

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN Faculdade de Ciências Exatas e Naturais – FANAT Departamento de Física Programa de Pós-Graduação em Física

José Jayson Xavier de Sousa

Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de Nanopartículas $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ e BiFeO₃@CoFe₂O₄

Mossoró-RN

2018

Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de Nanopartículas $CoFe_2O_4$ @BiFeO₃ e BiFeO₃@CoFe₂O₄

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. João Maria Soares **Coorientador**: Dr. Rodolfo Bezerra da Silva

Mossoró-RN

2018

Catalogação da Publicação na Fonte. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

X3s	Xavier de Sousa, José Jayson Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de Nanopartículas CoFe2O4@BiFeO3 e BiFeO3@CoFe2O4. / José Jayson Xavier de Sousa Mossoró, 2018. 101p.
	Orientador(a): Prof. Dr. João Maria Soares. Coorientador(a): Prof. Dr. Rodolfo Bezerra da Silva. Dissertação (Mestrado em Programa de Pós- Graduação em Física). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.
	 Ferrita de cobalto. 2. Ferrita de bismuto. 3. Estrutura núcleo@casca. I. Soares, João Maria. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

José Jayson Xavier de Sousa

Síntese, Caracterização Estrutural e Magnética de Nanopartículas CoFe₂O₄@BiFeO₃ e BiFeO₃@CoFe₂O₄

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em 22/05/2018 Banca Examinadora



Prof. Dy. João Maria Soares Orientador UERN

Fr.

Prof. Dr. Felipe Bohn Examinador externo

UFRN

Prof. Dr. José Alzamir Perreira da Costa

Examinador interno

UERN

Dedico esta dissertação primeiramente a Deus, pela força, foco e coragem durante toda esta longa caminhada, aos meus amados pais, João Maciel de Sousa ("in memoriam") e Maria Lúcia Xavier de Sousa, aos meus irmãos, Maria Jayla Xavier de Sousa e Jaildo Xavier de Sousa, a minha sobrinha, Kayane Kelly de Oliveira Sousa, a minha namorada Jessica Moreira Lima e também a todos os professores que me acompanharam durante minha vida acadêmica.

"Isso é relativamente simples" (**Nilson Sena**)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter permitido esta conquista e me ajudado nos momentos difíceis.

A minha família por ter me apoiado no meu caminho.

A minha namorada Jéssica Moreira Lima por estar sempre ao meu lado.

Aos professores que passaram por minha vida acadêmica.

Ao meu orientador João Maria Soares pela dedicação em orientar e corrigir meu trabalho.

Ao meu coorientador Rodolfo Bezerra da Silva pelas explicações e compromisso em me ajudar na pesquisa.

Ao meu amigo Ernani Dias da Silva Filho, bolsista do Lamop, por ter me ajudado bastante com as sínteses e medidas da minha pesquisa mostrando ter grande conhecimento e humildade.

Aos meus amigos em geral que tornaram essa caminhada menos cansativa e mais prazerosa.

À CAPES por financiar meu mestrado.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Resumo

Nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) foram sintetizadas e recobertas com ferrita de bismuto (BiFeO₃) através do método de co-precipitação para formar uma estrutura do tipo núcleo@casca. O processo inverso também foi realizado recobrindo BiFeO₃ com CoFe₂O₄. As amostras preparadas foram analisadas através de difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e magnetometria de amostra vibrante (MAV). As medidas de DRX mostraram a formação das fases cristalinas e que o diâmetro médio do núcleo de CoFe₂O₄ é de 56,8 nm e a casca de BiFeO₃ é 26,1 nm. Já o núcleo de BiFeO₃ da outra amostra apresentou picos de impureza devido a presença de Bi₂Fe₄O₉ e diâmetro médio de 94,9 nm. O CoFe₂O₄ da casca dessa amostra apresentou diâmetro próximo de 11,3 nm. O gráfico de δM mostrou que as interações magnéticas das partículas de CoFe₂O₄@BiFeO₃ são dipolares e de troca para 10 K e 100 K e apenas dipolar para temperatura ambiente. O fenômeno de "exchange bias" também foi observado nessas mesmas partículas, juntamente com uma alta razão M_r/M_s que varia com a temperatura, de 0,54 u.a. em 300 K a 0,85 u.a. em 50 K.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto (CoFe₂O₄), Ferrita de bismuto (BiFeO₃), Estrutura núcleo-casca.

Abstract

Nanoparticles of cobalt (CoFe₂O₄) were synthesized and coated with bismuth ferrite (BiFeO₃) by the co-precipitation method to form a core@shell structure. The reverse process was also performed by overlaying BiFeO₃ with CoFe₂O₄. The samples prepared were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SAM) and vibrating sample magnetometry (VSM). The XRD measurements showed the formation of the crystalline phases and that the average core diameter of CoFe₂O₄ is 56.8 nm and the shell of BiFeO₃ is 26.1 nm. Already the core of BiFeO₃ of the other sample showed impurity peaks due to the presence of Bi₂Fe₄O₉ and average diameter of 94.9 nm. The CoFe₂O₄ of the shell of this sample had a diameter close to 11.3 nm. The δM plot showed that the magnetic interactions of the CoFe₂O₄@BiFeO₃ particles are dipolar and exchange at 10 K and 100 K and only dipolar at room temperature. The "exchange bias" phenomenon was also observed in these same particles, along with a high M_r/M_s ratio varying with temperature, from 0.54 u.a in 300 K to 0.85 u.a in 50 K.

Keywords: Cobalt ferrite (CoFe₂O₄), Bismuth ferrite (BiFeO₃), Core-shell structure.

Lista de Figuras

1.1	Domínios magnéticos de ferromagnético.	23
1.2	Ciclo de histerese.	24
1.3	Domínios magnéticos de antiferromagnético	26
1.4	Domínios magnéticos de ferrimagnético	26
1.5	Barreira de energia e eixo de fácil magnetização	28
1.6	Gráfico de magnetização versus campo magnético de material superpara-	
	magnético	30
1.7	Orientação dos domínios ferroelétricos num ciclo de histerese ferroelétrica.	31
1.8	Estrutura do tipo espinélio.	34
1.9	Estrutura do tipo perovskita.	35
1.10	Estrutura do $BiFeO_3$	36
1.11	Estrutura núcleo@casca.	38
1.12	Tipos de estrutura núcleo@casca.	39
1.13	$CoFe_2O_4@BiFeO_3 e BiFeO_3@CoFe_2O_4 \dots \dots$	39
1.14	Quitina e Quitosana	41
2.1	Esquema de mistura das soluções	46
2.2	Rampa de calcinação da ferrita de bismuto	48
2.3	Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg)	50
2.4	Esquema difratômetro de raios X	50
2.5	Difratômetro de Raios X do LAMOp - UERN	51
2.6	Esquema ilustrativo do MAV	54

2.7	MAV do Lamop - UERN	55
2.8	Reprodução esquemática do MEV	56
2.9	MEV do Lamop - UERN	58
3.1	Difratograma de raios X para a amostra $CoFe_2O_4$. Os pontos pretos são os	
	dados obtidos do difratômetro de raios X, a linha vermelha mostra o Fit	
	obtido do refinamento Rietveld. Ficha catalográfica 1533163, disponível	
	em: http://www.crystallography.net/cod/	60
3.2	Difratograma de raios X para a amostra $BiFeO_3$. Os pontos pretos são	
	os dados obtidos do difratômetro de raios X, a linha vermelha mostra o	
	Fit obtido do refinamento Rietveld. Os planos do BiFeO_3 estão indicados	
	na cor preta e os do ${\rm Bi}_2{\rm Fe}_4{\rm O}_9$ estão na cor vermelha. Ficha catalográfica	
	1001090 para BiFeO3 e 1530918 para $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Fe}_4\mathrm{O}_9,$ disponíveis em: http:	
	//www.crystallography.net/cod/	61
3.3	Difratograma de raios X para a amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$. Os pontos	
	pretos são os dados obtidos do difratômetro de raios X, a linha vermelha	
	mostra o Fit obtido do refinamento Rietveld. Os planos do $\mathrm{CoFe_2O_4}$ estão	
	indicados na cor preta e os do $BiFeO_3$ estão na cor azul. Ficha catalográfica	
	1533163 para CoFe ₂ O ₄ e 1001090 para BiFeO ₃ , disponíveis em: http://	
	www.crystallography.net/cod/	63
3.4	Difratograma de raios X para a amostra $BiFeO_3@CoFe_2O_4$. Os pontos	
	pretos são os dados obtidos do difratômetro de raios X, a linha verme-	
	lha mostra o Fit obtido do refinamento Rietveld. Os principais planos do	
	${\rm CoFe_2O_4}$ estão indicados na cor preta e os do ${\rm BiFeO_3}$ estão na cor azul.	
	Ficha catalográfica 1001090 para BiFeO ₃ , 1533163 para CoFe ₂ O ₄ e 1530918	
	para $Bi_2Fe_4O_9$, disponíveis em: http://www.crystallography.net/cod/.	64
3.5	Imagens de microscopia eletrônica de var redura a) ${\rm CoFe_2O_4}$ e b) ${\rm BiFeO_3}$.	65
3.6	Imagens de microscopia eletrônica de var redura a) e b) ${\rm CoFe_2O_4@BiFeO_3},$	
	c) e d) BiFeO ₃ @CoFe ₂ O ₄	67

3.7	Ciclo de histerese da amostra CoFe $_2O_4$ em 300K	69
3.8	Ciclo de histerese da amostra BiFeO $_3$ em 300K	70
3.9	Ciclo de histeres e ${\rm BiFeO_3}$ encotrado na literatura	71
3.10	Ciclo de histerese da amostra ${\rm CoFe_2O_4@BiFeO_3}$ resfriada sem campo $~$	72
3.11	Gráfico a) $M_r,$ b) H_c e c) M_r/M_s em função da temperatura Co Fe ₂ O ₄ @BiFeO_3	
	resfriado sem campo.	74
3.12	Ciclo de histerese da amostra BiFeO_3@CoFe_2O_4 res friada sem campo. $\ . \ . \ .$	76
3.13	Gráfico a) $M_r,$ b) H_c e c) M_r/M_s em função da temperatura Bi FeO_3@CoFe_2O_4	
	resfriado sem campo aplicado.	77
3.14	Ciclo de histerese da amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ resfriada com campo de	
	100 Oe	79
3.15	Gráfico de deslocamento lateral dos ciclos de histerese da amostra $CoFe_2O_4@Bi$	FeO_3
	resfriada com campo de 100 Oe. Cada ponto do gráfico foi obtido através	
	da soma dos valores positivos e negativos de H_c divididos por dois	80
3.16	Gráfico a) $M_r,$ b) H_c e c) M_r/M_s em função da temperatura Co Fe_2O_4@BiFeO_3	
	resfriado com e sem campo aplicado.	81
3.17	Ciclo de histerese da amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ em 10K resfriada com cam-	
	pos de 100 Oe, 500 Oe e 1 kOe.	82
3.18	"Field cooling"- FC CoFe ₂ O ₄ @BiFeO ₃ com campo de a) $1~{\rm kOe}$ e b) $5~{\rm kOe}.$	84
3.19	Gráfico de δ m CoFe ₂ O ₄ @BiFeO ₃	86
3.20	Gráfico de δm_{troca} CoFe ₂ O ₄ @BiFeO ₃	87

Lista de Tabelas

2.1	Reagentes utilizados.	44
2.2	Elementos e suas respectivas massas molares	44
3.1	Dados da amostras	62
3.2	Dados de magnetização ${\rm CoFe_2O_4@BiFeO_3}$ em 10K res friada com campo. $% {\rm CoFe_2O_4}$.	83

Lista de Símbolos

- d: distância entre planos cristalinos
- E: energia
- e: carga do elétron
- $f_0:$ frequência de tentativas de vencer a barreira de energia de anisotropia
- H: campo magnético
- H_c : coercividade
- H_{max} : campo magnético máximo
- h: Constante de Planck
- $h,\,k,\,\mathrm{e}$ $l\!\!:$ índices de Miller
- $I_i^{obs}:$ intensidade de raios X observada para cada ponto
- $I_i^{calc}:$ intensidade de raios X calculada para cada ponto
- iej:índices da somatória
- K_a : constante de anisotropia
- k_B : constante de Boltzmann
- L: função de Langevin

- m_e : massa de um elétron
- M: magnetização
- M_d : magnetização remanente de desmagnetização
- M_r : magnetização remanente
- $M_s:$ magnetização de saturação
- $n{:}$ número inteiro positivo
- r: raio
- T: temperatura absoluta
- T_C : temperatura de Curie
- T_N : temperatura de Néel
- V: volume
- v: velocidade
- x, y e z: coordenadas cartesianas
- $w_i = \frac{1}{I_i^{\text{obs}}}$: peso para cada ponto na medida
- ΔE : barreira de energia
- $\varepsilon_i:$ diferença entre intensidade de raios X observada e calculada.
- $\theta :$ ângulo
- λ : comprimento de onda
- μ : momento magnético
- μ_0 : permeabilidade magnética no vácuo

 $\tau :$ tempo de relaxação

 $\tau_0 = \frac{1}{f_0}$: período das tentativas de vencer a barreira de energia de anisotropia χ : suscetibilidade magnética por unidade de volume

Sumário

Introdução

1	Rev	visão de literatura 2				
	1.1	1.1 Algumas propriedades magnéticas dos materiais				
		1.1.1 Ferromagnetismo	23			
		1.1.2 Antiferromagnetismo	25			
		1.1.3 Ferrimagnetismo	25			
		1.1.4 Paramagnetismo	27			
		1.1.5 Superparamagnetismo	27			
	1.2	Ferroeletricidade	30			
	1.3	Multiferróicos	32			
	1.4	4 Tipos de Ferritas				
	1.5	5 Ferrita de bismuto (BiFeO ₃) \ldots				
	1.6	5 Ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄)				
	1.7	7 Estrutura núcleo@casca				
	1.8	Método de co-precipitação	40			
		1.8.1 Quitosana	41			
2	Pro	cedimento Experimental e Métodos de Caracterização	43			
	2.1	Materiais utilizados	43			
	2.2	Procedimento experimental	44			
		2.2.1 Síntese das amostras de $(CoFe_2O_4)$ por co-precipitação	44			

		2.2.2	Síntese das amostras de CoFe $_2O_4@BiFeO_3$ por co-precipitação $\ . \ .$	46
	2.3 Métodos de caracterização			49
		2.3.1	Difratometria de raios X - DRX	49
		2.3.2	Magnetometria de amostra vibrante - MAV	53
		2.3.3	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	55
3	Res	ultado	s e discussões	59
	3.1	Difrate	ometria de raios X - DRX	59
	3.2	Micros	copia eletrônica de varredura - MEV	65
	3.3	Magne	tometria de amostra vibrante - MAV	68
C	onclu	sões		88
U.	JIICIU	15005		00
Pe	Perspectivas futuras			90
Re	Referências Bibliográficas			91

Introdução

De algumas décadas atrás até os dias de hoje, as ciências que estudam a estrutura fundamental e o comportamento da matéria em nível dos átomos e das moléculas estão em constante desenvolvimento. Essa chamada nanotecnologia vem revolucionando o mundo da ciência, trazendo fortes expectativas para o desenvolvimento de países e indústrias [1]. O ponto inicial da nanotecnologia foi a palestra proferida por Richard Feynman em 1959, onde o mesmo propôs a manipulação de átomos e que o homem não necessitava aceitar os materiais da forma que a natureza provê, desde que as leis da natureza não sejam afetadas [1]. O que ele acreditava era que se ao invés de fazer uso de minerais "brutos", trabalhássemos com certos arranjos de átomos, teríamos uma variedade incrível de novos materiais com a junção das propriedades que as substâncias podem ter, surgindo assim um vasto leque de possibilidades [2]. Desde então uma revolução vem acontecendo na ciência, com o intuito de manipular a estrutura da matéria e criar arranjos que possibilitem produzir novos materiais e aplicações.

O prefixo "nano" vem do grego "nânos", que significa anão, muito pequeno [1]. Mais precisamente, a 11^a Conferência Internacional de Pesos e Medidas deliberou em 1960 chamar nano ao milésimo do milionésimo [1]. Desse modo o nanômetro é um milésimo do milionésimo do metro, ou seja, 10^{-9} metros.

Algumas dessas partículas em escala nanométricas possuem propriedades magnéticas notáveis. Nanopartículas com essas características são sintetizadas por vários processos diferentes, seja por via química ou física.

Existe um interesse crescente pelas nanopartículas de ferritas magnéticas por suas

amplas aplicações em vários campos tecnológicos, incluindo ímãs permanentes, fluidos magnéticos, entrega de medicamentos magnéticos e armazenamento de informações de alta densidade [3].

As ferritas possuem propriedades magnéticas que variam com o tamanho. Por exemplo, a maior coercividade é alcançada em um tamanho crítico característico do material, abaixo do qual a coercitividade novamente começa a diminuir com a diminuição do tamanho da partícula. Com um tamanho suficientemente pequeno das partículas, a coercividade torna-se zero e as partículas com esse efeito são chamadas de superparamagnéticas [4].

Duas dessas ferritas foram alvo dessa pesquisa, a ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) e a de bismuto (BiFeO₃). CoFe₂O₄ é ferrimagnético e tem uma boa estabilidade química e dureza mecânica [3]. Já BiFeO₃ possui propriedades interessantes por ser um multiferróico contendo ferroeletricidade e antiferromagnetismo [5, 6, 7] que serão melhores detalhados nos capítulos seguintes.

Há também os materiais do tipo núcleo@casca (core@sheel) que podem combinar diferentes propriedades de dois ou mais materiais que os constituem, manipulando a estrutura de forma a alcançar as funcionalidades desejadas em uma única nanopartícula. Esse tipo de material tem sido amplamente estudado com o objetivo de obter e descobrir novas propriedades e aplicações econômicas visando o melhoramento na vida cotidiana [8]. Por exemplo, os melhores imãs existentes são caros por conta do uso de terras-raras [8]. Com a obtenção das características certas em uma nanopartícula, as terras-raras podem ser substituídas por um material do tipo núcleo@casca.

O presente trabalho teve a finalidade de sintetizar através do processo de coprecipitação, ferritas de cobalto e de bismuto puras e revestir uma com a outra, formando uma estrutura núcleo@casca. Foram realizadas inúmeras tentativas para formar as melhores amostras possíveis. As caracterizações estruturais e magnéticas foram realizadas nas melhores amostras obtidas, puras e revestidas, com o intuito de comparar as propriedades antes e depois do revestimento. Nesta dissertação serão discriminadas as principias características dos materiais estudados e alguns conceitos relevantes sobre os fenômenos magnéticos úteis para o entendimento dos resultados obtidos nessa pesquisa. Posteriormente serão descritos os procedimentos experimentais e as técnicas de caracterização utilizadas, seguidos dos resultados e discussões. Por último, são apresentadas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Revisão de literatura

Neste capítulo serão abordados os principais assuntos estudados no decorrer dessa dissertação. Discutiremos desde uma breve introdução ao magnetismo e propriedades ferróicas em geral até as características magnéticas e estruturais da ferrita de bismuto $(BiFeO_3)$ e da ferrita de cobalto $(CoFe_2O_4)$ e por fim, trataremos sobre estruturara núcleo@casca.

1.1 Algumas propriedades magnéticas dos materiais

As propriedades magnéticas de uma substância podem ser identificadas através de métodos apropriados e pode-se classifica-las em 5 grandes classes, as quais são: diamagnética, paramagnética, ferromagnética, ferrimagnética e antiferromagnética. Contudo as propriedades magnéticas surgem inteiramente dos elétrons do átomo, que têm um momento magnético em virtude de seu movimento orbital e de seu spin. O núcleo também tem um pequeno momento magnético, mas é insignificante em comparação com o dos elétrons, e não afeta as propriedades magnéticas como um todo. O movimento orbital de um elétron ao redor do núcleo pode ser comparado a uma corrente em um circuito de fio sem resistência; ambos são equivalentes a uma circulação de carga. O momento magnético (μ) de um elétron, devido a esse movimento, pode ser calculado por [9]:

$$\mu = (\acute{a}rea \ do \ loop)(corrente) \tag{1.1}$$

E para isso devemos conhecer o tamanho e a forma da órbita e a velocidade do elétron. Na teoria original (1913) de Bohr do átomo, o elétron se move com velocidade v em uma órbita circular de raio r [9]. Nas unidades do sistema internacional (SI), a carga do elétron (e) é medida em coulombs e a corrente ou carga que passa por um determinado ponto por unidade de tempo é $\frac{ev}{2\pi r}$. Portanto:

$$\mu_{(\acute{o}rbita)} = \pi r^2 (\frac{ev}{2\pi r}) = \frac{evr}{2}$$
(1.2)

Um postulado adicional da teoria foi que o momento angular do elétron deve ser um múltiplo inteiro de $\frac{h}{2\pi}$, onde h é a constante de Planck [9]. Assim sendo,

$$m_e vr = n(\frac{\mathbf{h}}{2\pi}) \tag{1.3}$$

onde m_e é a massa do elétron. Combinado as relações (1.3) e (1.2), temos:

$$\mu_{(\acute{o}rbita)} = \frac{eh}{4\pi m_e} \tag{1.4}$$

para o momento magnético do elétron na primeira órbita (n=1) de Bohr.

Spin é uma propriedade intrínseca de elétrons em todos os estados da matéria em todas as temperaturas. O elétron se comporta como se estivesse, em certo sentido, girando sobre seu próprio eixo, e associado a esta rotação são definidas quantidades de momento magnético e momento angular. Os átomos contêm elétrons que giram em torno de seus próprios eixos e movem-se em suas órbitas. O momento magnético associado a cada tipo de movimento é uma quantidade vetorial, paralela ao eixo de rotação e normal ao plano da órbita, respectivamente [9]. O momento magnético do átomo é a soma vetorial de todos os seus momentos eletrônicos, e surgem duas possibilidades:

- Os momentos magnéticos de todos os elétrons estão orientados de maneira que cancelam uns aos outros, e o átomo como um todo não tem momento magnético resultante. Esta condição leva ao diamagnetismo [9] que não será abordado neste trabalho, pois não é relevante para o mesmo.
- 2. O cancelamento de momentos eletrônicos é apenas parcial e o átomo fica com um momento magnético líquido, tornado-se um átomo magnético. As substâncias constituídas por átomos deste tipo são para-, ferro, antiferro ou ferrimagnéticas [9].

Vejamos algumas dessas classificações.

1.1.1 Ferromagnetismo

Substâncias ferromagnéticas possuem magnetização espontânea, ou seja, momento magnético por unidade de volume, mesmo em campos magnéticos aplicados iguais a zero [10, 11, 12]. Materiais deste tipo são encontrados no cotidiano, um exemplo disso são os imãs de geladeira. A existência de um momento espontâneo sugere que os momentos magnéticos dos elétrons devido ao spin e a sua órbita estão arranjados de uma maneira que somam uma contribuição positiva para a magnetização líquida. Nestes materiais, existem regiões (figura 1.1) onde os momentos magnéticos ficam alinhados paralelamente sem a necessidade de campo, elas são denominadas de domínios magnéticos [11].



Figura 1.1: Domínios magnéticos de ferromagnético. Adaptado de: https://fisicacontemporanea.files.wordpress.com/2013/02/ imagen-1-de-ferromagnetismo.jpg?w=300&h=270;. Acesso em nov. 2017.

Se um campo magnético externo é aplicado a um ferromagneto como o ferro, os momentos magnéticos atômicos irão alinhar-se com ele e quando o campo é removido, parte do alinhamento é mantido tornando o material magnetizado por tempo indeterminado. Essa parte do alinhamento mantida é chamada de magnetização remanente (M_r) e só pode ser desfeita atingir a temperatura em que o material perde o ordenamento de seus momentos magnéticos ou através da aplicação de um campo magnético na direção oposta [11]. A caracterização magnética dos materiais é feita, principalmente, a partir do gráfico de sua magnetização (M) em função da intensidade do campo magnético aplicado (H), onde muitos parâmetros importantes do material magnético podem ser medidos, como a magnetização de saturação (M_s) , a coercividade (H_c) e magnetização remanente (M_r) [13]. Vejamos o gráfico de magnetização ou ciclo de histerese de um material ferromagnético na figura 1.2: Digamos que uma amostra esteja com seus momentos magnéticos



Figura 1.2: Ciclo de histerese.

Disponível em: http://player.slideplayer.com.br/20/6150459/data/images/img107.jpg;. Acesso em nov. 2017.

desalinhados, ao aplicar um campo magnético (H), eles irão se alinhar até atingir a magnetização de saturação (M_s) . Quando o campo (H) é retirado aos poucos, a magnetização (M) vai diminuindo, mas não totalmente, até chegar em um certo valor quando o campo (H) é nulo, que é a magnetização remanente (M_r) . Desse ponto em diante, ao aplicar um campo magnético (H) no sentido contrário, a magnetização (M) diminui até ficar nula e inverter seu sentido até o ponto de saturação do lado oposto. O processo é feito até fechar o ciclo completo. O campo magnético (H) de sentido contrário que faz a amostra ficar com magnetização (M) nula é o campo coercivo ou coercividade (H_c) e essa abertura vista na figura 1.2 é a histerese. Em outras palavras, o ciclo de histerese mostra o quanto um material se magnetização depois que o campo é retirado [11].

Outra forma de desfazer o alinhamento da magnetização remanescente (M_r) é aumentando a energia térmica, pois as partículas se agitarão cada vez mais com o aumento da temperatura e ficarão desorganizadas. Quando a temperatura atinge um valor crítico chamada temperatura de Currie (T_c) a interação é totalmente destruída e o material passa a ser paramagnético [11].

1.1.2 Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo consiste no alinhamento antiparalelo em pares dos momentos magnéticos em cada domínio como mostra a figura 1.3. Esse comportamento se estende por toda a estrutura cristalina do material e com isso a magnetização resultante é nula [11].

Assim como o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo perde seu ordenamento em determinada temperatura, chamada temperatura de Néel (T_N) , acima da qual, os compostos passam a ser paramagnéticos [11].

1.1.3 Ferrimagnetismo

As substâncias ferrimagnéticas exibem uma substancial magnetização espontânea à temperatura ambiente, assim como o ferromagnetismo eles consistem em domínios que possuem magnetização líquida, e exibem os fenômenos de saturação magnética e histerese [9]. Nos domínios magnéticos desse tipo de material, os spins estão alinhado antipa-



Figura 1.3: Domínios magnéticos de antiferromagnético Adaptado de: https://fisicacontemporanea.files.wordpress.com/2013/02/ imagen-1-de-ferromagnetismo.jpg?w=300&h=270;. Acesso em nov. 2017.

ralelamente, mas não possuem mesma magnitude, por causa disso anulam uns aos outros parcialmente [11, 12]. A figura 1.4 ilustra um material onde temos spin inteiro e spin 1/2 opostos em domínios magnéticos, onde o tamanho das setas indicam a magnitude dos spins.



Figura 1.4: Domínios magnéticos de ferrimagnético Adaptado de: https://fisicacontemporanea.files.wordpress.com/2013/02/ imagen-1-de-ferromagnetismo.jpg?w=300&h=270;. Acesso em nov. 2017.

Sua magnetização espontânea desaparece acima de uma certa temperatura crítica, também chamada de temperatura de Curie (T_C) , e então elas se tornam paramagnéticas [9, 11].

1.1.4 Paramagnetismo

O paramagnetismo corresponde a uma susceptibilidade positiva, de modo que um campo magnético aplicado induz uma magnetização que alinha paralelamente ao campo magnético aplicado que a causou [10, 12]. A suscetibilidade magnética por unidade de volume no S.I é definida por [10]:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{H} \tag{1.5}$$

onde H é a intensidade do campo magnético, M é a magnetização e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo. Os momentos magnéticos dos átomos, devido a elétrons desemparelhados e sem um campo magnético aplicado, apontam em direções aleatórias em cada domínio porque os momentos magnéticos em átomos vizinhos interagem apenas muito fracamente uns com os outros e podem ser assumidos como independentes. Isso faz com que a magnetização resultante do material como um todo seja nula devido a essas direções aleatórias. A aplicação de um campo magnético alinha-os, de maneira que haja uma magnetização induzida de acordo com a intensidade do campo magnético aplicado [12].

1.1.5 Superparamagnetismo

Determinados materiais que apresentem uma dessas propriedades descritas anteriormente, podem exibir superparamagnetismo devido a uma diminuição de volume, transformando suas regiões de domínios em uma única região, o monodomínio.

Considere uma partícula com anisotropia uniaxial, na presença de um campo magnético aplicado na direção do eixo de fácil magnetização. Em uma temperatura não nula, devido à agitação das partículas, os momentos magnéticos podem variar suas direções [14]. Se o volume de cada partícula for V, e a densidade de energia de anisotropia de cada partícula for K_a , então a barreira de energia ΔE que deve ser superada para uma partícula poder reverter sua magnetização é $K_a V$ [9], pois a energia de anisotropia é dada por [15]:

$$E = K_a V \sin^2 \theta \tag{1.6}$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização como podemos observar na figura 1.5: Em 1949, Néel apontou que se as partículas de domínio único



Figura 1.5: Barreira de energia e eixo de fácil magnetização Fonte: Adaptado de Lima (2015)[8].

se tornassem pequenas o suficiente, o K_aV ficaria tão pequeno (da ordem de k_BT , ou menor) que as flutuações de energia poderiam superar as forças de anisotropia e inverter espontaneamente a magnetização de uma partícula de uma direção fácil para a outra, mesmo na ausência de um campo aplicado. Ao aplicar um campo magnético nesse tipo de partículas, haverá uma competição entre o campo que tenta alinhar os momentos magnéticos e as flutuações térmicas que tentam desordena-los [9]. Quando os spins se orientam em outra direção de fácil magnetização, há um intervalo de tempo em que eles relaxam passando de uma direção de equilíbrio para outra, chamado tempo de relaxação (τ) [9, 11, 14]. O tempo de relaxação τ é determinado pela equação (1.7) de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right) \tag{1.7}$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, τ_0 é uma constante que vale

aproximadamente 10^{-9} s relacionada a frequência de tentativas de vencer a barreira ($\tau_0 = \frac{1}{f_0}$) [16] e K_aV é a barreira efetiva de energia que separa os dois estados de equilíbrio [14, 15]. Se $K_BT \gg K_aV$ (altas temperaturas ou pequenos volumes), τ tende a ser muito menor que o tempo característico de uma medida, o momento magnético total de cada partícula ficará oscilando rapidamente e a média temporal da magnetização do sistema durante a medida será nula, se assemelhando ao paramagnetismo, mas com a diferença dos valores dos momentos envolvidos que são da ordem de milhares de magnétions de Bohr no estado superparamagnético. Por outro lado, se τ for maior que o tempo de medida, cada partícula terá seu momento magnético total impedido de ser revertido durante uma medida e a magnetização terá uma direção fixa, assim, a partícula se encontra em um estado dito bloqueado [12, 14, 15, 16]. O inverso de τ , pode ser interpretado como a frequência com que a magnetização da partícula assume seus estados energéticos de menor energia, ou simplesmente estados de equilíbrio.

O tratamento clássico deste sistema segue a mesma formulação do paramagnetismo, só que com momentos magnéticos de ordem superior. Logo, a magnetização em função do campo M = M(H), considerando uma anisotropia desprezível entre os monodomínios superparamagnéticos, é dado por [8, 17]:

$$\frac{M}{M_s} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$$
(1.8)

onde L é a função de Langevin¹, μ é o momento magnético e M_s é a magnetização de saturação. Com a equação (1.8), podemos verificar se um sistema é superparamagnético ou não. Para isso, basta realizar medidas de magnetização em diversas temperaturas. Plotando um gráfico de M/M_s versus H/T de todas as medidas, espera-se que todas as curvas convirjam para uma única (curva de Langevin), se o sistema for um superparamagneto perfeito, o que na prática geralmente não ocorre, devido a existência de uma distribuição de tamanhos de grãos, uma distribuição de eixo anisotropia aleatória, anisotropia de superfície, interações magnéticas entre as partículas ou à presença de partículas

¹Função de Langevin: $L(x) = \operatorname{coth}(x) - \frac{1}{x}$

bloqueadas [8, 15, 17]. Por causa desses fatores muitas vezes em sistemas reais não é possível obter um bom ajuste de uma curva experimental [15, 17].

Portanto, o superparamagnetismo é observado em partículas que apresentam anisotropia uniaxial [14] em que o tempo de relaxação seja menor que o tempo necessário para realizar a medida [15] e que exibem coercividade igual a zero [14] como mostrado na figura 1.6:



Figura 1.6: Gráfico de magnetização versus campo magnético de material superparamagnético.

Fonte: Fungaro et al. (2010) [18].

Contudo, dois aspectos do comportamento superparamagnético que são sempre verdadeiros, são que as curvas de magnetização medidas em diferentes temperaturas superpõem quando M é plotado como uma função de H/T e que não há histerese, de modo que tanto a remanência quanto a coercividade sejam zero [9].

1.2 Ferroeletricidade

De maneira análoga ao ferromagnetismo, os materiais ferroelétricos, em vez de possuírem momentos magnéticos, são dielétricos polares que possuem uma polarização espontânea mesmo na ausência de um campo elétrico externo. A polarização espontânea no material pode não ser uniforme, pois exibem regiões de domínios ferroelétricos. Uma só orientação para a polarização das diferentes regiões de domínios, ocorre com a aplicação de um campo elétrico externo, podendo ainda, ocorrer uma inversão na orientação da polarização devido à ação do campo. A retirada do campo faz com que haja uma polarização espontânea remanescente [19]. No ciclo de histerese ferroelétrico da figura 1.7, podemos visualizar melhor.



Figura 1.7: Orientação dos domínios ferroelétricos num ciclo de histerese ferroelétrica. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/281532486_fig1_ Figura-5-Orientacao-dos-dominios-num-ciclo-de-histerese-ferroeletrica-30;. Acesso em nov. 2017.

Esta polarização espontânea está relacionada ao deslocamento dos íons dentro da célula unitária, o que faz com que o centro das cargas positivas não coincida com o centro das cargas negativas, dando origem a um momento de dipolo permanente e reversível no interior do material [19].

Este tipo de material sofre transição de fase a partir de uma fase de alta temperatura a uma fase de baixa que possui uma polarização espontânea cuja direção pode ser invertida por um campo elétrico aplicado [20]. Nesse estado, as partículas apresentam propriedades ferroelétricas até atingirem uma temperatura crítica, chamada temperatura de Curie, onde acima da qual o material passa a ser denominado de paraelétrico [19](análogo ao paramagnetismo).

1.3 Multiferróicos

Por definição, um multiferróico é um material que possui simultaneamente dois ou mais dos chamados parâmetros de ordem ferróicas - ferroelétrica, ferromagnetismo e ferroelasticidade² [20, 21, 22]. Este é um fenômeno raro, uma vez que a ferroeletricidade e o ferromagnetismo normalmente são mutuamente exclusivos. A possibilidade de acoplar parâmetros de ordem magnética e eletrônica com a chance de manipular um através do outro capturou a imaginação de pesquisadores em todo o mundo. O acoplamento magnetoelétrico permite manipular o estado elétrico de um material multiferróico através de um campo magnético ou vice-versa [22, 23, 24] e isso é a chave para futuras aplicações de materiais multiferroicos.[25].

Devido às suas propriedades físicas fundamentais, os materiais multiferróicos possuem imenso potencial para aplicações multifuncionais em armazenamento de dados, memória de acesso aleatório, filtros, atenuadores³, sensores, dispositivos fotovoltaicos, mídia de armazenamento de dados magnéticos, dispositivos lógicos, etc [26, 27].

1.4 Tipos de Ferritas

As ferritas são materiais magnéticos, que incluem toda a família de óxidos contendo Fe e um outro íon metálico divalente (A) [14]. Dois dos subgrupos das ferritas são, os espinélios $(AFe_2O_4)^4$ e as perovskitas $(AFeO_3)$ [9, 20].

O grupo dos espinélios, apresentam um grande valor tecnológico, devido a suas diferenciadas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. As ferritas do tipo espinélio como o $CoFe_2O_4$, são compostos iônicos, e suas propriedades magnéticas são devidas aos íons magnéticos que eles contêm. Sabendo que os íons metálicos em um cristal de ferrita

 $^{^2 \}mathrm{Esse}$ último assunto não será abordado nessa dissertação, pois o material trabalhado não possui essa propriedade.

 $^{^{3}}$ Um atenuador é um dispositivo eletrônico que reduz a amplitude ou a potência de um sinal, sem distorcer sensivelmente a sua forma de onda. Efetivamente, Um atenuador é o oposto de um amplificador, embora os dois trabalhem utilizando métodos diferentes.

⁴"A" representa um metal de transição (Ex.: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc...).

ocuparam dois tipos de posição cristalograficamente diferentes, denominados sítios A e sítios B, Néel fez o pressuposto básico de que a força de troca que atua entre um íon em um sítio A e um íon em um sítio B é negativa, como em um antiferromagnético, portanto, existe uma rede de íons A espontaneamente magnetizada em uma direção e uma rede de íons B magnetizada na direção oposta. No entanto, em um material ferrimagnético, as magnitudes das magnetizações dos sítios A e B não são iguais, por esse motivo os dois momentos magnéticos opostos não se cancelam, e uma magnetização espontânea líquida resulta. [9]. Esse alinhamento dos momentos magnéticos antiparalelos, com números desiguais de spins nas duas direções, é que fornece o momento magnético resultante diferente de zero [14].

Os espinélios possuem estrutura complexa, na medida em que existem oito unidades de fórmula química, ou um total de $8 \times 7 = 56$ íons, por unidade de célula. Os grandes íons de oxigênio (raio de cerca de 0,13 nm) são empacotados bastante juntos em um arranjo cúbico centrado na face e os íons metálicos muito menores (raios de cerca de 0,07 a 0,08 nm) ocupam os espaços entre eles. Estes espaços são de dois tipos. Um é chamado de um sítio tetraédrico ou A, porque está localizado no centro de um tetraedro cujos cantos são ocupados por íons de oxigênio e o outro é chamado de um sítio octaédrico ou B, porque os íons de oxigênio ao redor dele ocupam os cantos de um octaedro [9]. Os ambientes cristalográficos dos sítios A e B são, portanto, notavelmente distintos como ilustra a figura 1.8.

Os espinélios são classificados quanto a sua estrutura cristalina como normais, inversos ou intermediários [28, 29]. A fórmula geral estrutural da ferrita pode ser escrita como $(A_{1-x}Fe_x)[A_xFe_{2-x}]O_4$,⁵ onde x representa o chamado grau de inversão que define qual fração dos sítios é ocupada por cada cátion [30]. Na ferrita espinélio normal (x =0) os cátions bivalentes estão localizados no sítio tetraédrico e os de trivalentes⁶ no sítio octaédrico, possuindo como fórmula geral (A)[Fe₂]O₄ [28, 31]. A ferrita espinélio inverso (x = 1), descrito pela fórmula (Fe)[AFe]O₄, apresenta seus cátions bivalentes e metade

 $^{^{5}(}$) representa os sítios tetraédricos e [] os octaédricos.

⁶No caso das ferritas, o cátion trivalente é o Fe^{3+} .



Figura 1.8: Estrutura do tipo espinélio. Adaptado de: http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl204.html;. Acesso em nov. 2017.

dos cátions trivalentes de ferro localizados nos sítios octaédricos e os cátions trivalentes restantes distribuem-se ao logo dos demais sítios tetraédricos [28, 31]. Já os espinélios intermediários (0 < x < 1), o parâmetro de inversão não é inteiro, [16] podendo haver, por exemplo, 20% de um cátion ocupando o sítio A e 80% o B.

As ferritas com estrutura perovskita como o BiFeO₃, na sua forma ideal, que são descritas pela fórmula geral AFeO₃, consistem em cubos constituídos por três elementos químicos distintos (A, Fe e O) que estão presentes numa proporção de 1: 1: 3 [32]. Os átomos A e Fe são cátions metálicos (íons com carga positiva) e os átomos de O são anions (íons com carga negativa). A figura 1.9 ilustra a estrutura de uma perovskita. Um cation A (o maior dos dois tipos de metais) fica no centro de cada cubo, os cations de Fe ocupam todos os oito cantos e os anions de O^{2-} estão nos pontos médios das 12 arestas do cubo. Cada cubo está cercado por todos os lados por outros cubos e estes compartilham cantos e bordas, assim qualquer cubo dado está em plena posse de apenas uma fração dos átomos periféricos. Quando esse compartilhamento é levado em consideração, cada cubo é considerado como tendo um átomo A, um átomo Fe completo e três átomos O^{2-} completos [32].

A valência dos íons A e Fe não é especificada, entretanto, a valência total de ambos (A + Fe) deve ser igual a 6 para balancear o O^{2-} da fórmula AFeO₃ [33].



Figura 1.9: Estrutura do tipo perovskita. Adaptado de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Perovskita-wiki.jpg#/media/File: Kristallstruktur_Perovskit.png;. Acesso em nov. 2017.

1.5 Ferrita de bismuto ($BiFeO_3$)

BiFeO₃ tem sido intensamente estudado desde 1960, por ser multiferróico devido à coexistência de propriedades antiferromagnéticas e ferroelétricas na forma global desse material, com temperatura de Néel $T_N \approx 643$ K e temperatura de Curie $T_C \approx 1103$ K [5, 6, 7].

Essas propriedades superiores prometem uma ampla gama de aplicações, como novos sensores magnetoelétricos, rádio, televisão, micro-ondas e comunicação por satélite, dispositivos lógicos e, em particular, o baixo consumo de energia e os dispositivos de memória magnetoelétrica de alta densidade [34]. Embora seja um material de aplicação promissora, sua aplicação ainda não é viável devido às dificuldades em ser formado. O principal problema deste sistema é a dificuldade de obtê-lo em fase pura por métodos convencionais, pois ao sintetiza-lo, várias fases secundárias são formadas simultaneamente como Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [6, 7, 35].

Esse composto apresenta distorções a partir da estrutura cúbica ideal formando uma estrutura romboédrica com grupo espacial de simetria R3c [7, 36, 37, 38, 39], ilustrada na figura 1.10, onde os octaedros de oxigênio são deslocados ao longo da diagonal [111], induzindo ordenamento ferroelétrico [5]. Kiselev et al. (1963) [40] realizaram experimentos


Figura 1.10: Estrutura do BiFeO₃. Adaptado de: http://sites.unicentro.br/wp/gfama/estruturas-perovskita/;. Acesso em abr. 2017.

de difração de nêutrons e mostraram que o ordenamento magnético local de curto alcance é do tipo G, ou seja, cada spin de Fe³⁺ é acoplado antiferromagneticamente com os seus seis vizinhos mais próximos de Fe³⁺. Portanto, o magnetismo deriva do íons Fe³⁺ que se encontra rodeado por seis íons de oxigênio O²⁻, os cátions estão ordenados na forma de um antiferromagnético do tipo-G [39, 41]. Os parâmetros de rede romboédricos de célula unitária são de a = 3,96 Å e α = 89°28' à temperatura ambiente [39, 41].

BiFeO₃ pode ser obtido por vários métodos, alguns de maneira pura, ou seja, sem fases secundárias. Xu et al. (2009) [42] e Fu et al. (2012) [43] obtiveram pós de BiFeO₃ com fase pura em baixa temperatura através do método de sol-gel. Tadjarodi e Shahrab (2016) [44] sintetizaram nanopartículas de BiFeO₃ por irradiação de microondas em potência 900 W por 20 min. Este procedimento é simples, de baixo custo, seguro e adequado para a preparação de nanopartículas industriais. O tamanho das nanopartículas obtidas foi de 65 nm e o valor da magnetização de saturação (M_S) de 0,66 emu/g. Muneeswaran et al. (2013) [7] obtiveram pós de ferrita de bismuto através de uma rota química pelo processo de co-precipitação. O pó de fase pura foi obtido a uma temperatura de calcinação de 600 °C.

1.6 Ferrita de cobalto $(CoFe_2O_4)$

Ferrita de cobalto (CoFe₂O₄), é considerada um potencial candidato para ímãs permanentes, fluidos magnéticos, entrega magnética de medicamentos, dispositivos de microondas e armazenamento de informações de alta densidade [3]. Isto é devido às suas propriedades magnéticas, pois a ferrita de cobalto "bulk" tem coercividade, magnetização de saturação e temperatura de Curie de 900 Oe, 80 emu/g e 790 K, respectivamente, que são consideravelmente diferente da sua forma nanocristalina [45], juntamente com boa dureza mecânica e estabilidade química [3]. Essas características, e também o fato de que as propriedades magnéticas das partículas de ferrita dependem fortemente de seu tamanho, justificam qualquer esforço para produzir essas partículas ajustadas em tamanho com diâmetros que variam desde o limite superparamagnético de 10 nm até o tamanho crítico de domínio único de 70 nm [3, 46].

O CoFe₂O₄ tem uma estrutura do tipo espinélio parcialmente inversa pertencente ao grupo espacial Fd-3m, com parâmetro de rede de aproximadamente 0,834 nm [8, 47, 48] e fórmula $(Co_{1-x}Fe_x)[Co_xFe_{2-x}]O_4^7$, [2, 49]. A razão de ocupação do site, Fe (A) / Fe [B], depende dos procedimentos de preparação [2, 49]. Esse material exibe ordenação ferrimagnética, provenientes da presença de diferentes momentos magnéticos dos mesmos cátions em diferentes locais [5]. Como visto anteriormente, as ferritas do tipo espinélio possuem momentos magnéticos opostos diferentes que não se cancelam, resultando em uma magnetização espontânea líquida, é o caso da ferrita de cobalto, que exibe ferrimagnetismo em temperatura ambiente.

Toksha et al. (2008) [50], em sua análise das propriedades magnéticas de nanopartículas de ferrita de cobalto, reportaram alta coercividade H_c e baixa magnetização de saturação M_s à temperatura de 77 K para amostras de CoFe₂O₄, sintetizadas pelo processo de auto combustão (sol-gel), quando comparados aos valores em temperatura ambiente [51]. O aumento no campo coercivo H_c foi atribuída ao aumento na anisotropia cristalina em baixas temperaturas, enquanto a baixa magnetização de saturação foi atri-

⁷() representa os sítios tetraédricos e [] os octaédricos, como informado anteriormente.

buída ao desordenamento de spins superficiais, importantes neste caso, já que o tamanho médio de suas partículas varia entre 11 e 40 nm [50, 51].

Diferentes resultados relacionados às propriedades de nanopartículas de ferrita de cobalto são encontrados em outras referências [3, 46, 52, 53, 54, 55] podendo chegar a uma coercividade de até 9,4 kOe. Isto se deve a alta sensibilidade de suas propriedades físicas ao tamanho e ao processo de síntese utilizado [8, 51].

1.7 Estrutura núcleo@casca

Há partículas com propriedades e aplicações interessantes, mas às vezes um único elemento não satisfaz todos os requisitos. É preciso modificar o sistema através de sua geometria, unindo elementos de tal forma que uma única partícula possua duas ou mais propriedades exigidas. As estruturas núcleo@casca como mostradas na figura 1.11, são capazes disso.



Figura 1.11: Estrutura núcleo@casca. Adaptado de: https://www.pcimag.com/articles/98223-core-shell-nanoparticle-metal-oxide-infusion;. Acesso em nov. 2017.

Do ponto de vista das aplicações, a motivação é a chance de combinar diferentes funcionalidades de dois materiais magnéticos nas propriedades magnéticas efetivas de uma única nanopartícula. Do ponto de vista do magnetismo fundamental, há interesse em novas fases magnéticas que podem emergir das propriedades intrínsecas do núcleo e dos materiais da casca e das interações entre os dois [56]. O núcleo e a casca podem ser diferentes materiais ou os mesmos materiais com diferentes estruturas. A figura 1.12, mostra a representação esquemática de diferentes tipos de partículas núcleo@casca.



Figura 1.12: Tipos de estrutura núcleo@casca. Fonte: adaptado de Hayes et al. (2014) [57].

O núcleo pode ser uma única esfera ou agregação de várias pequenas esferas, uma concha vazia com uma pequena esfera dentro, anexo de esferas menores em uma esfera de núcleo grande, ter esferas do núcleo agregadas ou ter mais de uma casca [57].

No nosso caso, foram realizadas sínteses com o núcleo formado por ferrita de cobalto em diferentes tamanhos e a casca por ferrita de bismuto, e de maneira inversa, com ferrita de bismuto no núcleo com casca de ferrita de cobalto, como ilustrado na figura 1.13



Figura 1.13: $CoFe_2O_4$ @BiFeO_3 e BiFeO_3@CoFe_2O_4 Fonte: adaptado de Zhang e Yan (2013) [58].

Já existem alguns trabalhos publicados na literatura sobre $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ [23, 59, 60] e BiFeO₃@CoFe₂O₄ [26, 61, 62, 63, 64], sintetizados por vários métodos para se obter propriedades desejadas em diferentes tipos de aplicações.

1.8 Método de co-precipitação

Um precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida [65]. Mas, nem sempre é perfeitamente puro, pois pode conter quantidades variáveis de impurezas dependentes da natureza do precipitado e das condições de precipitação [66]. A contaminação do precipitado por substâncias que são normalmente solúveis é denominada co-precipitação [66].

A co-precipitação é um fenômeno no qual os compostos normalmente solúveis são removidos de uma solução durante a formação de um precipitado [67].

Assim, na literatura química, o termo co-precipitação refere-se a uma contaminação do precipitado por cátions indesejáveis que normalmente são solúveis nas condições da precipitação dos cátions de interesse, aqueles que se deseja precipitar. Assim o coprecipitado é um componente que contamina o precipitado de interesse. Na área de ciências e engenharia de materiais, o termo co-precipitação é utilizado para designar o método de preparação de pós precursores, no qual a solução contendo a mistura de cátions é condicionada de tal maneira que estes precipitam juntos. Portanto, o método de co-precipitação, a rigor, é o da precipitação simultânea [46]. Nesta dissertação adotou-se o termo co-precipitação para designar o método de preparação de pós precursores como utilizado na área de ciência e engenharia de materiais.

O processo é relativamente simples e consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação com hidróxido [68, 69, 70]. O precipitado resultante é então filtrado e seco em estufa ou forno. Vários tipos de partículas de ferrita ultrafinas, tais como $MnFe_2O_4$, Fe_3O_4 , $ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ [68] e $BaFe_2O_4$ [71] têm sido preparadas pelo método de co-precipitação. Mas para a síntese de partículas magnéticas, os metais dissolvidos precisam ser "capturados", digamos assim, por um agente quelante. Esse tipo substância reage com os metais dissolvidos formando complexos solúveis em soluções neutras ou ligeiramente alcalinas [72]. O agente quelante utilizado no presente trabalho foi a quitosana.

1.8.1 Quitosana

Quitosana é um composto obtido através da desacetilação parcial da quitina, um polissacarídeo inerte e insolúvel, extraído do exoesqueleto dos crustáceos (caranguejo, camarão, lagosta e siri), sendo também encontrada em insetos, moluscos e na parede celular de fungos [73, 74, 75].

A quitosana é o derivado mais estudado da quitina sendo obtida por meio de sua desacetilação em soluções básicas como o hidróxido de sódio ou de potássio. Durante esse processo, ligações N-acetil do polímero quitina vão se rompendo dando origem a D-glicosamina que contém um grupo amina livre, mostrado na figura 1.14 [76, 77, 78]. A completa desacetilação da quitina raramente é realizada, pois são necessárias muitas



Figura 1.14: Quitina e Quitosana Fonte: adaptado de Battisti e Campana-Filho (2013) [79].

reações consecutivas, recebe o nome de quitosana o polímero que apresenta grau de desacetilação superior a 50% [76, 77, 78]. A quitosana é insolúvel em água, mas dissolve-se em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como acético, fórmico, cítrico, além de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído resultando em soluções viscosas [74, 75]. Ela é uma poliamina linear que possui grupamentos amino disponíveis para reações químicas que podem adquirir uma carga positiva em presença de soluções ácidas [75]. Daí sua capacidade de solubilizar-se em ácidos orgânicos, o que constitui uma das principais características que diferencia a quitosana em relação à quitina [75].

A quitosana pode ser utilizada em um grande número de aplicações industriais, devido as seguintes propriedades: biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericida, emulsificante e quelante [8, 75]. Possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de amino-grupos presentes em sua estrutura e apresenta alta capacidade de adsorção, maior que 1 mmol do cátion metálico/g de quitosana para a maioria dos íons metálicos [8, 72]. A capacidade de adsorção da quitosana varia de acordo com a cristalinidade, afinidade por água, porcentagem de desacetilação e quantidade de amino-grupos [8, 72]. De fato, uma das mais importantes propriedades da quitosana é de agir como quelante, pois pode se ligar seletivamente a substâncias como colesterol, gorduras, proteínas, células tumorais, e também a íons metálicos [8, 75].

Capítulo 2

Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização

Nesse capítulo será apresentada a síntese das estruturas núcleo/revestimento estudadas neste trabalho, assim como as técnicas de caracterização utilizadas no Laboratório de Análise Magnética e Óptica (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN). As sínteses foram realizadas por via química através do método de co-precipitação. Para a caracterização física, foram usados os seguintes equipamentos: difratômetro de raios X (DRX), magnetômetro de amostra vibrante (MAV), e microscópico eletrônico de varredura (MEV).

2.1 Materiais utilizados

Na Tabela 2.1 encontram-se os reagentes utilizados, bem como sua origem e massa molar.

Tabela 2.1: Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula molecular	Massa molar	Procedência
Ácido acético glacial	CH ₃ COOH	60,04 g/mol	Dinâmica Ltda
Quitosana			Polymar Ltda, Brasil
Nitrato de ferro nano-hidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00 g/mol	Vetec, Brasil
Nitrato de cobalto hexa-hidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,03 g/mol	Vetec, Brasil
Nitrato de bismuto penta-hidratado	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	485.07 g/mol	Sigma-Aldrich, E.U.A.
Glutaraldeido	$C_5H_8O_2$	100,11 g/mol	Vetec, Brasil
Hidróxido de sódio	NaOH	$39{,}997~{\rm g/mol}$	Sigma-Aldrich, Suécia

2.2 Procedimento experimental

Primeiramente é realizada a síntese da ferrita que irá ficar no núcleo e em seguida a síntese da outra ferrita recobrindo a primeira. Podendo ser a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) no núcleo e a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$) como casca, ou vice-versa. Foram obtidas quatro amostras no total, uma de $CoFe_2O_4$ puro, uma amostra do tipo $CoFe_2O_4$ @BiFeO₃, uma de $BiFeO_3$ puro e uma do tipo $BiFeO_3$ @CoFe₂O₄.

2.2.1 Síntese das amostras de $(CoFe_2O_4)$ por co-precipitação

A Tabela 2.2 mostra as massas molares do elementos constituintes:

Elementos	Massa molar	
Cobalto	58,93 g/mol	
Ferro	55,84 g/mol	
Oxigênio	16,00 g/mol	

Tabela 2.2: Elementos e suas respectivas massas molares.

Para produzir 1 mol de $CoFe_2O_4$ tem-se que:

$$1Co + 2Fe + 4O = 1CoFe_2O_4$$
 (2.1)

$$58,9 g + 111,7 g + 64 g = 234,6 g$$
(2.2)

Através de razões e proporções obtemos as quantidades de Co (X_{Co}) e Fe (X_{Fe}) para produzir 1g de CoFe₂O₄.

$$\frac{X_{Co}}{1g} = \frac{58,9\ g}{234,6\ g} \tag{2.3}$$

$$X_{Co} = 0,25 \ g \tag{2.4}$$

$$\frac{X_{Fe}}{1\ g} = \frac{111,7\ g}{234,6\ g} \tag{2.5}$$

$$X_{Fe} = 0,47 \ g \tag{2.6}$$

Para descobrir quantos gramas de nitrato de cobalto (Y_{Co}) e de ferro (Y_{Fe}) são necessários, faz-se razões e proporções entre as massas dos elementos isolados, dos nitratos e das massas requeridas de cada elemento. Assim temos:

$$\frac{Y_{Co}}{0,25\ g} = \frac{291,03\ g}{58,9\ g} \tag{2.7}$$

$$Y_{Co} = 1, 2 \ g \tag{2.8}$$

$$\frac{Y_{Fe}}{0,47\ g} = \frac{404\ g}{55,8\ g} \tag{2.9}$$

$$Y_{Fe} = 3,8 \ g \tag{2.10}$$

Então são necessários 1,2 g de nitrato de cobalto e 3,8 g de nitrato de ferro para a síntese de 1 g de $CoFe_2O_4$.

Foi produzida uma amostras de 3 g com tratamento térmico que será descrito mais a frente. No preparo de 3 g de $CoFe_2O_4$, mistura-se 11,4 g de nitrato de ferro (III) e 3,6 g de nitrato de cobalto (II) com 3,75 g de quitosana e 187,5 ml de solução de ácido acético 2%, pois a quitosana só se dissolve em meio ácido e deixa-se em agitação por 24 hs pra solubilizar. Após esse período, a primeira solução é gotejada em uma segunda solução aquecida em banho-maria a 70 °C de 450 ml de água destilada, 90 g de hidróxido de sódio e 12,5 ml de glutaraldeido como pode ser observado na figura 2.1.



Figura 2.1: Esquema de mistura das soluções. Fonte: adaptado de Pinheiro (2015) [2].

Ao formar os esferoides de aproximadamente 2 mm de diâmetro durante o gotejamento, foi realizado o processo de lavagem com água deionizada até atingir pH entre 8 e 9. O precipitado obtido foi secado em estufa a 60 °C por 4 hs. Depois desse tempo, as amostas são maceradas e o tratamento térmico é iniciado. A calcinação é realizada em 550 °C por 2 hs e com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.2.2 Síntese das amostras de CoFe₂O₄@BiFeO₃ por co-precipitação

Sabendo que a massa molar do bismuto é 208,98 g/mol, para produzir 1 mol de ${\rm BiFeO_3}$ tem-se que:

$$1Bi + 1Fe + 3O = 1BiFeO_3$$
 (2.11)

$$208,98 g + 55,84 g + 48 g = 312,8 g \qquad (2.12)$$

Através de razões e proporções obtemos as quantidades de Bi (X_{Bi}) e Fe (X_{Fe}) para produzir 1 g de BiFeO₃.

$$\frac{X_{Bi}}{1\ g} = \frac{208,98\ g}{312,8\ g} \tag{2.13}$$

$$X_{Bi} = 0,668 \ g \tag{2.14}$$

$$\frac{X_{Fe}}{1\ g} = \frac{55,84\ g}{312,8\ g} \tag{2.15}$$

$$X_{Fe} = 0,178 \ g \tag{2.16}$$

Para descobrir quantos gramas de nitrato de bismuto (Y_{Bi}) e de ferro (Y_{Fe}) são necessários, faz-se razões e proporções entre as massas dos elementos isolados, dos nitratos e das massas requeridas de cada elemento. Assim temos:

$$\frac{Y_{Bi}}{0,668\ g} = \frac{485,07\ g}{208,98\ g} \tag{2.17}$$

$$Y_{Bi} = 1,55 \ g \tag{2.18}$$

$$\frac{Y_{Fe}}{0,178\ g} = \frac{404\ g}{55,8\ g} \tag{2.19}$$

$$Y_{Fe} = 1,29 \ g \tag{2.20}$$

Então são necessários 1,55 g de nitrato de bismuto e 1,29 g de nitrato de ferro para a síntese de 1 g de BiFeO₃. Com a ferrita de cobalto pronta, repetimos todo o processo agora com nitrato de bismuto no lugar do de cobalto para assim tentar recobrir o $CoFe_2O_4$ com o BiFeO₃ na proporção de 1/2. Com a amostra de $CoFe_2O_4$ terminada, foi feito seu recobrimentos com BiFeO₃. Para a síntese, coloca-se 1 g de $CoFe_2O_4$, 3,1 g de nitrato de bismuto, 2,58 g de nitrato de ferro, 1,68 g de quitosana pra dissolver em 84 ml de solução de ácido acético 2% mantida em agitação por 24 hs. Os próximos procedimentos e a segunda solução são exatamente iguais aos usados na síntese de $CoFe_2O_4$. Para formar o BiFeO₃, foram realizadas diferentes tentativas de calcinação. A rota mais apropriada, mostrada na figura 2.2, foi 300 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 3 °C/min e 500 °C por 2 hs com taxa de aquecimento de 2 °C/min.



Figura 2.2: Rampa de calcinação da ferrita de bismuto Fonte: Elaborada pelo autor.

Após o tratamento térmico, as amostras de BiFeO₃ e CoFe₂O₄@BiFeO₃ foram submetidas a uma rápida lavagem em ácido sulfúrico e depois em uma mistura de ácido nítrico e clorídrico (5%) para a eliminação de fases indesejadas.

O processo inverso também foi realizado, sintetizando primeiro o $BiFeO_3$ e depois recobrindo com o $CoFe_2O_4$.

Uma separação magnética foi realizada na amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ para descartar as partículas de BiFeO₃ soltas, pois como o $CoFe_2O_4$ é mais fácil de atrair magneticamente que o BiFeO₃, as partículas que restam são as de $CoFe_2O_4$ e as de BiFeO₃ que estão revestindo ele. No caso da amostra BiFeO₃@CoFe₂O₄, não é viável fazer uma separação magnética, pois ao aproximar um imã, será atraído tanto o $CoFe_2O_4$ solto, como também suas partículas que estão recobrindo o BiFeO₃.

2.3 Métodos de caracterização

Nessa seção faremos uma breve descrição das técnicas de caracterização estrutural e magnética utilizadas nessa pesquisa, assim como o funcionamento dos equipamentos que as realizam.

2.3.1 Difratometria de raios X - DRX

Se um feixe de raios X com uma determinada frequência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente [80]. Estes elétrons vibrando emitirão raios X em todas as direções e com a mesma frequência do feixe incidente [80].

Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros [80].

Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg [81].

A lei de Bragg relaciona a distância (d) entre planos cristalinos, o comprimento de onda (λ) e o ângulo de incidência (θ) dos raios da seguinte forma [81]:

$$\lambda = 2d\sin(\theta) \tag{2.21}$$

Experimentalmente, a lei de Bragg pode ser aplicada de duas maneiras. Usando raios X do comprimento de onda conhecido λ e medindo θ , podemos determinar o espaçamento d de vários planos em um cristal [81]. Alternativamente, podemos usar um cristal

com planos de espaçamento conhecido d, ângulo θ , e assim determinar o comprimento de onda λ da radiação utilizada: esta é a espectroscopia de raios X [81].

A figura 2.3 mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d.



Figura 2.3: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X (Lei de Bragg). Fonte: adaptado de Gobbo (2009) [82].

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ e os ângulos θ para os quais ocorre difração são chamados ângulos de Bragg [80].

Na figura 2.4 são mostradas as características essenciais de um difratômetro de raios X.



Figura 2.4: Esquema difratômetro de raios X Fonte: Cullity (1978) [81].

Os raios X do tubo T são incididos sobre o cristal C que pode ser ajustado em qualquer ângulo desejado ao feixe incidente girando em torno de um eixo sobre O, o centro do círculo do espectrômetro [81, 80]. D é um detector que mede a intensidade do raios X difratadas e também pode ser rotacionado sobre O e ajustado em qualquer posição angular desejada [81, 80]. A amostra deve ter uma superfície plana e no caso de pós, deve-se utilizar um aglomerante amorfo [80]. Os planos de reflexão de espaçamento conhecido são paralelos a sua superfície, como sugerido pelo desenho [8]. Em uso, o cristal é posicionado de modo que seus planos refletivos façam algum ângulo particular θ com o feixe incidente, e D é ajustado no ângulo correspondente 2θ [81]. A intensidade do feixe difratado é então medida em função de 2θ e seu comprimento de onda calculado a partir da equação (2.21) que é a lei de Bragg, sendo este procedimento repetido para vários ângulos θ [81].

No Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), foi utilizado um difratômetro de raios X modelo Mini flex II da marca Rigaku, mostrado na imagem 2.5, para a realização das medidas de difratometria de raios X.



Figura 2.5: Difratômetro de Raios X do LAMOp - UERN Fonte: Pinheiro (2015) [2].

O método de Rietveld

O padrão de difração de pó de um material cristalino é construído através de uma coleção de perfis de reflexões individuais, cada qual com uma altura, posição e largura de pico, bordas com decaimento gradual com a distância da posição de pico máximo e uma área integrada proporcional à intensidade de Bragg (I_k), onde k representa os índices de Miller $h, k \in l$ [83].

Entretanto, parte destas informações são afetadas não apenas pelas sobreposições dos picos, mas pelos efeitos físicos, instrumentais e ainda os inerentes às características da amostra que modificam principalmente a intensidade e o perfil dos picos necessários para a caracterização estrutural [83].

Hugo M. Rietveld procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons, criou o primeiro programa computacional de tratamento de dados em 1969 para reduzir os efeitos anteriormente mencionados, possibilitando a obtenção de informações sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros de célula unitária, de tamanho das partículas, orientação preferencial e na análise quantitativa de amostras polifásicas [8, 83, 84, 85].

A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime do difratograma observado [8, 85]. Em outras palavras, o método de Rietveld é um ajuste do padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, com seu padrão de difração medido experimentalmente [2]. Este ajuste é feito por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidade de difração calculadas e observadas [2]. Assim, o método de Rietveld irá variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada (I_i^{obs}) e a calculada (I_i^{calc}) ($\varepsilon_i = I_i^{obs} - I_i^{calc}$) atinja um valor mínimo [8, 85]. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação (2.22) abaixo, chamada função minimização [8, 85].

$$M = \sum_{j} w_{j} (I_{i}^{obs} - I_{i}^{calc})^{2} = \sum_{j} w_{j} (\varepsilon_{i})^{2}$$
(2.22)

Onde $w_j = 1/I_i^{obs}$ que é o peso para cada ponto na medida.

Existem vários programas que utilizam o método de refinamento desenvolvido por Rietveld. Neste trabalho o método Rietveld foi obtido com o auxilio do programa MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [86].

O software e seus tutoriais podem ser adquiridos gratuitamente através de download no site: http://maud.radiographema.eu/.

2.3.2 Magnetometria de amostra vibrante - MAV

Desenvolvido por Simon Foner em 1955 o MAV é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pela sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento [87]. O próprio Foner, S. (1969) [88] fez uma interessante descrição da elaboração do MAV no artigo intitulado "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer" (Magnetômetro de amostra vibrante versátil e sensível).

Na Figura 2.6 encontramos um dos componentes do MAV. A amostra (5) é fixada na extremidade inferior de uma haste rígida (3) e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal à direção de vibração [87]. A extremidade superior da haste é fixada a um sistema vibratório [87]. A amostra (5) oscila perpendicularmente ao campo aplicado pelo conjunto de alto-falantes (1) e (2). O campo magnético oscilante da amostra vibradora induz uma tensão nas bobinas de detecção estacionárias, (7) e, a partir das medidas desta tensão, as propriedades magnéticas da amostra são calculadas [88]. Uma segunda tensão é induzida num conjunto estacionário similar de bobinas (6) por uma segunda amostra (4) que pode ser um pequeno ímã permanente ou um eletroímã [88]. Uma vez que as duas amostras são conduzidas de forma síncrona por um membro comum (3), a fase e a amplitude das tensões resultantes estão diretamente relacionadas



Figura 2.6: Esquema ilustrativo do MAV Fonte: Foner (1959) [88].

[88]. A parte conhecida da tensão de (6), em fase para equilibrar a tensão de (7), é então proporcional ao momento magnético da amostra [88]. Por este procedimento, as medidas podem ser insensíveis às mudanças de amplitude de vibração, frequência de vibração, pequenas instabilidades do campo magnético, não uniformidade do campo magnético, ganho do amplificador ou linearidade do amplificador [88].

O VSM mostrado na imagem 2.7 utilizado para as medidas neste trabalho foi montado em nosso Laboratório. Este aparelho possui vários módulos: gerador de funções (marca Perron, modelo MT 4070), um amplificador Lock-in (marca Signal Recovery, modelo 7265), um gaussímetro (marca LakeShore), um controlador de temperatura (marca LakeShore), uma fonte de tensão DC (marca Agilent techologies, modelo N8736A), um sistema de refrigeração a ciclo fechado de hélio um criostato (marca Cryogenics), uma bomba de vácuo turbo molecular (marca Pfeiffer vacuum), um eletroímã (marca LakeShore), um



Figura 2.7: MAV do Lamop - UERN Fonte: Pinheiro (2015) [2].

drive de 14 pol (marca Sellenium), uma haste de fibra de carbono e um computador [2]. Também possui compressor e bomba de vácuo que permite a diminuição da temperatura até 10 K com a queda de pressão no local onde fica a amostra.

2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento utilizado para análise microestrutural de materiais [2, 89]. O MEV fornece informações detalhadas por possuir alta definição de suas imagens com aumentos de até 300.000 vezes [90]. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material, sob condições de vácuo [90, 89]. O esquema do MEV, visto na Figura 2.8, consiste basicamente de uma coluna, mantida sob vácuo inferior a 10^{-4} Torr, que contém em sua parte superior um canhão de elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial e, abaixo deste, lentes magnéticas para a focalização de um fino feixe de elétrons sobre a amostra [2, 89, 91]. O sistema de lentes eletromagnéticas responsável pela focalização e movimentação do feixe de elétrons, nada mais é que um conjunto de bobinas nas quais circula uma corrente



Figura 2.8: Reprodução esquemática do MEV Fonte: Colpert (2008) [92].

elétrica cuja intensidade é controlada pelo operador do MEV [91]. Essa corrente dá origem a uma configuração de campo magnético que atua sobre os elétrons em movimento e faz com que o feixe possa varrer toda a superfície da amostra [91].

A câmara de amostras conta com diferentes tipos de detetores para captar os sinais gerados na interação elétron-amostra e um suporte, motorizado ou não, que possibilita a movimentação das amostras em três eixos (x, y e z), além da rotação e inclinação lateral [2, 89]. Quando a amostra é suficientemente fina e a energia e a corrente do feixe são suficientemente elevadas, é possível obter informações dos sinais que atravessam a amostra [92, 93]. Esses são os sinais analisados pelo MEV e as imagens observadas são o resultado da interação de um grande número de elétrons com a amostra [92, 93]. A principal característica do microscópio eletrônico de varredura é que embora a iluminação seja feita com um feixe de elétrons bastante focalizado, uma área relativamente grande da amostra pode ser observada, pois o feixe de elétrons varre a superfície da amostra. À medida que o feixe varre a amostra, sinais são gerados e coletados por um dos detectores do microscópio e apresentados em uma tela com uma varredura sincronizada com a varredura do feixe sobre a amostra [89, 92, 93]. A relação entre a dimensão varrida sobre a amostra, pelo feixe, e a dimensão varrida na tela, representa o aumento nesse microscópio.

Há dois tipos de elétrons atuantes na microscopia eletrônica de varredura: elétrons secundários e elétrons retroespelhados [89, 92, 93].

Elétrons secundários são os elétrons de baixa energia emitidos pela amostra que somente escampam para uma região muito próxima à superfície da amostra [92, 93]. O detector de elétrons secundários é, normalmente, colocado em posição ao lado e acima da amostra e é polarizado de forma a selecionar os elétrons que o atingem por sua energia [92, 93]. As imagens obtidas com elétrons secundários são especialmente adequadas para a observação dos detalhes topográficos [92, 93].

Alguns elétrons, ao interagirem com os átomos da amostra, têm sua trajetória alterada em praticamente 180°, sem perder energia. Estes elétrons retornam em direção à superfície da amostra e, quando conseguem escapar da amostra, podem ser captados em um detector que se situa em um plano praticamente normal ao feixe incidente. Como o fenômeno de retroespalhamento é fortemente dependente do numero atômico dos átomos que compõem a amostra, a intensidade do sinal depende desta grandeza e a imagem obtida, portanto, traz esta informação [89, 91, 92, 93].

Como os elétrons retroespalhados têm uma trajetória dentro do cristal da amosta, no seu caminho de volta a superfície, sofrem, também, difração [92, 93]. Nas ultimas décadas o aproveitamento da informação da difração sofrida pelos elétrons retroespalhados se tornou uma das ferramentas mais importantes na analise da textura cristalográfica [92, 93].

Assim como os olhos de um observador captura diferentes imagens e mandam para o cérebro processar e produzir a percepção de profundidade, o MEV faz o mesmo com seus detectores que capturam imagens com inclinações de pequenos ângulos diferentes e produzem a topografia da superfície através de um sistema computadorizado de aquisição e processamento de dados [91].

As imagens obtidas para esta dissertação foram feitas no microscópio eletrotônico de varredura de alta resolução MEV-FEG, modelo Mira3 LMU da TESCAN, com espectrômetro de energia dispersiva EDS acoplado, modelo X-ACT da Oxford, mostrado no imagem 2.9.



Figura 2.9: MEV do Lamop - UERN Fonte: Pinheiro (2015) [2].

Capítulo 3

Resultados e discussões

Como citado no capítulo Procedimento Experimental e Métodos de Caracterização, foram preparadas quatro amostras, uma de $CoFe_2O_4$ puro, uma amostra do tipo $CoFe_2O_4@BiFeO_3$, uma de $BiFeO_3$ puro e uma do tipo $BiFeO_3@CoFe_2O_4$. Nesse capítulo serão mostrados os resultados obtidos usando as técnicas de caracterização descritas anteriormente. Inicialmente em todas as amostras, antes e depois de recobertas, foram feitas medidas de difração de raios X para sabermos se as fases cristalinas de fato tinham se formado. Depois de confirmada a estrutura, analisamos as imagens obtidas com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma visualização da possível estrutura desejada e uma comprovação do tamanho das partículas obtido através da difração de Raios X. Por fim, fizemos as medidas de magnetização no magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

3.1 Difratometria de raios X - DRX

As análises de difratometria de raios X foram realizadas no Laboratório de Análises Ópticas e Magnéticas (LAMOp) na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) em um equipamento da empresa Rigaku, com anôdo de Cu, radiação K α , tensão 30 kV e corrente 15 mA, já visto anteriormente na figura 2.5.

As amostras obtidas através do método de co-precipitação, detalhada no capítulo

anterior, foram submetidas à difração de raios X. As medidas de difração do pó foram realizadas no intervalo $2\theta = 20^{\circ}$ - 80° para o BiFeO₃ puro e $2\theta = 15^{\circ}$ - 80° para as outras, todas com taxa de variação de $0,02^{\circ}$ /s. Os difratogramas obtidos foram tratados através de refinamento Rietveld com o auxilio do programa MAUD [86].

A figura 3.1, mostra o difratograma da amostra CoFe_2O_4 e, pelo gráfico podemos observar que a amostra não possui picos referentes a outras fases. Os planos (110), (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (531), (620), (533), (622) e (444) são todos característicos do CoFe_2O_4 . Após o refinamento dos dados, foi determinado que o tipo de estrutura cristalina é cúbica de face centrada, o grupo espacial é Fd-3m, o parâmetro de rede da estrutura está em torno de 8,38 Å e o diâmetro das partículas é aproximadamente 27,3 nm.



Figura 3.1: Difratograma de raios X para a amostra CoFe₂O₄. Os pontos pretos são os dados obtidos do difratômetro de raios X, a linha vermelha mostra o Fit obtido do refinamento Rietveld. Ficha catalográfica 1533163, disponível em: http://www. crystallography.net/cod/.

Já a figura 3.2 mostra o difratograma de raios X para a amostra de BiFeO₃ após

o tratamento com ácidos, descrito no capítulo 2. Esta amostra possui simetria trigonal, seu grupo espacial é R3c:H, seus parâmetros de rede são a = 5,57 Å e c = 13,80 Å e possui diâmetro próximo de 43,3 nm. Observamos que sua fase está formada, pois possui os planos (012), (104), (110), (310), (202), (024), (116) (018), (351), (306) e (128) característicos do BiFeO₃, mas ainda possui dois picos de impureza pouco antes de 2θ = 30° e um antes de 2θ = 35° . Essa impureza foi identificada como Bi₂Fe₄O₉.



Figura 3.2: Difratograma de raios X para a amostra BiFeO₃. Os pontos pretos são os dados obtidos do difratômetro de raios X, a linha vermelha mostra o Fit obtido do refinamento Rietveld.Os planos do BiFeO₃ estão indicados na cor preta e os do Bi₂Fe₄O₉ estão na cor vermelha. Ficha catalográfica 1001090 para BiFeO₃ e 1530918 para Bi₂Fe₄O₉, disponíveis em: http://www.crystallography.net/cod/.

Através do refinamento dos dados, observou-se que além do BiFeO₃ cristalino e do $Bi_2Fe_4O_9$ que representam 34% e 39% da amostra, respectivamente, há também 3% de hematita e 24% de BiFeO₃ amorfo.

Além da comprovação da formação das fases que constituem os núcleos das amos-

tras, foram determinados o diâmetro e o volume das partículas. Logo adiante vemos esses dados na tabela 3.1:

Amostra	Diâmetro (nm)	Volume (10^3 nm^3)
CoFe ₂ O ₄	27,3	10,65
BiFeO ₃	43,3	42,5

Tabela 3.1: Dados da amostras.

A figura 3.3 mostra o difratograma para o composto $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ após o tratamento com ácidos e a separação magnética descritas no capítulo 2. Como pode ser visto, para esta amostra apenas existem os planos referentes ao $CoFe_2O_4$ e ao $BiFeO_3$, comprovando a composição estrutural da amostra obtida. Os planos do $CoFe_2O_4$ continuam presentes, mas agora com o acréscimo dos planos (021), (104), (110), (202), (024) e (116) correspondentes ao $BiFeO_3$, indicados na cor azul.



Figura 3.3: Difratograma de raios X para a amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$. Os pontos pretos são os dados obtidos do difratômetro de raios X, a linha vermelha mostra o Fit obtido do refinamento Rietveld. Os planos do $CoFe_2O_4$ estão indicados na cor preta e os do BiFeO₃ estão na cor azul. Ficha catalográfica 1533163 para $CoFe_2O_4$ e 1001090 para BiFeO₃, disponíveis em: http://www.crystallography.net/cod/.

Com o refinamento concluído, verificou-se que a amostra possui aproximadamente 19% de BiFeO₃ formando a casca da partícula com espessura de 26,1 nm e parâmetros de rede a= 5,58 Å e c = 13,83 Å. Já o CoFe₂O₄ está presente em aproximadamente 81% da amostra com diâmetro de 56,8 nm e parâmetro de rede a = 8,39 Å.

No difratograma de raios X do $BiFeO_3@CoFe_2O_4$ mostrado figura 3.4, observam-se os picos correspondentes das duas fases, comprovando assim suas formações.



Figura 3.4: Difratograma de raios X para a amostra $BiFeO_3@CoFe_2O_4$. Os pontos pretos são os dados obtidos do difratômetro de raios X, a linha vermelha mostra o Fit obtido do refinamento Rietveld. Os principais planos do $CoFe_2O_4$ estão indicados na cor preta e os do $BiFeO_3$ estão na cor azul. Ficha catalográfica 1001090 para $BiFeO_3$, 1533163 para $CoFe_2O_4$ e 1530918 para $Bi_2Fe_4O_9$, disponíveis em: http://www.crystallography.net/ cod/.

Nesta amostra tem uma fase amorfa de BiFeO₃, possivelmente recobrindo o núcleo cristalino. Essa fase representa 7,59% da massa da amostra e tem espessura igual à 5,2 nm. O BiFeO₃ cristalino possui 3,31% da massa da total, com diâmetro de 94,9 nm e parâmetro de rede a = 5,60 Å e c = 13,76 Å. O Bi₂Fe₄O₉ está em 4,09% da amostra. Já o CoFe₂O₄ está em 85,01% da amostra, formando a casca com espessura de 11,3 nm e parâmetro de rede a = 8,39 Å.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução por emissão de campo (MEV-FEG), modelo MIRA3 da empresa TESCAN do LAMOp.

Nas figuras 3.5(a) e 3.5(b) são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras CoFe₂O₄ e BiFeO₃, respectivamente.



Figura 3.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura a) CoFe₂O₄ e b) BiFeO₃

Na imagem 3.5(a) foi identificado que as nanopartículas $CoFe_2O_4$ possuem formatos praticamente esféricos e consegue-se identificar muitas partículas com tamanhos em torno de 29 nm que está de acordo com o obtido por DRX (27,3 nm). A imagem 3.5(b) revela que as nanopartículas possuem formatos aproximadamente esféricos e é possível identificar muitas partículas com tamanhos em torno de 42 nm e outras menores. Essas que têm aproximadamente 42 nm devem ser BiFeO₃, pois condiz com o obtido por DRX (43,3 nm). Já as menores devem ser das outras fases identificadas como o Bi₂Fe₄O₉, por exemplo.

As figuras 3.6(a) e 3.6(b) mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$, e 3.6(c) e 3.6(d) para a amostra $BiFeO_3@CoFe_2O_4$ em diferentes resoluções. Cada uma das amostras possui uma imagem com escala de 200 nm e outra de 100 nm. Pelas imagens 3.6(a) e 3.6(b), percebe-se que as partículas $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ possuem forma irregular e tamanhos que variam de 30 nm a 100 nm. Já a amostra $BiFeO_3@CoFe_2O_4$ (figura 3.6(c) e 3.6(d)) possui partículas com forma um pouco mais arredondadas que apresentam tamanhos entre 26 nm e 70 nm.



SEM MAG: 238 kx

SM: RESOLUTION

SEM HV: 25.0 kV

(c)



100

(d)

Figura 3.6: Imagens de microscopia eletrônica de var
redura a) e b) ${\rm CoFe_2O_4@BiFeO_3,\,c)}$ e d) ${\rm BiFeO_3@CoFe_2O_4}$

3.3 Magnetometria de amostra vibrante - MAV

As medidas de magnetização das amostras foram feitas no magnetômetro de amostra vibrante (MAV) do LAMOp da UERN, mostrado anteriormente na figura 2.7, onde foram realizadas as seguintes medidas nas determinadas condições:

- Histereses magnéticas em 300 K para a amostra CoFe₂O₄ e BiFeO₃.
- Histereses magnéticas em 10 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K após resfriamento sem campo para as amostras CoFe₂O₄@BiFeO₃ e BiFeO₃@CoFe₂O₄.
- Histereses magnéticas em 10 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 k e 300 K após resfriamento com campo de 100 Oe para a amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃.
- Histereses magnéticas em 10 K após resfriamentos com campos de 100 Oe, 500 Oe e 1 kOe para a amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$.
- Field Cooling (FC) para a amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃.
- Gráfico de δm e de δm_{troca} para a amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃.

A figura 3.7 mostra as curvas de magnetização do CoFe_2O_4 em função do campo aplicado (MxH) realizadas em temperatura ambiente (300 K).



Figura 3.7: Ciclo de histerese da amostra $CoFe_2O_4$ em 300K.

A amostra de CoFe₂O₄ apresenta comportamento ferrimagnético como esperado. Atingiu uma magnetização máxima de 46,22 emu/g e ao retirar o campo externo aplicado fica com 19,16 emu/g de remanência. Já sua coercividade e razão M_r/M_s obtidas foram de 1,2 kOe e 0,414 respectivamente.

Na figura 3.8 observamos a curva de magnetização do BiFeO₃ em função do campo aplicado (MxH) realizadas em temperatura ambiente (300 K). Como foi observado nos resultados de DRX, a fase cristalina Bi₂Fe₄O₉ está presente como uma pequena impureza na amostra da ferrita de bismuto. Bi₂Fe₄O₉ é paramagnético em temperatura ambiente e sofre uma transição para o estado antiferromagnético em $T_N = 264 \pm 3$ K. A curva de magnetização dessa amostra em função do campo aplicado teve uma boa aproximação do fit da função de Langevin, e com isso verificamos que a amostra possui comportamento superparamagnético.



Figura 3.8: Ciclo de histerese da amostra $\rm BiFeO_3~em~300K$

Medida análoga (figura 3.9) em que $BiFeO_3$ apresenta superparamagnetismo, foi obtida por Sarkar et al.(2015) [94] em suas partículas de aproximadamente 14,7 nm.



Figura 3.9: Ciclo de histeres
e ${\rm BiFeO_3}$ encotrado na literatura. Fonte: Sarkar et al. (2015) [94].

Segundo Kuila et al. (2018) [95], o BiFeO₃ "bulk" tem natureza antiferromagnética, mas suas nanopartículas exibem ferromagnetismo fraco devido aos spins não compensados. O componente de ferromagnetismo fraco é uma característica universal para sistemas de antiferromagnéticos nanométricos, o que é atribuído ao desvio do arranjo antiferromagnético para os spins de superfície desordenados devido à tensão de rede [96]. Layek e Verma (2012) [97] observaram uma histerese para suas nanopartículas de 47 nm de BiFeO₃ que mostra um típico comportamento ferromagnético fraco onde a magnetização não atinge seu valor de saturação até o campo magnético aplicado mais alto. Mas se o material não é homogêneo e pode-se observar uma mistura de aglomerados ferromagnéticos e paramag-
néticos de átomos na mesma temperatura, estará então no estágio superparamagnético [98]. Possivelmente é o nosso caso, partículas de BiFeO₃ com 43,3 nm que apresentam ferromagnetismo fraco e $Bi_2Fe_4O_9$ que é paramagnético em temperatura ambiente, daí, o fenômeno do superparamagnetismo pode ocorrer.

A figura 3.10 mostra o comportamento magnético M(H) da amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ nas temperatura de 10 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K. Todas as medidas foram feitas sob o regime de ZFC (Zero Field Colling).



Figura 3.10: Ciclo de histerese da amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ resfriada sem campo

Como podemos observar na figura 3.10, para qualquer temperatura a magnetização de saturação (M_s) é praticamente a mesma. Somente a curva M(H) feita em 100 K apresenta menor valor, M_s de aproximadamente 30 emu/g. Já a remanência (M_r) cai levemente com a temperatura. Para a curva M(H) em 10 K temos um M_r de aproximadamente 28,78 emu/g, enquanto que em 300 K esse valor passa a ser de aproximadamente 18,70 emu/g. Um comportamento atípico é observado com os valores de campo coercivo (H_c) , pois para estas amostras observamos um leve aumento em seus valores até temperaturas próximas a 50 K. Logo em seguida uma diminuição brusca nos valores de H_c . O valor máximo de H_c é obtido em 50 K com 5,19 kOe por sua vez, o menor valor é obtido em 300 K com 1,36 KOe. Alam et al. (2018) [26] obtiveram resultados análogos para nanopartículas núcleo@casca de BiFeO₃@CoFe₂O₄ em temperatura ambiente. A relação de quadriculação é dada pela razão de M_r/M_s e é essencialmente uma medida de quão quadrado é o ciclo de histerese, em outras palavas, é o quanto de M_s fica depois que o campo aplicado é retirado [99]. Em geral, grandes valores dessa razão são desejados para aplicações em gravação. A razão M_r/M_s da nossa amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ atinge o máximo que é aproximadamente 0,85 em 50 K e fica em torno de 0,54 em 300 K.

Na figura 3.11, visualizamos as variações de M_r , $H_c \in M_r/M_s$ em função da temperatura, respectivamente, da amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ resfriada sem campo aplicado.



Figura 3.11: Gráfico a
) $M_r,$ b) H_c e c) M_r/M_s em função da temperatura Co
Fe₂O₄@BiFeO₃ resfriado sem campo.

Como já mencionado, a razão M_r/M_s está em torno de 0,5 em 300 K, isso é uma característica de partículas monodomínio com anisotropia uniaxial. Ao baixar a

temperatura, provavelmente há um acoplamento entre a fase ferrimagnética da ferrita de cobalto e a fase antiferromagnética da ferrita de bismuto, e isso faz com que a razão M_r/M_s aumente bruscamente tendo um ganho, nesse caso, de 56,5%. Para temperaturas abaixo de 200 K, as variações de M_r , $H_c \in M_r/M_s$ diminuem bastante como mostrado na figura 3.11, onde se obtém os valores mais altos dessas propriedades, podendo indicar que o acoplamento acontece abaixo dessa temperatura. Contudo, em temperatura ambiente já existe um certo acoplamento, pois o CoFe₂O₄ antes de recoberto tem 0,414 de razão M_r/M_s e depois fica com 0,545 tendo um ganho de 31,6%. Outro ponto a se destacar é que a figura 3.10 mostra um laço de histerese único, ou seja, é a resposta de uma única fase magnética que se originou do acoplamento dessas duas fases.

A figura 3.12 mostra as curvas de magnetização M(H) para a amostra BiFeO₃@CoFe₂O₄ em que o mesmo protocolo de medidas feitas para a CoFe₂O₄@BiFeO₃ foi tomado.



Figura 3.12: Ciclo de histerese da amostra BiFeO₃@CoFe₂O₄ resfriada sem campo.

Como podemos observar, a magnetização de saturação é praticamente a mesma para qualquer temperatura assim como na amostra anterior. Nesse caso, como não é viável fazer separação magnética, tem possivelmente partículas de BiFeO₃@CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄ soltas. Isso faz com que o ciclo de histerese tenha uma contribuição de cada fase em vez de apenas uma resultante do acoplamento. Isso é verificado observando a figura 3.12, pois o laço de histerese tem uma quebra indicando ser a junção das componentes de cada fase.

Na figura 3.13, visualizamos melhor as variações de M_r/M_s , H_c e M_r em função da temperatura, respectivamente, da amostra BiFeO₃@CoFe₂O₄ resfriada sem campo aplicado.



Figura 3.13: Gráfico a) M_r , b) H_c e c) M_r/M_s em função da temperatura BiFeO₃@CoFe₂O₄ resfriado sem campo aplicado.

A remanência da amostra $BiFeO_3@CoFe_2O_4$ sobe levemente com temperatura até atingir aproximadamente 20 emu/g em 100 K e depois começa a diminuir. Para a curva

M(H) em 10 K temos um M_r de aproximadamente 17,59 emu/g, enquanto que em 300 K esse valor passa a ser de aproximadamente 5,74 emu/g. O mesmo comportamento atípico da amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ é observado com os valores de campo coercivo (H_c) , pois para estas amostras observamos um leve aumento em seus valores até temperaturas próximas a 100 K. Logo em seguida uma diminuição brusca nos valores de H_c . O valor máximo de H_c é obtido em 100 K com 5,79 kOe, por sua vez, o menor valor é obtido em 300 K com 0,35 KOe. A razão M_r/M_s da nossa amostra BiFeO₃@CoFe₂O₄ atinge o máximo que é aproximadamente 0,66 em 100 K e fica próximo de 0,2 em 300 K.

A amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ foi resfriada até 10 K com campo aplicado de 100 Oe e realizada a medida do ciclo de histerese em 10 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K. Na figura 3.14, são mostrados os ciclos de histerese em cada uma das temperaturas mencionadas. Das curvas, observamos que a magnetização de saturação M_s é de aproximadamente 34 emu/g. Para a amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ em 10 K este valor é de 34,41 emu/g e em 300 K passa a ser 33,81 emu/g, já a remanência e a coercividade diminuem com o aumento da temperatura ao se aproximar de 150 K. Nas temperaturas abaixo de 150 K a remanência encontra-se próxima a 28 emu/g só então a partir daí que começa a diminuir chegando a 19 emu/g em 300 K. A coercividade em 10 K está em torno de 4,2 kOe e tem um pequeno aumento junto com a temperatura até atingir 5,27 kOe em 100 K e então começa a diminuir chegando a 1,45 kOe em 300 K.



Figura 3.14: Ciclo de histerese da amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ resfriada com campo de 100 Oe.

Ao analisar os valores obtidos no gráfico da figura 3.14, verificamos um pequeno deslocamento do ciclo para a esquerda na maioria das temperaturas, caracterizando um efeito de "exchange bias". O gráfico da figura 3.15, mostra os valores de seus deslocamentos laterais em cada temperatura.



Figura 3.15: Gráfico de deslocamento lateral dos ciclos de histerese da amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ resfriada com campo de 100 Oe. Cada ponto do gráfico foi obtido através da soma dos valores positivos e negativos de H_c divididos por dois.

Vemos que o efeito acontece com maior intensidade em 200 K e com menor em 300 K. Na região de 10 K a amostra possui apenas 0,08 Oe de deslocamento da coercividade, mas ao contrário das outras temperaturas, em que os desvios são para a esquerda, esse é para a direita. Esse efeito surge devido a competição entre o material ferrimagnético $CoFe_2O_4$ e o antiferromagnético $BiFeO_3$.

Na figura 3.16, visualizamos melhor as variações de M_r , $H_c \in M_r/M_s$ em função da temperatura, respectivamente, da amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ resfriada com e sem campo



aplicado, mostrando que há pouca diferença entre as variações dos dois casos.

Figura 3.16: Gráfico a
) M_r , b) H_c e c) M_r/M_s em função da temperatura Co
Fe₂O₄@BiFeO₃ resfriado com e sem campo aplicado.

Foram feitas medidas dos ciclos de histerese em 10 K com resfriamentos com campos de 100 Oe, 500 Oe e 1 kOe, mostradas na figura 3.17, logo abaixo:



Figura 3.17: Ciclo de histerese da amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ em 10K resfriada com campos de 100 Oe, 500 Oe e 1 kOe.

Apesar de 10 K ser uma das temperatura em que o efeito "exchange bias" se mostre com menor intensidade, ainda assim podemos observa-lo nessa medida. O deslo camento da coercividade para os campos de 100 Oe, 500 Oe e 1 k O
e são respectivamente 0,05 kOe, -0,11 kOe e 0,08 kOe.¹

Na tabela 3.2, temos os dados retirados do gráfico e vemos que a maior remanência e

¹O valor positivo representa deslocamento para a direita e negativo para a esquerda.

saturação que são 29,22 emu/g e 34,67 emu/g, respectivamente, ocorrem no resfriamento com campo de 100 O
e aplicado. Já a maior coercividade que é 5,2 O
e foi obtida no resfriamento com 500 O
e.

Campo	$M_r \ (\mathrm{emu/g})$	$M_s \ (\mathrm{emu/g})$	H_c (kOe)	M_r/M_s	"Exchange
(Oe)					bias" (kOe)
100	29,22	34,67	4,78	0,842	0,05
500	$27,\!57$	32,49	5,2	0,848	-0,11
1000	28,31	34,03	4,62	0,832	0,08

Tabela 3.2: Dados de magnetização $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ em 10K resfriada com campo.

A figura 3.18 mostra as medidas de Field-Cooling (FC), que tratam a variação da magnetização em função da temperatura.



Figura 3.18: "Field cooling" - FC CoFe₂O₄@BiFeO₃ com campo de a) 1 kOe e b) 5 kOe.

Para a medida de FC amostra foi resfriada com campos de 5 kOe e 1kOe, até a temperatura de 10 K, em seguida foi aquecida executando a medida sob a influência destes mesmos campos até a temperatura de 320 K. Como foi observado nos resultados anteriores, há um aumento de todos os parâmetros magnéticos (H_c , M_r/M_s e M_r) com o resfriamento, onde essas propriedades ficam próximas de seus máximos em torno de 200 K. As medidas de FC exibidas na figura 3.18, mostram que há uma transição nessa região de 200 K. Essa transição é onde provavelmente acontece o acoplamento entre as interfaces, ou seja, onde elas se ordenam.

Para estudar as interações magnéticas interpartículas são necessárias técnicas especiais de magnetometria como o gráfico de δm . Para isso, são necessárias as medidas da remanência direta, $M_r(H)$, e da remanência inversa, ou de desmagnetização, $M_d(H)$, que são obtidas da seguinte maneira. Primeiro, a magnetização remanente isotérmica $M_r(H)$ é medido após um campo magnético (H) positivo ser aplicado e removido. Este procedimento é repetido com a magnitude de H sendo gradualmente aumentada até que a magnetização atinja a saturação. Em seguida, a magnetização remanente de desmagnetização é obtida seguindo um procedimento um pouco semelhante. A partir da remanência máxima, após a amostra ter sido saturada e $(H_{máx})$ ter sido removido, um campo negativo é aplicado e removido e realizada a medida da remanência. H é então gradualmente aumentado atingir a saturação negativa. É importante usar os mesmos valores de H em ambos os procedimentos para permitir uma boa correlação entre os dois dados de magnetização remanescente. Finalmente, $M_r(H)$ e $M_d(H)$ são normalizados pela remanência de saturação: $M_r(H)/M_r(H_{máx})$ e $M_d(H)/M_d(H_{máx})$. A natureza das interações em um conjunto de nanopartículas magnéticas foi determinada usando a relação de Wohlfarth $M_d = 1 - 2M_r$ [100, 101]. Um desvio da relação de Wohlfarth é uma indicação de que as nanopartículas estão interagindo entre si. O desvio é melhor visto através de um relacionamento conhecido como δm e definido como [101, 102]:

$$\delta m = M_d(H) - 1 + 2M_r(H) \tag{3.1}$$

A figura 3.19 mostra o gráfico de δ m para a amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ em 10 K, 100 K e 300 K. Em todos os casos há um desvio da relação de Wohlfarth, indicando que existe interação interpartículas.



Figura 3.19: Gráfico de δm CoFe₂O₄@BiFeO₃.

Na temperatura de 300 K todos os pontos são negativos indicando que para essa temperatura ocorre apenas interação dipolar, devido às partículas de ferrita de cobalto que estão contribuindo para a magnetização em temperatura ambiente. Já em 100 K e 10 K, tanto temos pontos positivos, como negativos, então nesse caso há interações de troca e dipolares.

Uma forma de analisar apenas as interações de troca, devido ao acoplamento entre a casca e o núcleo de um sistema de nanopartículas foi proposta por Soares et.al. [101] para o estudo de $CoFe_2O_4@CoFe_2$. Analogamente propomos para o estudo do nosso sistema de nanopartículas com casca antiferromagnética (BiFeO₃) e núcleo ferrimagnético (CoFe₂O₄). A Figura 3.20 a seguir, mostra o gráfico de δm_{troca} que é obtida a partir da equação (3.2):

$$\delta m_{troca} = [M_{dTemp}(H) - M_{dAmb}(H)] + 2[M_{rTemp}(H) - M_{rAmb}(H)]$$
(3.2)

onde $M_{dTemp}(H)$ e $M_{rTemp}(H)$ são a remanência inversa e remanência direta, respectivamente, em baixa temperatura. No caso do gráfico 3.20, as temperaturas usadas foram 100 K e 10 K. Já $M_{dAmb}(H)$ e $M_{rAmb}(H)$ são a remanência inversa e remanência direta, respectivamente, ambas em temperatura ambiente.



Figura 3.20: Gráfico de δm_{troca} CoFe₂O₄@BiFeO₃.

Ao observar o gráfico, vemos que a maior parte dos pontos são positivos, caracterizando portanto, interação de troca nessas temperaturas.

Conclusões

Esta dissertação apresenta dados experimentais da obtenção do material com estrutura núcleo@casca pelo método de co-precipitação, sendo o núcleo de ferrita de cobalto e a casca de ferrita de bismuto e vice-versa. O estudo foi feito com o objetivo de verificar se o método utilizado é promissor e também para maximizar propriedades relacionadas à gravação magnética (M_s , M_r e H_c) através de um acoplamento magnético entre as duas fases.

O procedimento experimental consiste na síntese do material que ficará no núcleo, e em seguida, do recobrimento, os dois pelo método de co-precipitação.

Após análises dos difratogramas de raios X, observou-se que a ferrita de cobalto que constitui o núcleo foi totalmente formada e sem fases espúrias, já a ferrita de bismuto apresentou picos de impureza que foi identificada como sendo $Bi_2Fe_4O_9$. As amostras recobertas apresentaram os picos correspondentes às duas fases, assim como esperado.

As medidas de magnetização revelaram que a amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{BiFeO}_3$ possui propriedades promissoras, pois seus valores de razão M_r/M_s são altos em muitas temperaturas. Grandes valores para essa razão são desejados para aplicações em gravação magnética. A razão M_r/M_s da nossa amostra $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{BiFeO}_3$ atinge o máximo que é aproximadamente 0,85 em 50 K e fica em torno de 0,54 em 300 K.

Ao fazer medidas do ciclo de histerese em 10 K, 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K para a amostra $CoFe_2O_4@BiFeO_3$ depois de resfria-la até 10 K com campo de 100 Oe aplicado, verificou-se deslocamentos laterais dos ciclos, caracterizando o efeito de "exchange bias" devido a competição entre o material ferrimagnético $CoFe_2O_4$ e o

antiferromagnético BiFeO₃.

No gráfico de δm para a amostra CoFe₂O₄@BiFeO₃ em 10 K, 100 K e 300 K, observou-se que todos os casos há um desvio da relação de Wohlfarth. Na temperatura de 300 K todos os pontos são negativos indicando que para essa temperatura ocorre apenas interação dipolar e em 100 K e 10 K, tanto temos pontos positivos, como negativos, então nesse caso há interações de troca e dipolares.

Por fim, o método de co-precipitação se mostrou promissor para a síntese deste tipo de partículas e o material apresentou propriedades interessantes, pois devido a tais propriedades essas amostras apresentam um grande potencial para aplicações, como por exemplo, gravação magnética.

Perspectivas

Alguns pontos serão feitos daqui para frente afim de melhorar e fazer um estudo mais completo dessas nanopartículas e sua propriedades em meu trabalho de doutorado.

- Aprimorar a síntese do BiFeO₃, para garantir que não haja fases espúrias bem como uma fase amorfa, modificando as rampas de calcinação, as concentrações dos ácidos e o tempo de lavagem com os mesmos.
- Refazer as medidas magnéticas com outros intervalos de campo e temperaturas.
- Fazer medidas de hipertermia e calor específico. (Afim de determinar o potencial farmacológico das mesmas.)
- Variar o tamanho do núcleo tanto do CoFe₂O₄@BiFeO₃ e do BiFeO₃@CoFe₂O₄, e estudar a influência do tamanho em suas propriedades estruturais e magnéticas.
- Trabalhar também com outros materiais que possam ser interessantes seu acoplamento com o BiFeO₃ ou com o CoFe₂O₄.

Referências Bibliográficas

- MARANHÃO, R. de A. História da nanotecnologia. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 25^a. [S.l.: s.n.].
- [2] PINHEIRO, A. V. B. Nanocompósito de CoFe₂O₄@CoFe₂/Ag: síntese e propriedades físicas. Dissertação (Mestrado) — Universidade do estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2015.
- [3] CHINNASAMY, C. et al. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 263, p. 80–83, 2003.
- [4] LIMAYE, M. V. et al. High coercivity of oleic acid capped CoFe₂O₄ nanoparticles at room temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 27, p. 9070–9076, 2009.
- [5] GUYONNET, J. Studies of magnetoelectric coupling in BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites. Dissertação (Physique master degree) — Université de Genève, Genève, 2008.
- [6] NARVÁEZ, C. A.; RAIGOZA, C. F. V.; NIEVA, A. P. G. Modificación de las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas del BiFeO₃ por la incorporación de Ba y Nb. *Química Nova*, v. 40, n. 2, p. 182–191, 2016.
- [7] MUNEESWARAN, M.; JEGATHEESAN, P.; GIRIDHARAN, N. V. Synthesis of nanosized BiFeO₃ powders by co-precipitation method. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 8, n. 3, p. 341–346, 2013.

- [8] LIMA, L. J. de. Síntese, caracterização estrutural e magnética de nanopartículas FeCo@CoFe₂O₄. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2015.
- [9] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to magnetic materials. 2. ed. New Jersey: Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-471-47741-9.
- [10] KITTEL, C. Introdução a física do estado sólido. Tradução de Ronaldo Sérgio de Biasi. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. Título original: Introduction to Solid State Physics.
- [11] MORRISH, A. H. The physical principles of magnetism. 1. ed. New York: Wiley & Sons, 1965. ISBN 0-7803-6029-X.
- [12] BLUNDELL, S. Magnetism in Condensed Matter. 1. ed. New York: Oxford university press, 2001. ISBN 0 19 850592 2.
- [13] GUIMARAES, A. P. Magnetismo e ressonância magnética em sólidos. São Paulo: Edusp, 2009.
- [14] JÚNIOR, F. H. S. Efeitos de superfície nas propriedades magnéticas do nanocompósito de CoFe₂O₄/Ag. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2012.
- [15] KNOBEL, M. Partículas finas: Superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3, p. 387–395, 2000.
- [16] ARELARO, A. D. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, Instituto de física, São Paulo, 2008.
- [17] KNOBEL, M. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, n. 6, p. 2836–2857, 2008.

- [18] FUNGARO, D. A.; YAMAURA, M.; GRACIANO, J. E. A. Remoção de íons Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ de soluções aquosas usando compósito magnético de zeólita de cinzas de carvão. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1275–1278, 2010.
- [19] ALVES, M. F. S. Cerâmicas nanoestruturadas de BaTiO₃: síntese e propriedades estruturais e ferróicas. Dissertação (Mestrado) — Universidade estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- [20] MARTIN, L.; CHU, Y.-H.; RAMESH, R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. *Materials Science and Engineering R*, v. 68, n. 4-6, p. 89–133, 2010.
- [21] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759–765, 2006.
- [22] MARTIN, L. et al. Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. Journal of physics: condensed matter, v. 20, n. 43, p. 434220, 2008.
- [23] ZHU, Q. et al. Multiferroic CoFe₂O₄-BiFeO₃ core-shell nanofibers and their nanoscale magnetoelectric coupling. *Journal of Materials Research*, v. 29, n. 5, p. 657–664, 2014.
- [24] CHU, Y.-H. et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nature Materials*, v. 7, n. 6, p. 478–482, 2008.
- [25] BETOURAS, J. J.; GIOVANNETTI, G.; BRINK, J. van den. Multiferroicity induced by dislocated spin-densitywaves. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 25, 2007.
- [26] ALAM, M.; TALUKDAR, S.; MANDAL, K. Multiferroic properties of bilayered BiFeO₃/CoFe₂O₄ nano-hollowspheres. *Materials Letters*, v. 210, p. 80–83, 2018.
- [27] ALAM, M. et al. Electrochemical supercapacitor based on double perovskite Y₂NiMnO₆ nanowires. *RSC Advances*, v. 6, n. 115, p. 114722–114726, 2016.

- [28] MELO, R. S. Propriedades magnéticas de ferritas do tipo AFe₂O₄ (A = Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺) obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Dissertação (Mestrado) — Universidade federal do Maranhão, São Luís, 2014.
- [29] COSTA, A. F. et al. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. *Cerâmica*, v. 57, p. 352–355, 2011.
- [30] SEPELÁK, V. et al. Mechanically induced cation redistribution in magnesium ferrite and its thermal stability. *Solid State Ionics*, v. 141-142, p. 677–682, 2001.
- [31] ATKINS, P. et al. Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry. 5. ed. New York: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-1-42-921820-7.
- [32] HAZEN, R. M. Perovskites. Scientific American, v. 258, n. 6, p. 74–80, 1988.
- [33] KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de ciência dos minerais. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. ISBN 978-85-7780-963-9.
- [34] TIAN, G. et al. Magnetoelectric coupling in well-ordered epitaxial BiFeO₃/CoFe₂O₄/SrRuO₃ heterostructured nanodot array. ACS Nano, p. A–H, 2015.
- [35] BIASOTTO, G. et al. A novel synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles. Processing and Application of Ceramics, v. 5, n. 3, p. 171–179, 2011.
- [36] DUTRA, L. M. Síntese de pós de BiFeO₃. Dissertação (Mestrado) Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- [37] SIMOES, A. Z. et al. Enhanced ferroelectric properties of la-substituted BiFeO₃ thin films on LaSrCoO₃/Pt/TiO₂/SiO₂/Si (100) substrates prepared by the soft chemical method. *Ceramics International*, v. 38, n. 5, p. 3841–3849, 2012.
- [38] RAMIREZ, F. E. N. Estudo de sistemas com propriedades físicas fortemente correlacionadas. Tese (Doutorado) — Universidade federal do ABC, Santo André, 2015.

- [39] PEIXOTO, M. M. V. Preparação e caracterização de fibras e nanotubos de BiFeO₃, FeNbO₄ e LaCoO₃. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Aveiro, Aveiro, 2015.
- [40] KISELEV, S. V.; OZEROV, R. P.; ZHDANOV, G. S. Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction. *Soviet Physics Doklady*, v. 7, p. 742, 1963.
- [41] MOREAU, J. et al. Ferroelectric BiFeO₃ x-ray and neutron diffraction study. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 32, n. 6, p. 1315–1320, 1971.
- [42] XU, J.-H. et al. Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanopowders via a sol-gel method. Journal of Alloys and Compounds, v. 472, n. 1-2, p. 473–477, 2009.
- [43] FU, C. et al. Preparation of bismuth ferrite nanopowders at different calcination temperatures. Journal of Ceramic Processing Research, v. 13, n. 5, p. 561–564, 2012.
- [44] TADJARODI, A.; SHAHRAB, F. Synthesis of bismuth ferrite nanoparticles by microwave irradiation. Proceedings of The 20th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, 2016.
- [45] MAAZ, K. et al. Magnetic response of core-shell cobalt ferrite nanoparticles at low temperature. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 11, p. 113917, 2009.
- [46] CAMILO, R. L. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltrietoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- [47] GALDINO, V. B. Estudo dos acoplamentos magnéicos em nanopatíulas CoFe₂O₄ /CoFe₂ com estrutura de núcleo-camada. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) — Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró-RN, 2011.
- [48] KUMAR, L.; KUMAR, P.; KAR, M. Effect of non-magnetic substitution on the structural and magnetic properties of spinel cobalt ferrite (CoFe_{2-x}Al_xO₄) ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 24, n. 8, p. 2706–2715, 2013.

- [49] SHAFI, K. V. P. M. et al. Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured CoFe₂O₄ particles. *Chem. Mater*, v. 10, p. 3445–3450, 1998.
- [50] TOKSHA, B. G. et al. Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method. *Solid State Communications*, v. 147, n. 11, p. 479–483, 2008.
- [51] FERRAZ Ítalo S. B. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas da ferrita de Cobalto-Alumínio. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- [52] LEE, J.-G. et al. Magnetic properties of CoFe₂O₄ thin films prepared by a sol-gel method. Journal of Applied Physics, v. 84, n. 5, p. 2801–2804, 1998.
- [53] HUIXIA, F. et al. Preparation and characterization of the cobalt ferrite nano-particles by reverse coprecipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 356, n. 8, p. 68–72, 2014.
- [54] RAO, K. S. et al. Structural and magnetic properties of ultrafine CoFe₂O₄ nanoparticles. *Procedia Materials Science*, v. 10, p. 19–27, 2015.
- [55] MATTEI, Y. C. no et al. Colossal room-temperature coercivity in size-selected cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 9, p. 09A741, 2010.
- [56] FILHO, F. C. M. et al. Impact of core-shell dipolar interaction on magnetic phases of spherical core-shell nanoparticles. *Physical Review B*, v. 92, n. 6, p. 064422, 2015.
- [57] HAYES, R. et al. Core-shell particules: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1357, p. 36–52, 2014.
- [58] ZHANG, B.; YAN, N. Towards rational design of nanoparticle catalysis in ionic liquids. *Catalysts*, v. 3, n. 2, p. 543–562, 2013.

- [59] LU, X. L. et al. Highly ordered core-shell CoFe₂O₄-BiFeO₃ nanocomposite arrays from dimension confined phase separation and their interfacial magnetoelectric coupling properties. *RSC Advances*, v. 5, n. 72, p. 58640–58643, 2015.
- [60] LIU, X.-M.; FUA, S.-Y.; HUANG, C.-J. Synthesis and magnetic characterization of novel CoFe₂O₄-BiFeO₃ nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, v. 121, n. 3, p. 255–260, 2005.
- [61] DAS, A. et al. Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 697, p. 353–360, 2017.
- [62] SHARMA, H. et al. Ac electrical conductivity and magnetic properties of BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 599, p. 32–39, 2014.
- [63] AIMON, N. M. et al. Multiferroic behavior of templated BiFeO₃-CoFe₂O₄ selfassembled nanocomposites. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 7, n. 4, p. 2263– 2268, 2015.
- [64] AMRILLAH, T. et al. Tuning the magnetic properties of self-assembled BiFeO₃-CoFe₂O₄ heteroepitaxy by magnetostructural coupling. *Nanoscale*, v. 8, n. 16, p. 8847– 8854, 2016.
- [65] VOGEL, A. I. Química analítica qualitativa. Tradução de Antônio Gimeno. 5. ed. São paulo: Mestre Jou, 1981.
- [66] JEFFERY, G. H. et al. Textbook of quantitative chemical analysis. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. ISBN 0-582-44693-7.
- [67] SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de química analítica. Tradução de Marco Tadeu Grassi. 8. ed. São paulo: Editora Thomson, 2006. ISBN 9788522104369.
- [68] SATO, T. et al. Synthesized ultrafine magnetic minerals and their suppressive effect on the growth of turfgrass mold. *International Journal Mineral Processing*, v. 67, n. 1-4, p. 95–110, 2001.

- [69] KIM, D. K. et al. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 225, n. 1-2, p. 30–36, 2001.
- [70] BLASKOV, V. et al. Magnetic properties of nanophase CoFe₂0₄ particles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 162, n. 2-3, p. 331–337, 1996.
- [71] JANASI, S. et al. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 238, n. 2-3, p. 168–172, 2002.
- [72] JANEGITZ, B. C. et al. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 879–884, 2007.
- [73] ROSA, A. K. C. Avaliação da segurança alimentar na produção de Quitosana com fibras de mamão e abacaxí. Dissertação (Mestrado) — Universidade federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- [74] SANTOS, J. E. dos et al. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.
- [75] MOURA, C. et al. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. Vetor, v. 16(1/2), p. 37–45, 2006.
- [76] SOUZA, T. A. D. de. Hidrogel de quitosana em diferentes graus de desacetilação na cicatrização de feridas cutâneas de ratas diabéticas. Tese (Doutorado) — Universidade federal de Goiás, Goiânia, 2016.
- [77] DALLAN, P. R. M. Síntese e caracterização de membranas de quitosana para aplicação na regeneração de pele. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

- [78] FILHO, S. P. C. et al. Extração, estruturas e propriedades de α- e β-quitina. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 644–650, 2007.
- [79] BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α-quitina e quitosanas de cascas de macrobrachium rosembergii. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2014–2019, 2008.
- [80] PADILHA, A. F. Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades. Curitiba-PR: Hemus, 2000.
- [81] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 1978. (Series in Metallurgy and Materials). ISBN 0-201-01174-3.
- [82] GOBBO, L. de A. Aplicação da difração de raios-X e método de rietveld no estudo de cimento portland. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [83] FERRI, E. A. V. Óxidos Magnetoelétricos de Bi³⁺ e Fe³⁺ preparados pelo Método Sol-Gel. Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- [84] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography, v. 2, p. 65–71, 1969.
- [85] SANTOS, C. D. O. P. Aplicações do método de Rierveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. UNESP: Instituto de Química, 2009.
- [86] THE MAUD program. Disponível em: <http://maud.radiographema.eu/>. Acesso em: 24 nov. 2017.
- [87] SAMPAIO, L. C. et al. Técnicas de magnetometria. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 22, n. 3, p. 406–410, 2000.
- [88] FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. The review of scientific instruments, v. 30, n. 7, p. 548–557, 1959.

- [89] GOLDSTEIN, J. I. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 1.
 ed. Boston: Springer US, 1981. ISBN 978-1-4613-3275-6, 978-1-4613-3273-2.
- [90] DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (eds) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v. 30, n. 2, p. 03–15, 2003.
- [91] VALADARES, E. de C. Introdução aos microscópios eletrônicos de varredura e tunelamento. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 14, n. 2, p. 63–71, 1992.
- [92] COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderurgicos comuns. 4. ed. São Paulo: Blücher., 2008. ISBN 9788521204497.
- [93] ENGENHARIA de Produção Mecânica: Relatório de atividades práticas. Disponível em: br/>. Acesso em: 11 jan. 2018">http://engprodmec.blogspot.com.br/>. Acesso em: 11 jan. 2018.
- [94] SARKAR, K.; MUKHERJEE, S.; MUKHERJEE, S. Structural, electrical and magnetic behaviour of undoped and nickel doped nanocrystalline bismuth ferrite by solution combustion route. *Processing and Application of Ceramics*, v. 9, n. 1, p. 53–60, 2015.
- [95] KUILA, S. et al. Study of magnetization and magnetoelectricity in CoFe₂O₄/BiFeO₃ core-shell composites. *Journal of Applied Physics*, v. 123, n. 6, p. 064101, 2018.
- [96] TIAN, Z. M. et al. Size effect on magnetic and ferroelectric properties in Bi₂Fe₄O₉ multiferroic ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 10, p. 103912, 2009.
- [97] LAYEK, S.; VERMA, H. C. Magnetic and dielectric properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles synthesized by a novel citrate combustion method. *Advanced materials letters*, v. 3, n. 6, p. 533–538, 2012.
- [98] R.WONGMANEERUNG et al. Phase formation and magnetic properties of bismuth ferrite-lead titanate multiferroic composites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 26, n. 2, p. 371–379, 2012.

[99] DODRILL, B. C. Magnetic media measurements with a vsm.

- [100] WOHLFARTH, E. P. Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles. *Journal of Applied Physics*, v. 29, n. 3, p. 595–596, 1958.
- [101] SOARES, J. M. et al. Exchange-spring behavior in nanopowders of CoFe₂O₄-CoFe₂. Applied Physics Letters, v. 98, n. 7, p. 072502, 2011.
- [102] KELLY, P. E. et al. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 25, n. 5, p. 3881–3883, 1989.