4/CdS$, **J. Hazard. Mater.** 185(2-3), 2011, 1398 - 1404.

NEIVA, L. S., *et al.*; Reforma catalítica do metano sobre $1,5\%Ni/\alpha-Al_2O_3$ dopado com elementos metálicos diferentes. **Cerâmica**, 58 (346), 2012, 186 - 194.

NIEWA, R., *et al.*; Crystal Structures of Ternary Ruthenium Ferrites $SrM_{2\pm x}Ru_{4x}O_{11}$ with $M=Fe, Co$ and Magnetic and Transport Properties of Al-doped Single Crystals. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, 636(2), 2010, 331 - 336.

NAIDU, R., *et al.*;Multiferroic Behavior in Composites of nickel-exchanged glass containing nanoparticles of barium titanate.**J. Am. Ceram. Soc.**, 94(9), 2011, 3006 – 3011.

OLIVEIRA L. C. A., *et al.*; $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A**, 259 (2), 2004, 253 - 259.

OLENDZKI, R. N.;**Caracterização das interações de substâncias húmicas com a matéria inorgânica em solos de cultivo de arroz irrigado: contribuição à aquisição de dados essenciais para avaliação global do seqüestro de carbono no solo**, Tese.Departamento de Química -Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 21p, PR, 2006.

OLIVEIRA, C. F.; **Caracterização Estrutural e Microestrutural de Cerâmicas PZT Dopadas com Nióbio**. Dissertação. Departamento de Química, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 1998.

PADRÃO, S. M. M.; **Estudo teórico e vibracional dos ligandos isopropilamina e pirazole**. Dissertação. Departamento de Química - Universidade de Coimbra, 19p, PT, 2010.

PAES, C.; **Transições de fases estruturais do sistema PZT, estudados por espectroscopia no infravermelho**. Dissertação. Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 1998.

PARANHOS, R. R. G.; ***Síntese e caracterização de compósitos multiferroicos de manganita La :Sr e titanatos de Ba e Sr***. Dissertação. Departamento de Física - Universidade São Carlos, São Carlos, SP, 2011.

PARK, J. H., et al.; Effectsofironcontentonbismuthmolybdate for theoxidativedehydrogenationof n-butenesto 1,3-butadiene. ***AppliedCatalysis A: General***,431 - 432, 2012, 137 - 143.

PAULA, F. L. O.;***Investigação da ordem de local nanocolóides magnéticos por espalhamento de baixo ângulo***. Dissertação. Departamento de Física - Universidade de Brasília, 10p, Brasília, BR, 2009.

PAULO, E. G.; ***Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de microondas***. Dissertação. Departamento de Engenharia de materiais - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 13p, RJ, 2006.

PAVANELLI, S. P.;***Degradação de corantes da indústria alimentícia por processos oxidativos e redutivos: monitoramento por espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS)***. Dissertação. Departamento de química - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 16p, MG. 2010

PEGORETTI, V. C. B.; ***Síntese e caracterização de ferritas Dopadas com estanho***. Dissertação. Departamento de Química - Instituto de Química de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2008.

PINTO, C. G., SILVA, M. C. L.; ***“Seminário de Eletrônica e Instrumentação: Memória Ferroelétrica”***. Dissertação. Departamento de engenharia de materiais- Universidade Federal de São Paulo, Lorena, 13p, SP, 2008.

POLNISER, R., et al; Structure and reactivity of copper iron pyrophosphate catalysts for selective oxidation of methane to formaldehyde and methanol, ***Applied Catalysis A: General***,400(1- 2), 2011, 122 – 130.

PONHAN, W., MAENSIRI, S.; Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe₂O₄) nanofibers.***Solid State Sciences***, 11(2), 2009, 479 - 484.

POPMINTCHEV, T., et al.; Phase matching of high harmonic generation in the soft and hard X-ray regions of the spectrum. PNAS, 106(26), 2009, 10516 – 10521.

PRODEĽALOVÁ, J., *et al.*; Isolation of genomic DNA using magnetic cobalt ferrite and silica particles. **Journal of Chromatography A**, 1056(1-2), 2004, 43 - 48.

QU, S. Y., *et al.*; CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration, **Chemosphere**, 68(6), 2007, 1058 – 1066.

QUEIROZ, J. R. C., *et al.*; Métodos de caracterização de materiais para pesquisa em odontologia., **RFO - Passo Fundo**, 17(1), 2012, 106 –112.

RAIR, R., *et al.*; Study of structural and ferromagnetic properties of pure and Cu doped copper ferrite. **Journal of physics and chemistry of solids**, 72, 2011, 862 – 868.

RANDALL, C. A., *et al.*; High temperature and high energy density dielectric materials. **Pulsed power conference**, 9, 2009, 346 – 350.

RAMESH, R., SPALDIN, N. A.; Multiferroics: Progress and prospects in thin films. **Nature Materials**. 6 (21), 2007, 21 - 29.

RASHAD, M. M., *et al.*; Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. **Advanced Powder Technology**, 23(3), 2012, 315 - 323.

RIBEIRO, B. M.; **Estudo do efeito da substituição de iões de titânio por iões de ferro na matriz do titanato de bário**. Dissertação. Departamento de engenharia física - Universidade de Lisboa, Lisboa, 9p, 2008

RIBEIRO, M.; **Estudo das propriedades estruturais e ópticas em materiais nanoestruturados a base de silício**. Tese - Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 28p, SP, 2009.

RIBEIRO, V. A. S.; **Propriedades magnéticas das ferritas de MgGa_(2-x)Fe_xO₄** . Dissertação. Departamento de engenharia de materiais - Instituto de Ciências Universidade Federal de Itajubá, 45-47p, MG, 2005.

RIBEIRO, L. A. ***Espalhamento Raman em fibras ópticas com aplicação em sensores distribuídos de temperatura.*** Tese. Departamento Engenharia de Materiais e Sensores –Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, São Jose dos Campos, 32p, SP, 2011.

ROCHA, L. A.; ***Materiais meso-estruturados luminescentes***, Tese, Departamento - Instituto de Química; Universidade Estadual Paulista, Université Paul Sabatier, Araraquara, 4p, SP, 2010

ROGEZ, G., VIART, N., DRILLON, M.; Multiferroic Materials: The Attractive Approach of Metal–Organic Frameworks (MOFs). ***Angewandte Chemie International Edition***, 49(11), 2010, 1921 - 1923.

ROY, P.K., BERA, J., et al.; Characterization of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders synthesized by sol–gel auto-combustion method, ***Journal of Materials Processing Technology***, 197(1–3), 2008, 279 - 283

SAFI, R; SHOKROLLAHI, H.; Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) as a ferroelectro-magnetic material. ***Progress in Solid State Chemistry***, 40, 2012, 206 - 215.

SALA, O. ***Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho.*** São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.

SALES, L. L. M.; ***Síntese e caracterização de óxidos de cério e cobalto obtidos por gel-combustão e Pechini aplicados às reações de oxidação de n-hexano.*** Dissertação. Departamento - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 14p, Natal, RN, 2008.

SALJE, K. H., LASHLEY, J. C.; Domain Boundary Engineering in Ferroic and Multiferroic Materials: A Simple Introduction. ***Springer Series in Materials Science***. 148, 2012, 1 - 18.

SANTOS, A. G.; ***Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} e LaNi_{0,3}Co_{0,7}O_{3-δ} para aplicação na reação de oxidação do CO.*** Dissertação. Departamento de engenharia química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 13p, São Cristóvão, RN, 2010.

SANTOS, C. P.; ***Síntese e caracterização do NiFe₂O₄ e efeitos da dopagem na magnetização de saturação.*** Dissertação. Departamento de engenharia de materiais – Universidade Federal de Sergipe, 18p, São Cristóvão, SE, 2011.

SANTOS, P. C. L.; **Propriedades magnéticas do modelo de Hubbard com saltos eletrônicos de longo alcance**. Dissertação. Departamento de Física - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, 2004.

SCARBERRY, K. E., *et al.*; Magnetic Nanoparticle–Peptide Conjugates for in Vitro and in Vivo Targeting and Extraction of Cancer Cells. **Journal of the American Chemical Society**. 130(31), 2008, 10258 - 10262.

SCHIEME, J.; Temperature-dependent electrical, elastic and magnetic properties of sol–gel synthesized $\text{Bi}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{FeO}_3$ (Ln=Nd, Sm). **Journal of Physics: Condensed Matter**, 24(12), 2012, 1 – 11.

SCHMID, H., *et al.*, The Dice - Stone der würfelstein: some personal souvenirs around the discovery of the first ferromagnetic ferroelectric, **Taylor & amp**, 427(1), 2012, 1 – 33.

SCHUTZE, D., *et al.*; Orientation of colloiddally suspended LiNbO_3 nanocrystals in externally applied electric fields, **Applied Physics Letters**, 97(24), 2010, 1 – 3.

SHIGAL, S., *et al.*; Optical, X-ray diffraction, and magnetic properties of the cobalt-substituted nickel chromium ferrites ($\text{CrCoNi}_{1-x}\text{FeO}_4$, $x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) synthesized using sol-gel auto combustion method. **Journal of nanotechnology**, 2011, 2011, 1 – 6.

SEGATTO, B. R.; **Magnetismo de ferritas nanoestruturas preparadas por mecanossíntese e sol-gel Protéico**. Tese. Departamento de Física - Universidade Federal do Espírito, Vitória, 9p, ES, 2011.

SELVAN, R. K., *et al.*; Combustion synthesis of CuFe_2O_4 . **Materials Research Bulletin**, 38(1), 2003, 41 – 54.

SHEN, Y., *et al.*; Surface photovoltage property of magnesium ferrite/hematite heterostructured hollow nanospheres prepared with one-pot strategy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 403(5), 2012, 35 - 40.

SHIRIVER, D. F., ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**, 4ª ed., Porto Alegre, Bookman, 2008.

SILVA V. A., *et al.*; Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. **Journal of Aerospace Technology and Management**, 1(2), 2009, 255 - 263.

SILVA, A. A.; **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélio do tipo $ZnAl_2O_4$ contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+}** . Dissertação. Departamento de Química-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2008.

SILVA, F. H. M.; **Estudo da estrutura local de nanopartículas de ferrita de manganês por xanes e difração de nêutrons e raios X**. Dissertação. Departamento de física- Instituto de Física. Universidade de Brasília, Brasília, 19p, BR, 2011.

SILVEIRA, C. A.; **Desenvolvimento de compósito ternário como atuador o-eleto-mecânico para aplicações biomédicas**. Dissertação - Departamento de engenharia materiais a, Universidade Federal de Itajubá, MG, 2010.

SINGH, J. P., *et al.*; Effect of thermal treatment on the magnetic properties of nanostructured zinc ferrite. **Journal of Physics: Conference Series**, 217(1), 2010, 1 – 5.

SIRDESHMUKH, D. B., *et al.*; Piezo-, Pyro- and ferroelectricity. **Springer Series in Materials Science**, 147, 2011, 405 – 443.

SKAF, T. B.; **Sinterização e comportamento dinâmico do aluminato de magnésio aditivado com LiF e CaO**. Tese – Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Ministério da Defesa, Rio de Janeiro, 22p, RJ, 2012.

SOLEDADE, L.E. B.; **Fotoluminescência de $SrTiO_3$ Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb**. TESE. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2003

SONG, M. Y., *et al.*; Electrochemical properties of $LiCo_yMn_{2-y}O_4$ synthesized using a combustion method in a voltage range of 3.5–5.0 V, **Ceramics International**, 37(7), 2011, 2215 - 2220.

STEWART, S. J., *et al.*; Magnetic size growth in nanocrystalline copper ferrite. **Solid State Communications**, 129(6), 2004, 347 - 351.

SUN, Z., *et al.*; Simple synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles as gas-sensing materials. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, 125(1), 2007, 144–148.

SUTKA, A., *et al.*; Gas sensing properties of Zn-doped p-type nickel ferrite. ***Sensors and Actuators B: Chemical***, 171–172, 2012, 354–360

SUTORIK, A. C., *et al.*; Transparent Solid Solution Magnesium Aluminate Spinel Polycrystalline Ceramic with the Alumina-Rich Composition $\text{MgO} \cdot 1.2\text{Al}_2\text{O}_3$. ***Journal of the American ceramic society***, 95(2), 2012, 636 - 643.

SUTDENYAK, I. P., *et al.*; Influence of ion implantation on the ferroelastic phase transition in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystal. ***Phase transition: A multinational Journal***, 84(3), 2011, 225 – 230.

SAKATO, W. K.; Piezoelectricidade induzida pelo fluxo de íons. Tese. Departamento de Física – Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo, 4p, SP, 1983.

TANAKA, T., *et al.*; Jahn-Teller Effect of Cu-Ferrite Films by Solid Reaction. ***Journal de Physique***, 07(1), 1987, 501 - 502.

TANEBE, E. Y.; ***Catalisadores de níquel e cobalto obtidos a partir de óxidos tipo perovskita para reações de reforma a vapor de etanol***. Tese. Departamento de Química – Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo. 33p, SP, 2010

TASCA, J. E.; ***Preparación, caracterización y actividad catalítica de CuFe_2O_4 para el control de emisiones atmosféricas***. Tese. Departamento de Química - Universidad Nacional de La Plata, 40p, Buenos Aires, Argentina, 2010.

THAPA, D., *et al.*; Enhanced magnetization in cubic ferrimagnetic CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized from a citrate precursor: the role of Fe^{2+} . ***Journal of Physics D: Applied Physics***, 43(19), 2010, 1 – 5.

VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. ***Physical Review***, 17 (4), 1921, 475 – 481.

VALDÉS – SOLÍS, L., *et al.*; Facile synthetic route to nanosized ferrites by using mesoporous silica as a hard template. ***Nanotechnology***, 18, 2007, 1 – 7.

VAJK, O. P., *et al.*; Neutron-scattering studies of magnetism in multiferroic HoMnO_3 (Invitede). **Journal of Applied Physics**, 99, 2006, 1 – 6.

VOGEL, Arthur Israel. **Análise química quantitativa**. 6^a.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

VARSHNEY, D., *et al.*; Substitutional effect on structural and magnetic properties of $\text{A}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A = Zn, Mg and x = 0.0, 0.5) ferrites. **Journal of Molecular Structure**, 1006 (1), 2011, 447 - 452.

VENKATACHARI, K. R, *et al.*; A combustion synthesis process for synthesizing nanocrystalline zirconia powders **Journal of Materials Research**, 10, 1995, 748 – 755.

VERBLE, J. L.; Temperature – dependent light – scattering studies of the verwey transition and electronic disorder in magnetite. **Physics review B** , 9(12), 1974, 5236 – 5248.

VERMA, K. C., *et al.*; Structural, microstructural and magnetic properties of NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 nanoferrite thin films. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 323(24), 2012, 3271 - 3275.

WANG, D., *et al.*; Modeling abnormal strain states in ferroelastic systems: The role of point defects. **Journals Phys. Rev. Lett.**, 105(20), 2010, 1 – 4.

WENCEL, D., *et al.*; The development and characterisation of novel hybrid sol–gel-derived films for optical pH sensing. **Journal of Materials Chemistry**, 22 (1), 2012, 11720 – 11729.

WU, T., *et al.*; Electrical and mechanical manipulation of ferromagnetic properties in polycrystalline nickel thin film. **IEEE magnetic letters**, 2, 2001, 1 – 4.

WU, L., *et al.*; $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite fibers as anode materials for lithium-ion batteries with stable and high electrochemical performance. **Solid state ionics**, 215, 2012, 24 – 28.

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., *et al.*; Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel. **Journal of Power Sources**, 199 (1), 2012, 214 - 219.

XUAN, S., *et al.*; Facile synthesis of size-controllable monodispersed ferrite nanosphere. **Journal of Materials Chemistry**, 20(508), 2010, 5086- 5094.

ZAMBRANO, C. L. E.; **Estudio comparativo de algunas ferritas obtenidas por el método citrato**. Tese. Universidad Nacional de Colômbia, Bogotá, 2011.

ZANG, P.; Enhanced photocurrent in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ferroelectric film by artificially introducing asymmetrical interface schottky barriers. **Materials chemistry and physics**, 135(2 – 3), 2012, 304 – 308.

ZHANG, Y., WEN, D.; Infrared emission properties of RE (RE= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb and Dy) and MnCo-doped $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. **Materials chemistry and physics**, 131, 2012, 575 – 580.

ZANG, J., *et al.*; Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method. **Journal of magnetism and magnetic materials**, 322(21), 2010, 3470 – 3475.

ZHAO, J., *et al.*; Preparation of FeFe_3O_4 and CoFe_2O_4 nanoparticles with cellular compatibility via the histidine assistance. **Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 401, 2012, 54 – 60.

YASUDA, M. T., *et al.*; Efeito da variação estequiométrica na formação de ferritas BaM produzidas pelo método SHS e pelo método cerâmico tradicional. **Cerâmica**. 53 (328), 2007, 404 - 410.

YOON, S.; Temperature dependence of magnetic anisotropy constant in cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324(17), 2012, 2620 - 2624.

YU, T., *et al.*; Single-mode and wavelength tunable lasers based on deep-submicron slots fabricated by standard UV-lithography. **Optics Express**, 20(15), 2012, 16291 – 16298.

Anexos

ANEXOS

Anexo I

Tabela 7 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para CuFe_2O_4 em temperaturas selecionadas.

Modos	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
1	ND	ND	177	171	177	168	T/L
2	ND	ND	250	244	245	211	ν_2
3	ND	ND	-	-	294	271	ν_4
4	ND	ND	343	348	348	346	ν_4
5	ND	ND	467	469	474	462	ν_3
6	ND	ND	532	554	554	549	ν_3
7	ND	ND	663	658	655	656	ν_1
8	ND	ND	694	696	696	692	T/L

Tabela 8 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ temperaturas selecionadas.

Modos	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
1	171	170	170	172	174	177	T
2	197	194	194	198	200	214	T/L
3	238	230	239	245	268	266	ν_2
4	320	313	322	321	346	331	ν_4
5	482	468	466	460	475	463	ν_4
6	586	582	597	588	577	587	ν_3
7	685	651	682	673	667	659	ν_3
8	712	693	711	702	701	694	ν_1

Tabela 9 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$ temperaturas selecionadas.

Modos	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
1	196	189	203	180	188	187	T
2	-	-	-	239	239	245	T/L
3	303	300	312	309	311	313	ν_2
4	-	-	-	379	374	368	ν_4
5	467	471	469	472	470	473	ν_4
6	610	604	605	576	573	592	ν_3
7	-	-	-	678	662	672	ν_3
8	688	689	687	702	696	698	ν_1

Tabela 10 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ temperaturas selecionadas.

Modos	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
1	192	183	193	189	188	192	T
2	300	308	298	303	309	303	ν_2
3	355	355	-	359	-	363	ν_4
4	464	469	466	468	468	468	ν_4
5	552	-	563	569	575	570	ν_3
6	608	602	619	626	-	-	ν_3
7	-	659	-	-	657	641	ν_3
8	681	693	688	690	692	692	ν_1

Tabela 11 - Números de onda e atribuições dos modos Raman para CoFe_2O_4 em temperaturas selecionadas.

Modos	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
1	171	170	169	169	179	188	T
2	315	300	295	294	296	297	ν_2
3	468	462	459	460	458	456	ν_4
4	599	595	592	593	596	588	ν_3
5	687	682	678	679	680	672	ν_1

Anexo II

Tabela 12 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para CuFe_2O_4 .

Sítio	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
Tetraédrico	538,13	550,56	549,66	548,34	554,81	509,23	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$
	611,25	647,60	628,95	634,34	683,15	693,78	$\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$
Octaédrico	450,10	413,37	399,33	398,02	405,57	397,33	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$

Tabela 13 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Sítio	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
Tetraédrico	542,4	540,97	551,84	527,75	528,41	517,41	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$
	631,03	618,85	626,66	670,77	612,58	658,13	$\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$
	584,63	583,28	592,62	597,39	588,57	588,73	$\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$
Octaédrico	399,56	401,03	403,11	402,38	397,40	400,00	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$

Tabela 14 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Sítio	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
Tetraédrico	544,71	544,94	546,42	532,43	540,75	529,10	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$
	616,01	613,58	618,26	685,44	649,48	691,20	$\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$
	577,27	579,04	581,03	595,63	592,13	594,62	$\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$
Octaédrico	392,85	393,49	397,45	393,47	401,58	393,55	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$

Tabela 15 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para $\text{Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Sítio	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
Tetraédrico	538,34	538,54	537,56	537,96	539,46	531,82	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$
	637,50	639,01	619,85	622,47	609,58	675,89	$\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$
	579,57	582,17	580,55	581,39	585,96	589,03	$\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$
Octaédrico	398,47	401,01	399,57	399,59	402,59	398,45	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$

Tabela 16 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do infravermelho para CoFe_2O_4 .

Sítio	Número de onda (cm^{-1})						Atribuição
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C	
Tetraédrico	464,74	548,43	553,742	547,17	560,44	541,88	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$
	576,22	583,09	586,45	585,25	590,35	583,63	$\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}$
Octaédrico	399,49	398,33	398,27	399,15	403,00	400,26	$\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$

ANEXO III

Tabela 17 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para CuFe_2O_4 .

Banda	Número de onda (cm^{-1})					
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
1	1,478	1,622	1,418	1,543	1,409	1,461
2	1,864	2,223	1,924	-	-	-
3	2,222	2,71	2,391	2,406	2,062	2,188
4	2,635	3,218	2,994	3,023	2,699	2,840
5	3,214	3,751	3,576	3,649	3,352	3,449
6	3,939	4,311	4,083	4,240	3,975	4,034

Tabela 18 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

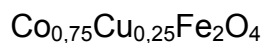
Banda	Número de onda (cm^{-1})					
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
1	1,516	1,473	1,520	1,570	1,337	1,408
2	1,971	1,982	1,996	-	1,885	1,987
3	2,423	2,475	2,461	2,330	2,376	2,494
4	2,958	2,993	2,942	2,918	2,846	2,961
5	3,498	3,522	3,461	3,508	3,318	3,454
6	4,025	4,078	4,033	4,073	3,871	4,027

Tabela 19 - Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para $\text{Co}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Banda	Número de onda (cm^{-1})					
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
1	1,646	1,757	1,681	1,626	1,593	1,577
2	2,264	2,300	2,230	2,343	2,285	2,323
3	2,794	2,775	2,745	2,928	2,847	2,915

4	3,365	3,288	3,310	3,522	3,426	3,493
5	3,981	3,898	3,936	4,117	4,017	4,081
6	4,949	4,841	4,868	4,932	4,864	4,952

Tabela 20 -Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para



Banda	Número de onda (cm ⁻¹)					
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
1	1,659	1,697	1,640	1,589	1,598	1,499
2	2,278	2,354	2,265	2,237	2,212	2,138
3	2,817	2,938	2,808	2,766	2,771	2,690
4	3,394	3,534	3,404	3,327	3,353	3,291
5	4,008	4,098	4,044	3,946	3,935	3,949
6	4,926	4,882	4,912	4,863	4,789	4,924

Tabela 21 -Deconvoluções dos espectros de absorção na região do UV-visível para



Banda	Número de onda (cm ⁻¹)					
	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
1	1,764	1,793	1,793	1,762	1,787	1,615
2	2,500	2,518	2,518	2,475	2,511	2,297
3	3,126	3,169	3,169	3,175	3,132	3,062
4	3,809	3,905	3,905	4,033	3,838	3,958
5	4,866	4,88	4,889	4,965	4,877	5,091
6	1,764	1,793	1,793	1,762	1,787	1,615

ANEXO IV

Equações das regressões polinomiais

Figura 12 - Evolução do FWHM em função da temperatura de calcinação ternária.

$$\text{FWHM (CuFe}_2\text{O}_4) = 0,34358(\pm 0,18616) - 3,43316 \times 10^{-4} (\pm 3,5841 \times 10^{-4})T - 1,95575 \times 10^{-7} (\pm 1,70843 \times 10^{-7})T^2; R^2 = 0,85687$$

$$\text{FWHM (Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,05434 (\pm 0,03596) + 4,06895 \times 10^{-4} (\pm 7,86856 \times 10^{-5})T - 2,0328 \times 10^{-7} (4,156073 \times 10^{-8})T^2; R^2 = 0,91079$$

$$\text{FWHM (Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,89749 (\pm 0,21709) - 0,00136 (\pm 4,56551 \times 10^{-4})T + 6,28411 \times 10^{-7} (2,35458 \times 10^{-7})T^2; R^2 = 0,80857$$

$$\text{FWHM (Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,57467 (\pm 0,1209) - 7,77153 \times 10^{-4} (\pm 2,5603 \times 10^{-4})T + 3,66002 \times 10^{-7} (1,32625 \times 10^{-7})T^2; R^2 = 0,79177$$

$$\text{FWHM (CoFe}_2\text{O}_4) = 0,76095 (\pm 0,15142) - 0,00101 (\pm 3,19874 \times 10^{-4})T + 4,5474 \times 10^{-7} (1,65369 \times 10^{-7})T^2; R^2 = 0,87411$$

Figura 13 - Evolução do tamanho de cristalito em função da temperatura de calcinação ternária (a).

$$\text{TC (CuFe}_2\text{O}_4) = 7,09419 (\pm 45,65285) + 0,06309 (\pm 0,08755)T - 3,54752 \times 10^{-5} (\pm 4,15718 \times 10^{-5})T^2; R^2 = 0,073982$$

$$\text{TC (Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 77,2925 (\pm 28,50708) - 0,09911 (\pm 0,06106)T + 5,19448 \times 10^{-5} (3,1949 \times 10^{-5})T^2; R^2 = 0,11417$$

$$\text{TC (Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4) = - 6140234 (\pm 47,14331) + 0,19161 (\pm 0,10357)T - 8,38661 \times 10^{-5} (\pm 5,51542 \times 10^{-5})T^2; R^2 = 0,79967$$

$$\text{TC (Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4) = - 48,78015 (\pm 24,94167) - 0,18405 (\pm 0,05462)T - 8,66259 \times 10^{-5} (\pm 2,90127 \times 10^{-5})T^2; R^2 = 0,87317$$

$$\text{TC (CoFe}_2\text{O}_4) = - 28,66683 (\pm 23,81753) + 0,11356 (\pm 0,05217)T - 4,86595 \times 10^{-5} (\pm 2,77304 \times 10^{-5})T^2; R^2 = 0,87027$$

Figura 14 - Evolução da microdeformação cristalina em função da temperatura de calcinação ternária (a).

$$\text{MCD (CuFe}_2\text{O}_4) = 0,4573 (\pm 0,3312) - 5,29805 \times 10^{-4} (\pm 6,37462 \times 10^{-4})T + 2,9484 \times 10^{-7} (\pm 3,03889 \times 10^{-7})T^2; R^2 = 0,75507$$

$$\text{MCD (Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,21241 (\pm 0,13753) + 1,66751 (\pm 2,995 \times 10^{-4})T - 9,25641 \times 10^{-8} (\pm 1,57643 \times 10^{-7})T^2; R^2 = -0,58091$$

$$\text{MCD (Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,9848 (\pm 0,24239) - 0,00149 (\pm 5,09923 \times 10^{-4})T + 6,85358 \times 10^{-7} (\pm 2,63038 \times 10^{-7})T^2; R^2 = 0,80374$$

$$\text{MCD (Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,63211 (\pm 0,13452) - 8,48544 \times 10^{-4} (\pm 2,84925 \times 10^{-4})T + 3,98843 \times 10^{-7} (\pm 1,47593 \times 10^{-7})T^2; R^2 = 0,78926$$

$$\text{MCD (CoFe}_2\text{O}_4) = 0,90402 (\pm 0,17956) - 0,0012 (\pm 3,79324 \times 10^{-4})T + 5,387 \times 10^{-7} (\pm 1,96108 \times 10^{-7})T^2; R^2 = 0,87488$$

Figura 15 - Evolução da cristalinidade relativa em função da temperatura de calcinação ternária (a).

$$\text{CRREL (CuFe}_2\text{O}_4) = 0,06608 (\pm 0,02935) + 20,56496 (\pm 0,02935)T$$

$$\text{CRREL (Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,07545 (\pm 8,24887) + 1,64118 (\pm 0,00885)T$$

$$\text{CRREL (Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,06413 (\pm 8,49626) + 24,68784 (\pm 0,0088)T$$

$$\text{CRREL (Co}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4) = 0,03466 (\pm 3,11477) + 46,39454 (\pm 0,00339)T$$

$$\text{CRREL (CoFe}_2\text{O}_4) = 0,03118 (\pm 6,0877) + 62,24967 (\pm 0,00663)T$$