

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE COBALTO**

Eliziane Aparecida Antunes Selau

Cuiabá-MT

2020

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE COBALTO

Eliziane Ap<sup>a</sup> Antunes Selau

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Mato Grosso, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestra em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eralci Moreira Terézio  
Co-orientador: Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado

Cuiabá

Abril de 2020

### **Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.**

A636s Antunes Selau, Eliziane Aparecida.  
Síntese e caracterização de ferrita de cobalto / Eliziane Aparecida  
Antunes Selau. -- 2020  
xii, 89 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Eralci Moreira Terézio.  
Co-orientador: Rogério Junqueira Prado.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto  
de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Cuiabá, 2020.  
Inclui bibliografia.

1. ferrita de cobalto. 2. difração de raios X. 3. análise termogravimétrica.  
4. defeitos. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.**



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO**  
**PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO: "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA DE COBALTO"**

AUTOR : Mestranda Eliziane Aparecida Antunes Selau

Dissertação defendida e aprovada em 30/04/2020.

**COMPOSIÇÃO DA BANCA EXAMINADORA**

1. \_\_\_\_\_ Doutor(a) Eralci Moreira Terézio (Presidente Banca / Orientador)
2. \_\_\_\_\_ Doutor(a) Rogério Junqueira Prado (Coorientador)
3. \_\_\_\_\_ Doutor(a) Pâmella Marques de Arruda (Examinador Externo)
4. \_\_\_\_\_ Doutor(a) Carlos Manuel Sanchez Tasayco (Examinador Interno)
5. \_\_\_\_\_ Doutor(a) Teldo Anderson da Silva Pereira (Coordenador do PPGFISICA)

CUIABÁ, 30 DE ABRIL DE 2020.



Documento assinado eletronicamente por **CARLOS MANUEL SANCHEZ TASAYCO**, Docente da Universidade Federal de Mato Grosso, em 30/04/2020, às 19:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pâmella Marques de Arruda, Usuário Externo**, em 30/04/2020, às 19:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROGERIO JUNQUEIRA PRADO, Docente da Universidade Federal de Mato Grosso**, em 30/04/2020, às 19:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ERALCI MOREIRA TEREZIO, Docente da Universidade Federal de Mato Grosso**, em 30/04/2020, às 19:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **TELDO ANDERSON DA SILVA PEREIRA, Coordenador(a) de Programas de Pós-Graduação em Física - IF/UFMT**, em 30/04/2020, às 19:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [http://sei.ufmt.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](http://sei.ufmt.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2518644** e o código CRC **C3158476**.

## Agradecimentos

Notadamente meus sinceros agradecimentos vão ao meu orientador, professor Rogério Junqueira Prado, pela dedicação e compreensão ao longo desta jornada. Orientando-me sempre com muito empenho e humanidade. Mesmo que, como seres humanos, tenhamos dificuldades e limitações, ele nunca se comportou de forma indiferente, sempre se mostrou empático diante dos meus problemas ao decorrer do mestrado.

Posteriormente, agradeço as pessoas que de certa forma me ajudaram a obter os dados necessários para o meu trabalho. Rafaella de Deus Correa, técnica do laboratório LAMUTA, onde me ajudou a fazer medidas de XRD. À doutoranda Ana Paula Albuquerque e Alice Regina de Almeida, que me auxiliaram a utilizar o programa Origin, e o mestrando de química Anderson José dos Santos, que fez as medições de TG no laboratório LACANM.

Agradeço aos meus pais, Altair Selau e Neiva Selau, minha irmã Eliane Selau, minha filha Lana Sperfeld Selau e a todos da minha família pelo apoio prestado. Em especial, quero agradecer a minha prima Kayane Geier que utilizei como minha psicóloga particular nos momentos de desespero.

Agradeço à Universidade Federal de Mato Grosso, ao Instituto de Física, por disponibilizarem instalações necessárias para a realização do meu mestrado e à CAPES pelo suporte financeiro.

Agradeço aos professores da banca de qualificação Jorge Luiz Brito de Faria, e Edson Ferreira Chagas, pelas correções e orientações na minha dissertação.

Por fim, agradeço aos amigos que conquistei, colegas de sala, David Cristiano da Silva, Eduardo Henrique Coldebella, José Carlos Barros, Nelson Aparecido de Almeida, Elisangela da Silva Barbosa e Guilherme Ap<sup>a</sup> Felício da Silva.

*A ciência e a vida cotidiana não podem e não devem ser separadas.*

Rosalind Franklin

## Resumo

Pós nanoestruturados de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) foram sintetizados pelo método reação de combustão utilizando nitrato de ferro -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , nitrato de cobalto -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e glicina -  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Os pós nanoestruturados sintetizados foram calcinados e, a partir deles, pastilhas verdes (pastilhas não sinterizadas) foram produzidas, aplicando-se a força equivalente ao peso de uma massa de 5 toneladas. As pastilhas verdes foram, posteriormente, sinterizadas em temperaturas de 900, 1000, 1100, 1200 e 1300 °C em atmosfera ambiente. Medições do volume das pastilhas foram realizados antes e depois das sinterizações, para se verificar o percentual de densificação de cada pastilha após a sinterização. Todos os pós nanoestruturados de ferrita de cobalto, bem como todas as pastilhas verdes e, também, as sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), o que permitiu a identificação de sua fase cristalina, bem como a obtenção do tamanho médio dos cristalitos e da microdeformação da rede a partir do método Williamson-Hall. Análises termogravimétricas (TG) foram realizadas para o pó nanoestruturado, calcinado e não calcinado, em temperatura de aquecimento até 1200 °C. As análises por XRD mostraram que, na faixa de temperatura de 900 a 1300 °C, o aumento da temperatura de sinterização causa a redução da microdeformação, enquanto que de 1000 a 1300 °C ocorre o aumento do tamanho médio dos cristalitos no material. Os dados sugerem que um processo de sinterização com duas etapas (alta temperatura/curto e mais baixa temperatura/longo) pode ser mais adequado para a obtenção de uma densificação mais importante das amostras.

**Palavras chaves:** Ferrita de cobalto, difração de raios X, análise termogravimétrica, defeitos.

## Abstract

Cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanostructured powders were synthesized by the combustion reaction method using iron nitrate -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , cobalt nitrate -  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and glycine -  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . The synthesized nanostructured powders were calcined and, from them, pellets were produced, applying a force equivalent to the weight of 5 tons. The pellets were subsequently sintered at temperatures of 900, 1000, 1100, 1200 and 1300 °C in ambient atmosphere. The volume of each pellet was measured before and after sintering, aiming to determine their respective densification. All the cobalt ferrite powders, non-sintered and sintered pellets were characterized by X-ray diffraction (XRD), in order to identify their respective crystalline phases and perform a microstructural analysis by the Williamson-Hall method. Thermogravimetric analyzes (TG) were performed for the nanostructured, calcined and non-calcined powder, at heating temperature up to 1200 °C. The XRD analysis showed that, in the temperature range of 900 to 1300 °C, the increase in the sintering temperature causes a huge reduction in strain, while from 1000 to 1300 °C there is also an increase in the average size of crystallites in the material. The data suggest that a sintering process with two temperature stages (a short high temperature stage followed by a long lower temperature stage) may be suitable for obtaining a more important densification of the samples.

**Keywords:** Cobalt ferrite, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, defects.

## Lista de Abreviaturas

Å	Ångstrom
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
$\beta$	Largura do pico a meia altura
BaTiO <sub>3</sub>	Titanato de bário
B <sub>s</sub>	Magnetização de saturação
CeO <sub>2</sub>	Óxido de cério
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N	Ácido aminoacético (Glicina)
CO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Nitrato de cobalto hexahidratado
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Cu	Cobre
(Cu <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.50</sub> )Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ferrita de zinco níquel e cobre
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ferrita de cobalto
d	Distância interplanar
$\xi$	Microdeformação
$\kappa$	Fator de forma do cristal
K	Energia cinética
K'	Energia cinética do elétron após a colisão
K $\alpha$	Radiação característica
K <sub><math>\alpha</math>1</sub>	Pico da radiação (Transição eletrônica da camada L para camada K)
K <sub><math>\alpha</math>2</sub>	Pico da radiação (Transição eletrônica da camada M para camada K)
K $\beta$	Radiação característica
FAGEO	Faculdade de Geociências
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Nitrato de ferro nonahidratado
FWHM	Full Width at Half Maximum (Largura a meia-altura)
$h$	Constante de Planck
H <sub>c</sub>	Força coercitiva
Hg <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8.33</sub>	Óxido de cobre cálcio bário titânio e mercúrio
hkl	Índices de Miller

ICSD	Inorganic Crystal Structure Database (Base de dados de estruturas cristalinas de compostos inorgânicos)
IF-UFMT	Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	Óxido de cobre bário e lantânio
LACANM	Laboratório de Caracterização de Novos Materiais
LaMuTA	Laboratório de Multiusuários de Técnicas Analíticas
MNPs	Magnetic Nanoparticles (Nanopartículas Magnéticas)
n	Ordem de reflexão
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de amônia
$(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$	Ferrita de níquel e zinco
NIST	National Institute of Standards and Technology
PED	Pulsed Electron Deposition (Deposição por Feixe Pulsado de Elétrons)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLD	Pulse Laser Deposition
P.S.	Pastilha Sinterizada
P.V.	Pastilha Verde
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
$\text{SnO}_2$	Dióxido de estanho
t	Tamanho do cristalito
T	Temperatura
$T_c$	Temperatura de Curie / (crítica)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
UFMT	Universidade Federal de Mato Grosso
$\nu$	Frequência
VSM	Vibrating Sample Magnetometry (Magnetometria de Amostra Vibrante)
$\lambda$	Comprimento de onda do feixe de raios X
$\lambda_{min}$	Comprimento de onda mínimo
$\omega$	Termo relacionado à largura de uma gaussiana

XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X)
XRD	X-Ray Diffraction (Difração de Raios X)
$\theta$	Ângulo de difração
YBCO	Óxido de cobre ítrio e bário
$Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$	Ferrita de zinco e cobalto
ZnS	Sulfeto de zinco

## Lista de Figuras

Figura 2.1: Cella unitária do NaCl.....	8
Figura 2.2: As quatorze Redes de Bravais.....	09
Figura 2.3: Defeitos pontuais: (a) vacância, (b) vacância dupla (faltam dois átomos), (c) defeitos de Schottky (vacância de um par de íons), (d) defeitos intersticiais e (e) defeito de Frenkel (deslocamento de um íon).....	12
Figura 2.4: Discordâncias (a) em cunha e (b) em hélice.....	13
Figura 2.5: Simulação de contornos de grão em um modelo de bolhas.....	14
Figura 2.6: Discordâncias parciais delimitando defeitos de empilhamento.....	15
Figura 2.7: Tetraedro que serve como base para a estrutura atômica do quartzo.....	16
Figura 2.8: Representação bidimensional de uma estrutura (a) cristalina e (b) amorfa de um mesmo material.....	17
Figura 3.1: Esquema de um tubo gerador de raios X.....	20
Figura 3.2: A relação entre a tensão de aceleração dos elétrons no tubo e as intensidades relativas dos comprimentos de onda produzidos.....	21
Figura 3.3: Ilustração do processo de emissão da radiação de freamento (bremsstrahlung).....	22
Figura 3.4: A produção de Raios X característicos a nível atômico.....	23
Figura 3.5: Esquema da difração de raios X por uma determinada família de planos atômicos do cristal, também ilustrando as condições da Lei de Bragg.....	26
Figura 3.6: Equação de Williamson-Hall como uma função de 1º grau.....	27
Figura 3.7: Exemplo de um gráfico de Williamson-Hall relacionando o ponto de intersecção da reta com o eixo y ao tamanho médio do cristalito $t$ , e a inclinação da reta à microdeformação $\xi$ .....	27
Figura 3.8: Estágios da sinterização de cerâmicas.....	31
Figura 3.9: Esquema de dois caminhos possíveis pelos quais um conjunto de grãos podem diminuir sua energia: (a) densificação seguida pelo crescimento de grãos, e pela redução de volume do material compactado, e (b) coarsening, no qual os grãos grandes crescem às custas dos menores.....	32
Figura 3.10: Curvas de contração axial típicas em função da temperatura durante uma sinterização, sendo $T_2 > T_1$ .....	32

- Figura 3.11: Na figura a esquerda temos o tamanho do grão versus trajetórias de densidade para densificação (curva Z) e o coarsening (curva X). A curva Y mostra um pó para o qual o coarsening e a densificação estão ocorrendo simultaneamente. À direita temos um esquema alternativo para representar dados em termos de tamanho de grãos e tamanho de poros.....33
- Figura 3.12: Implicação da curvatura da superfície na pressão de equilíbrio. Nesta escala, é fácil entender por que  $P_1 < P_2 < P_3$ .....34
- Figura 3.13: Mecanismos atômicos básicos que podem levar a (a) coarsening e alteração na forma dos poros, (b) densificação e (c) ilustra como a remoção de material da área entre as partículas no poro leva à compactação e densificação.....35
- Figura 3.14: (a) Estágio inicial; (b) próximo ao final do estágio inicial; as esferas começaram a se fundir; (c) estágio intermediário; grãos assumiram a forma dodecaédrica, formando canais de poros nas bordas dos grãos; (d) etapa final; os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro dodecaedros se encontram.....37
- Figura 4.1: Béquer com os reagentes misturados por 30 minutos com auxílio de um misturador magnético.....40
- Figura 4.2: Controle do pH da solução. À esquerda estão os reagentes já misturados com o peagâmetro imerso na solução, e à direita o equipamento mostrando o pH desejado.....41
- Figura 4.3: Solução dentro da capela no momento da queima.....41
- Figura 4.4: À esquerda tem-se o forno mufla utilizado para a calcinação, e à direita a ferrita de cobalto dentro do cadinho após a calcinação.....42
- Figura 4.5: À esquerda a ferrita de cobalto após a calcinação, e à direita a mesma amostra já pulverizada, pronta para ser medida por XRD.....43
- Figura 4.6: Ferrita de cobalto pulverizada e montada no porta-amostra, pronta para a medição por XRD.....43
- Figura 4.7: Ferrita de cobalto em pastilha montada no porta-amostra, pronta para a medição por XRD.....44
- Figura 4.8: Difratômetro Bruker modelo D8 ADVANCE utilizado nas medidas de XRD dos pós e pastilhas.....44
- Figura 4.9: À esquerda temos o molde de aço carbono utilizado para a fabricação das pastilhas, e à direita a prensa manual PCA40.....46
- Figura 4.10: Forno tubular utilizado na sinterização das pastilhas.....49
- Figura 4.11: Equipamento de análise termogravimétrica (TG), à direita, com a câmara de aquecimento aberta para a visualização do porta amostra .....50

Figura 5.1: Comparação dos difratogramas dos pós sintetizados e calcinados com o cartão ICSD de número 109044 (ferrita de cobalto).....	51
Figura 5.2: Comparação dos difratogramas de pastilhas verdes da sexta e oitava sínteses com o cartão ICSD de número 109044 (ferrita de cobalto).....	53
Figura 5.3: Difratogramas de pastilhas confeccionadas com o pó da sexta síntese antes (PV) e após sinterização (PS).....	54
Figura 5.4: Difratogramas de pastilhas confeccionadas com o pó da oitava síntese antes (PV) e após sinterização (PS).....	54
Figura 5.5: Comparação de tamanho de uma pastilha verde com as pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas.....	55
Figura 5.6: Difratograma da alumina (NIST) utilizada como padrão para a correção do alargamento instrumental.....	57
Figura 5.7: Ajuste gaussiano de um pico de difração do difratograma de uma amostra de pó, com o respectivo quadro com a informação da largura a meia altura (FWHM) obtida.....	58
Figura 5.8: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (3º síntese).....	60
Figura 5.9: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (4º síntese).....	61
Figura 5.10: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (5º síntese).....	61
Figura 5.11: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (6º síntese).....	62
Figura 5.12: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (7º síntese).....	62
Figura 5.13: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (8º síntese).....	63
Figura 5.14: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (9º síntese).....	63
Figura 5.15: Gráfico Williamson-Hall para a pastilh verde P.V.6.5.....	65
Figura 5.16: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha verde P.V.8.0.....	66
Figura 5.17: Ajuste de um pico de difração obtido para a pastilha P.S.8.1 por uma única curva gaussiana, e a tabela com os dados gerados pelo software Origin, para a coleta do FWHM...68	68
Figura 5.18: Ajuste de um pico de difração obtido para a pastilha P.S.8.1 com duas curvas gaussianas.....	68
Figura 5.19: Ajuste de um pico de difração obtido para a pastilha P.S.8.5 com duas curvas gaussianas.....	69
Figura 5.20: Gráfico de Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.6.1.....	70
Figura 5.21: Gráfico de Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.6.2.....	71

Figura 5.22: Gráfico de Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.6.3.....	72
Figura 5.23: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.1.....	74
Figura 5.24: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.2.....	75
Figura 5.25: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.3.....	76
Figura 5.26: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.4.....	77
Figura 5.27: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.5.....	78
Figura 5.28: Gráfico TG para a ferrita de cobalto em pó calcinada a 700°C.....	85
Figura 5.29: Gráfico TG para a ferrita de cobalto em pó não calcinada.....	86

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Parâmetros de rede e ângulos dos sete possíveis sistemas cristalinos.....	8
Tabela 3.1: Radiações características dos principais materiais utilizados como alvo em tubos de raios X.....	24
Tabela 4.1: Descrição dos reagentes utilizados para as sínteses de ferrita de cobalto.....	39
Tabela 4.2: Quantidade estequiométrica dos reagentes utilizados (massa ideal/massa real) para a primeira síntese.....	40
Tabela 4.3: Sínteses que foram realizadas e seus respectivos pHs.....	42
Tabela 4.4: Relação das pastilhas verdes com suas respectivas temperaturas e tempo de sinterização.....	47
Tabela 4.5: Programação do forno tubular para a pastilha verde confeccionada com o pó da sexta síntese.....	48
Tabela 5.1: Medidas da espessura, diâmetro e volume das pastilhas verdes e sinterizadas (em negrito). Temperatura, tempo de sinterização e percentual de densificação após a sinterização também são mostrados.....	55
Tabela 5.2: Posição e largura a meia altura (em graus e radianos) dos picos de difração do padrão de alumina (NIST) utilizado neste trabalho.....	57
Tabela 5.3: Correção do alargamento instrumental dos picos de difração da 3 <sup>a</sup> síntese (Pó).....	58
Tabela 5.4: Dados, obtidos do difratograma da amostra de pó da terceira síntese, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall.....	59
Tabela 5.5: Dados obtidos a partir do gráfico Williamson-Hall para o pó da terceira síntese.....	60
Tabela 5.6: Dados do tamanho médio do cristalito e da microdeformação da rede para os pós calcinados de todas as sínteses produzidas.....	64
Tabela 5.7: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha verde confeccionada com o pó da sexta síntese.....	65
Tabela 5.8: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha verde confeccionada com o pó da oitava síntese.....	66
Tabela 5.9: Dados do tamanho médio do cristalito e a microdeformação da rede para as pastilhas verdes confeccionadas com os pós calcinados da sexta e oitava síntese.....	67

Tabela 5.10: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da sexta síntese e sinterizada.....	70
Tabela 5.11: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da sexta síntese e sinterizada.....	71
Tabela 5.12: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da sexta síntese e sinterizada.....	72
Tabela 5.13: Dados da temperatura/tempo de sinterização, tamanho médio do cristalito e microdeformação da rede para as pastilhas confeccionadas com o pó da sexta síntese.....	73
Tabela 5.14: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.....	74
Tabela 5.15: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.....	75
Tabela 5.16: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.....	76
Tabela 5.17: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.....	77
Tabela 5.18: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.....	78
Tabela 5.19: Dados da temperatura/tempo de sinterização, tamanho médio do cristalito o percentual de microdeformação da rede para as pastilhas sinterizadas confeccionadas com o pó da oitava síntese.....	79
Tabela 5.20: Dados da temperatura/tempo de sinterização, tamanho médio do cristalito e microdeformação da rede para amostras sinterizadas em várias temperaturas e com diferentes tempos de sinterização.....	84

## Sumário

Agradecimentos.....	i
Epígrafe.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Lista de abreviaturas.....	v
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xii
<b>Capítulo 1 - Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1-Ferrita de cobalto (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	4
<b>Capítulo 2 - Revisão Teórica.....</b>	<b>7</b>
2.1- Estrutura cristalina.....	7
2.2- Defeitos cristalinos.....	11
2.3- Estrutura amorfa.....	15
<b>Capítulo 3 - Técnicas experimentais.....</b>	<b>18</b>
3.1- Síntese por reação de combustão.....	18
3.2- Calcinação.....	19
3.3- Difração de raios X (XRD).....	20
3.4- Termogravimetria (TG).....	28
3.5- Sinterização.....	30
<b>Capítulo 4- Materiais e Métodos.....</b>	<b>39</b>
4.1- Síntese da ferrita de cobalto.....	39
4.2- Calcinação.....	42
4.3- Difração de raios X (XRD).....	43
4.4- Prensagem.....	45
4.5- Sinterização.....	46
4.6- Termogravimetria (TG).....	49
<b>Capítulo 5- Resultados e Discussões.....</b>	<b>51</b>
<b>Capítulo 6- Conclusões.....</b>	<b>87</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>89</b>

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A cerâmica, um material relativamente barato e disponível em qualquer região, tornou-se essencial em praticamente todas as sociedades do mundo durante os últimos dez mil anos. A existência de técnicas de preparação, produção e/ou moldagem de objetos com diversas formas e alta durabilidade significa que as sociedades em vários níveis de complexidade e/ou desenvolvimento confiaram nela para uma ampla variedade de tarefas domésticas e produtivas. Por exemplo, o preparo e armazenamento de alimentos - a base da vida de aldeias, vilas e cidades - não poderia existir sem o uso de recipientes cerâmicos [1].

A argila foi, aparentemente, o primeiro material estrutural inorgânico a ter suas características modificadas de maneira proposital por um procedimento realizado pelo homem. Este procedimento foi a “queima”, que possibilitou a obtenção de objetos, tais como, potes, ânforas, talhas, vasos, panelas e outros utensílios cerâmicos, ocasionando assim uma grande contribuição à vida e costumes da humanidade. Segundo Kranzberg e Smith [2], este talvez tenha sido o início da engenharia de materiais, e estima-se que tenha ocorrido no oitavo milênio a.C.

Temos que as cerâmicas ditas tradicionais são obtidas de matérias primas naturais, tais como argilominerais, quartzo e areia, e as cerâmicas avançadas são obtidas a partir de matérias primas sintéticas, tais como óxidos, nitretos, carbetos e boretos de alta pureza, de maneira que sua composição, forma e distribuição de tamanho das partículas podem ser controladas e podem apresentar microestrutura relativamente homogênea. As cerâmicas tradicionais são constituídas por uma microestrutura de várias fases cristalinas, fases vítreas e poros, sendo que uma das claras vantagens das cerâmicas avançadas em relação às tradicionais é sua maior homogeneidade, bem como a baixa quantidade de poros e de fase vítrea [2].

Em geral, os materiais cerâmicos são combinações de metais com elementos não metálicos e podem ser predominantemente iônicos ou, até mesmo, predominantemente covalentes. Os tipos essenciais de materiais cerâmicos são os óxidos, os nitretos e os carbetos. Além de, em geral, serem isolantes térmicos e elétricos, os materiais cerâmicos também costumam ser resistentes às altas temperaturas e a ambientes corrosivos [2].

A capacidade de criar materiais cerâmicos com propriedades físicas diferentes, de produzir vasos e outros objetos com praticamente qualquer forma, bem como de decorá-los

da maneira que desejar, levou o uso das cerâmicas para além de contextos utilitários. Várias qualidades de materiais cerâmicos ainda estão sendo descobertas na atualidade, em função de seu uso contínuo em praticamente todos os lares do mundo [1].

Sua importância não reside apenas no fato de que o uso de cerâmicas era (e ainda é) abundante, mas também porque elas eram (e continuam sendo) usadas em diferentes contextos e com múltiplas e variadas aplicações [1,2], como seu uso inovador em computadores e foguetes [1].

Materiais cerâmicos são utilizados como barreiras de proteção em salas de radiologia que operam equipamentos de raios X, a fim de reduzir a exposição de profissionais e pacientes a esta radiação ionizante. O custo-benefício de materiais cerâmicos para esta finalidade é bom, se comparado ao custo-benefício de materiais como lâminas de chumbo e argamassa baritada [3].

Cerâmicas supercondutoras foram descobertas na década de 80, sendo que a primeira delas, o  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ , foi descoberta em 1986 por Karl Alexander Muller e Johannes Georg Bednorz. Esta descoberta foi um marco na história do estudo de materiais supercondutores, pois cerâmicas eram, até então, caracterizadas unicamente como isolantes. Também foi importante o fato de terem obtido uma temperatura crítica ( $T_c$ ) maior do que a de metais. Essa descoberta rendeu o prêmio Nobel para Bednorz e Muller em 1987. Posteriormente, cientistas descobriram várias outras cerâmicas supercondutoras com  $T_c$  incríveis, como o composto  $\text{Hg}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$ , que possui  $T_c = 138 \text{ K}$  a pressão ambiente. Uma das cerâmicas supercondutoras mais conhecidas e promissoras é o óxido misto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO), cuja  $T_c$  é de 93 K. Estas cerâmicas não necessitam mais de resfriamento em hélio líquido e tornam-se supercondutoras quando resfriadas por nitrogênio líquido (77 K), que é muito mais barato que o hélio líquido e torna mais viável a utilização desses materiais em aplicações tecnológicas [4,5].

A propriedade dos materiais supercondutores, que permite transportar eletricidade sem resistência e sem dissipação, possibilita a fabricação de bobinas que geram altos campos magnéticos, resultando em motores, geradores e transformadores mais eficientes, e também na fabricação de dispositivos eletrônicos, como de aparelhos capazes de detectar campos magnéticos extremamente baixos, e que são usados nos aparelhos de ressonância nuclear magnética. Cerâmicas supercondutoras também têm sido utilizadas no desenvolvimento da levitação magnética em sistemas de transporte, em mancais para eixo e em sistemas de armazenamento de energia elétrica na forma de energia cinética. A levitação magnética aparece quando se tem correntes elétricas induzidas no supercondutor pela aproximação de

um magneto, que produzem campo magnético oposto ao inicialmente aplicado, resultando na repulsão do magneto por parte do supercondutor. Este efeito de levitação magnética é bastante interessante, sendo utilizado em sistemas de transporte para reduzir o atrito entre as partes [4,5].

As cerâmicas supercondutoras descobertas recentemente encontram-se em fase de aperfeiçoamento, pois, embora apresentem temperaturas críticas muito mais altas que os compostos intermetálicos e ligas de nióbio, suas correntes críticas são várias ordens de grandeza menores [2].

As cerâmicas tradicionais possuem frações volumétricas consideráveis de fases vítreas (amorfas), microcristalinas e de poros, sendo de extrema importância conhecer a estrutura, quantidade, composição, morfologia, tamanho, relações de orientação e distribuição dessas fases, bem como da natureza do material [2].

Para cada uma dessas fases, é imprescindível estudar sua microestrutura e as correlações desta com as propriedades do material. Mesmo no caso das fases ditas cristalinas, sua microestrutura é, na maior parte dos casos, também constituída de defeitos, como, por exemplo, contornos de grãos, subgrãos e maclas, defeitos de empilhamento, interfaces, discordâncias e defeitos puntiformes [2].

O entendimento da microestrutura é de grande valia no estudo de materiais, pois diversas das suas propriedades são fortemente dependentes da microestrutura, como, por exemplo, os limites de escoamento e resistência, a tenacidade à fratura, as resistências ao desgaste e à corrosão. Há também propriedades que são, em geral, fracamente dependentes da microestrutura, tais como o ponto de fusão e o módulo de elasticidade, a densidade e o coeficiente de dilatação térmica, que são mais dependentes da estrutura cristalina do material, de sua distribuição eletrônica e do tipo de ligação química predominante [2].

A caracterização da microestrutura dos materiais exige certamente a aplicação de várias técnicas analíticas, tais como difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), análise termogravimétrica (TG), magnetometria de amostra vibrante (VSM), espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e outras numerosas técnicas. Algumas das análises citadas acima [2] foram usadas neste trabalho.

## 1.1 - A Ferrita de Cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Os materiais cerâmicos ferrimagnéticos (ferritas) são uma classe importante de materiais e são constituídos por uma mistura de óxidos metálicos: 70% de óxido de ferro e os 30% restantes de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa, divalentes e trivalentes [6]. As ferritas são separadas em grupos distintos de acordo com suas propriedades, arranjos cristalográficos e estrutura cristalina.

A ferrita de cobalto é do grupo cristalográfico do tipo espinélio inverso e sua estrutura cristalina é cúbica de faces centradas [6,7], com distribuição de cátions na estrutura cristalina dada por,  $(Co_{1-i}^{2+}Fe_i^{3+})[Co_i^{2+}Fe_{2-i}^{3+}]O_4^{2-}$  onde o grau de inversão  $i$  é dado pela proporção de átomos de  $Fe^{3+}$  no sítio (A) tetraédrico (ou proporção de átomos de  $Co^{2+}$  no sítio [B] octaédrico) [8]. Para  $i = 0$ , a estrutura espinélio é totalmente normal,  $i = 1$ , a estrutura espinélio é totalmente inversa e,  $(0 < i < 1)$ , para estrutura espinélio parcialmente inversa (mista) [9].

As ferritas do tipo espinélio são descritas por uma fórmula do tipo  $MFe_2O_4$ , onde M indica o metal, e possuem uma estrutura cristalina com simetria cúbica de faces centradas. As ferritas do tipo espinélio possuem oito sítios tetraédricos e dezesseis sítios octaédricos que serão ocupados pelos íons  $M^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , respectivamente, e podem ser do tipo espinélio normal, invertida ou parcialmente invertida (mista) dependendo apenas da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. Quando todos os cátions metálicos ocupam sítios tetraédricos e os íons  $Fe^{3+}$  ocupam sítios octaédricos, denominamos as ferritas do tipo espinélio como normais  $((M^{2+})[Fe^{3+}Fe^{3+}]O_4^{2-})$ . E quando metade dos íons  $Fe^{3+}$  ocupam os sítios tetraédricos e a metade restante e todos os íons  $M^{2+}$  ocupam sítios octaédricos teremos ferritas do tipo espinélio invertidas  $((Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-})$  [9,10].

Várias das propriedades destas ferritas estão inteiramente ligadas à ocupação dos íons nos sítios, como, por exemplo, a alta anisotropia da ferrita de cobalto, que é uma consequência da alta anisotropia magnetocristalina de íons  $Co^{2+}$  em sítios octaédricos. Já as propriedades magnéticas de nanopartículas de  $CoFe_2O_4$ , como eficiência hipertérmica, magnetização de saturação, etc. são influenciadas pelas distribuições catiônicas no interior da rede cristalina, pelo tamanho das nanopartículas (Para nanopartículas de ferrita de cobalto de tamanho inferior a 10nm, observa-se que o comportamento superparamagnético aumenta com a siminuição no tamanho das partículas), assim como por métodos de síntese [10].

A ferrita de cobalto é um material magnético duro, que tem sido estudado em detalhes devido à sua grande anisotropia magnetocristalina ( $2,65 \times 10^6$  a  $5,1 \times 10^6$  erg.cm<sup>-3</sup>) e magnetização de saturação moderada (100,1 emu/g calcinada em 800 °C e cerca de 80 emu/g para o 'bulk' em temperatura ambiente). Possui estabilidade química, alta coercividade (4,3 kOe em temperatura ambiente para o domínio único de tamanho de 40 nm), dureza mecânica, alta temperatura de Curie ( $T_c = 520$  °C) [11], resistência ao desgaste e isolamento elétrico. Em tecnologias tem sido aplicada em meios magnéticos de armazenamento de informações de alta densidade e, também, em dispositivos eletromagnéticos e spintrônicos de alto desempenho [7,12,13]. Em nanotecnologia na biomedicina, sua aplicação se dá em biossensores, separação e purificação, entrega de drogas, imagem e terapia, entre outros [10].

Nos últimos anos, as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro têm sido muito estudadas por serem biocompatíveis e biodegradáveis. Agregando a estas vantagens, as ferritas do tipo espinélio têm sido bastante pesquisadas, pois são capazes de fornecer propriedades magnéticas (como coercividade e anisotropia) aprimoradas. Dentre as diversas ferritas do tipo espinélio, a ferrita de cobalto tem sido o material magnético mais estudado [10].

Por exemplo, nanopartículas magnéticas (magnetic nanoparticles - MNPs) de ferrita de cobalto têm sido objeto de estudo para aplicações em biomedicina, devido às suas propriedades físico-químicas, alta área superficial para carregamento eficaz de medicamentos; viabilidade de produzir uma ampla variedade de nanocompósitos multifuncionais e capacidade de ser controlado por meio de um campo magnético aplicado externamente.

A eficiência em controlar com exatidão o comportamento do material com o auxílio de um campo magnético aplicado externamente faz das MNPs um nanoagente promissor para atuação como biossensor, na separação magnética, liberação dirigida de fármacos, ressonância magnética e hipertermia magnética. Nanopartículas magnéticas ditas como promissoras possuem forte magnetização mesmo quando suas dimensões são pequenas e suas concentrações são baixas. Para aplicações na biomedicina, por exemplo, as propriedades magnéticas essenciais, como magnetização de saturação, coercividade e anisotropia magnetocristalina, são influenciadas principalmente pela estrutura cristalina do material [10].

A utilização da ferrita de cobalto como alvo para a deposição de filmes finos nas dependências do Instituto de Física (IF) da UFMT já foi abordada em trabalho anterior [14]. O IF possui um equipamento de deposição de filmes finos por Feixe Pulsado de Elétrons ('Pulsed Electron Deposition' ou PED) para o qual os alvos de ferrita de cobalto seriam

confeccionados com medidas de 1 polegada de diâmetro e propriedades (pureza química, homogeneidade, estequiometria, uma única fase cristalina, alta densidade e rigidez mecânica) necessárias para tal aplicação, visto que estas propriedades são imprescindíveis para o alvo no processo de deposição, como citado por Pereira [14], uma vez que se deseja que estas características sejam transmitidas para os filmes.

Particularmente, no caso de um processo de deposição, os alvos são atingidos por partículas de alta energia, pulsos de elétrons ou lasers, de maneira que a alta rigidez mecânica se faz necessária, até mesmo para se evitar que o alvo se danifique durante o manuseio/utilização, e também para que não fique resíduos no porta amostra dos instrumentos de deposição. Por fim, a alta densidade do material é também necessária para que a pluma de plasma (método de deposição por PED) ou o material evaporado (método de deposição por PLD – Pulsed Laser Deposition) sejam densos o suficiente para uma boa deposição de filmes finos.

Apesar de já haver trabalho local sobre o tema, novas questões surgiram e necessitam ser respondidas, particularmente em relação a uma melhor compreensão da microestrutura e defeitos presentes nos materiais sinterizados que seriam utilizados para a produção de alvos, o que justifica a realização do presente trabalho, que está estruturado da seguinte maneira: o capítulo 2 apresenta de maneira sucinta os conceitos físicos teóricos relacionados ao material de estudo, tais como, estruturas cristalinas, geometria dos cristais e seus defeitos. Em seguida, o capítulo 3 aborda as técnicas utilizadas para a síntese e caracterização das amostras de ferrita de cobalto estudadas neste trabalho, como a difração de raios X (XRD) e a análise termogravimétrica (TG). O capítulo 4, versará de maneira detalhada sobre a metodologia dos procedimentos realizados, como a síntese, calcinação, análise por XRD e TG, fabricação e sinterização das pastilhas. Finalmente, os resultados e discussões são abordados no capítulo 5. As conclusões encerram este trabalho, no capítulo 6, no qual também constarão sugestões para pesquisas futuras baseadas nos resultados obtidos.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo, iremos abordar alguns tópicos gerais sobre a estrutura atômica de sólidos, como a estrutura cristalina e estrutura amorfa, sistemas cristalinos, reticulados de Bravais, índices de Miller e alguns defeitos de estrutura cristalina.

Como não existem cristais perfeitos, todos os cristais existentes (naturais ou sintéticos) apresentam pelo menos algum tipo de defeito em sua estrutura atômica, e esse conjunto de defeitos e suas características definem a microestrutura do material. Muitas vezes, estuda-se os diferentes tipos de defeitos existentes nos cristais apenas para evitá-los. Outras tantas vezes, são os defeitos os responsáveis por características específicas desejadas dos cristais. Logo, a composição química e os processos físico-químicos pelos quais passam os cristais durante sua formação ou síntese, tais como temperatura de queima, quantidade de determinados componentes, bem como o tamanho médio dos grãos utilizados na fabricação [15] são fundamentais para se definir a microestrutura do material, bem como algumas de suas propriedades físicas, o que justifica o estudo de defeitos em cristais. Também pode acontecer da microestrutura do material ser alterada no processo de utilização.

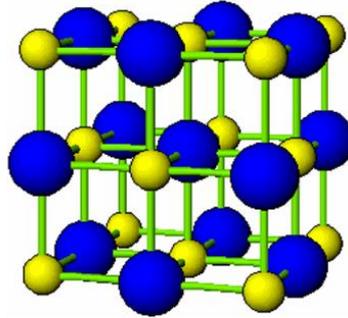
#### 2.1 - Estrutura cristalina

A hipótese de que as formas externas de um cristal poderiam estar associadas a sua ordem interna é um tanto antiga. Um dos primeiros a determinar relações entre a forma externa de um cristal e sua estrutura interna foi Robert Hooke (1635-1703), conforme descrito no livro *'Micrographia'* publicado em 1665. Já em 1784, o francês René Just Haüy (1743-1822) sugeriu, no livro *'Essai d'une théorie sur la structure des cristaux'*, que os cristais eram compreendidos como um empacotamento de unidades romboédricas que ele denominou "molécules integrantes", sendo que a comprovação incontestável da existência de uma estrutura atômica periódica nos cristais ocorreu somente com a descoberta da difração de raios X, em 1912, conforme veremos mais adiante [2].

Numa definição compreensível e resumida, cristais são arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional, sendo que a grande maioria dos sólidos são cristalinos e os não cristalinos são amorfos. A unidade básica dessa

estrutura periódica tridimensional é a cela unitária, de forma que um cristal é constituído por inúmeras celas unitárias arranjadas tridimensionalmente. Por definição, cela unitária é a menor subdivisão da rede cristalina que retém as características (químicas, estruturais e de simetria) de toda a rede. Um exemplo bem comum de um material que possui estrutura cristalina é o sal de cozinha (cloreto de sódio ou NaCl), que possui átomos de sódio (Na) e de cloro (Cl) ordenados de forma que um átomo de sódio sempre irá ter átomos de cloro como primeiros vizinhos e vice-versa, como representado na figura abaixo [16]:

**Figura 2.1: Cela unitária do NaCl [16].**



Existem celas unitárias de sete classes ou sistemas cristalinos: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (ou trigonal), hexagonal, monoclínica e triclínica. Qualquer empacotamento atômico cristalino se encaixa em um desses sete sistemas [17]. O que distingue os diferentes sistemas cristalinos é, basicamente, a relação entre os tamanhos e orientações relativas das arestas de suas celas unitárias. Enquanto os parâmetros de rede **a**, **b** e **c** indicam o tamanho das arestas, temos que  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os ângulos entre duas das arestas [2].

A tabela 2.1 apresenta os parâmetros de rede e os ângulos característicos para cada um dos sete sistemas de Bravais.

**Tabela 2.1: Parâmetros de rede e ângulos dos sete possíveis sistemas cristalinos [2].**

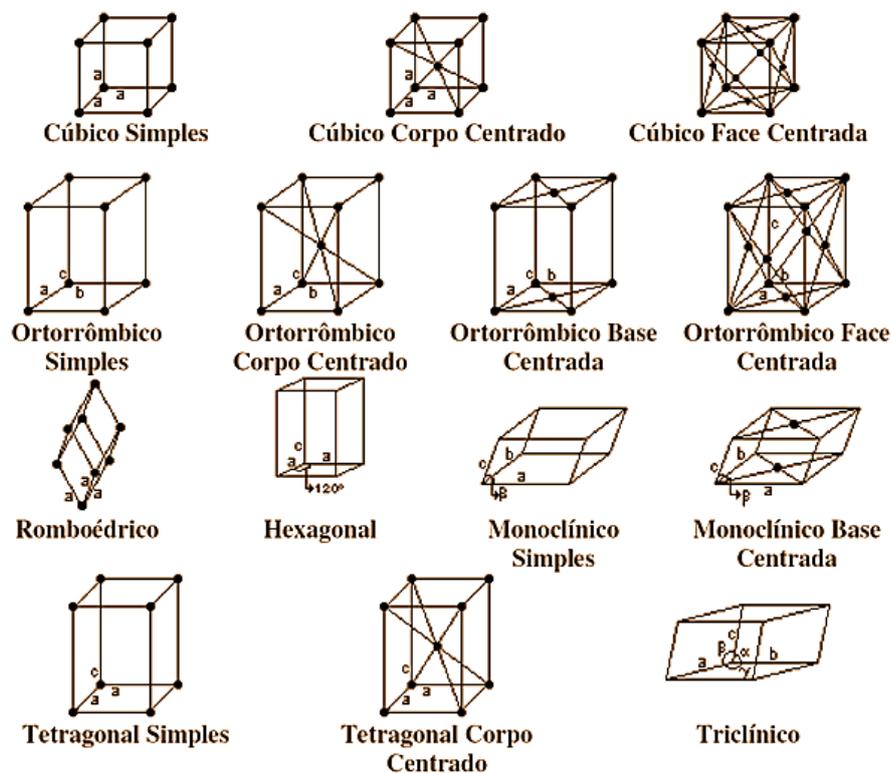
Sistema	Parâmetros de rede	Ângulos
cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
romboédrico	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$
triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

O primeiro trabalho sistemático descrevendo e enumerando os possíveis tipos de reticulados espaciais (ou redes cristalinas) é do alemão Moritz Ludwig Frankenheim (1801-1869), que, em 1835, propôs a existência de 15 reticulados espaciais. Um reticulado espacial é um arranjo tridimensional infinito de pontos, no qual todo ponto tem a mesma vizinhança e se chama ponto do reticulado [2].

Todavia, em 1848, o matemático e físico francês Auguste Bravais (1811-1863), que foi notabilizado por seus trabalhos com cristalografia, mostrou que Frankenheim havia contado dois reticulados cristalograficamente equivalentes, e que, portanto, existiam apenas 14 tipos diferentes de reticulados (redes cristalinas) que dão origem a cristais. Essas 14 redes foram então designadas de *redes de Bravais* e especificam boa parte das características de simetria da rede periódica na qual os átomos (ou conjuntos de átomos) do cristal encontram-se ordenados [2].

A figura 2.2 são apresentadas as redes de Bravais:

**Figura 2.2: As quatorze Redes de Bravais [2].**



Importante destacar que a cada ponto do reticulado (ou a cada cela unitária da rede cristalina) podem estar associados mais de um átomo e, ainda, diferentes conjuntos de elementos de simetria. Assim, a partir destas 14 redes são obtidos os 230 possíveis grupos

espaciais, que contemplam todas as possíveis simetrias das estruturas cristalinas, conforme descrito nas tabelas internacionais de cristalografia [18].

Frequentemente, é necessário especificar determinadas direções e/ou determinados planos cristalinos. Para esta finalidade é utilizado um sistema proposto por William Hallows Miller (1801-1880). Em 1839, Miller publicou o livro '*A Treatise on Crystallography*', no qual ele propunha um novo sistema de indexação de direções e planos utilizando índices compostos por um conjunto de números inteiros. O sistema proposto apresentava algumas vantagens algébricas, que foram reconhecidas pelos seus contemporâneos, mas somente bem mais tarde, depois da descoberta e interpretação da difração de raios X, é que toda a potencialidade do sistema de índices proposto por Miller tornou-se evidente. Interessante notar que os 'índices de Miller' foram propostos antes da definição dos 14 possíveis tipos de redes cristalinas por Bravais [2].

Os índices de Miller são utilizados em cristalografia para se definir famílias de planos cristalinos ou direções específicas em uma rede cristalina, o que é feito indicando as componentes (os índices inteiros) de um vetor do espaço recíproco do cristal.

Algumas etapas devem ser seguidas para a determinação dos índices de Miller relativos a uma direção cristalográfica:

- O vetor deve passar pela origem do sistema (a translação é permitida desde que o vetor mantenha seu paralelismo);
- Determina-se a projeção do vetor em cada um dos três eixos, que são indicadas em função dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  da cela unitária;
- Estes números são multiplicados e divididos por fatores comuns e reduzidos a mínimos inteiros;
- Os três índices ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ), que são números inteiros, são apresentados dentro de colchetes e não são separados por vírgulas. Por exemplo,  $[hkl]$ .

Etapas devem, também, ser seguidas para a determinação dos índices de Miller relativos a uma determinada família de planos cristalográficos:

- Determine as intersecções dos planos com os eixos cristalográficos em termos dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  da cela unitária. Caso o plano passe pela origem, é necessário uma translação (ou a fixação de uma nova origem).
- Considere os recíprocos dos valores determinados para as intersecções. Caso o plano seja paralelo ao eixo (ou aos eixos), considera-se que a intersecção com este eixo se dê no infinito. Neste caso, o recíproco é zero.
- Estes números são multiplicados por fatores comuns obtendo-se números inteiros.

- os três índices são apresentados dentro de parênteses sem separação por vírgulas. Por exemplo, (hkl).

Há, ainda, algumas convenções importantes referentes aos índices de Miller para direções cristalográficas: os índices negativos são representados por uma barra superior, como, por exemplo  $[1\bar{1}0]$ , e como de praxe, a troca de sinal de todos os índices inverte o sentido do vetor [2].

A estrutura cristalina dos materiais pode ser estabelecida por técnicas de difração. As técnicas primordiais são: difração de raios X, difração de elétrons e difração de nêutrons, sendo a difração de raios X a mais utilizada. Estas técnicas proporcionam informações sobre a natureza e os parâmetros da rede, assim como particularidades a respeito da microestrutura, perfeição e orientação dos cristais [2].

## 2.2 - Defeitos Cristalinos

Imperfeições do reticulado são encontradas na maior parte dos cristais, e uma boa caracterização microestrutural abrange a determinação da estrutura cristalina, sua composição química, quantidade, tamanho, forma e sua distribuição das fases. Determinar quantidade e distribuição dos defeitos cristalinos também é de suma importância, pois estes defeitos dominam ou influenciam muitas das suas propriedades físicas, tais como resistência mecânica, propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e químicas [17].

Nas situações em que estão envolvidos individualmente átomos deslocados, átomos extra ou ausência de átomos, temos os defeitos pontuais. O mais simples defeito pontual é uma *vacância*, quando temos a falta de um ou mais átomos no arranjo cristalino. Em geral, este defeito surge devido ao empacotamento imperfeito durante o processo de cristalização ou até mesmo em função das vibrações térmicas dos átomos em temperaturas elevadas, visto que, com o aumento da energia térmica, a probabilidade dos átomos individuais se afastarem das posições de seus mínimos de energia iniciais também aumenta, podendo então encontrar outros mínimos locais. Estas vacâncias podem ser, por exemplo, simples, duplas ou até mesmo triplas [17]. Os *defeitos de Schottky* também são vacâncias, mas são encontrados em compostos que devem manter um balanço de carga, ou seja, são vacâncias de pares de íons de cargas opostas [17].

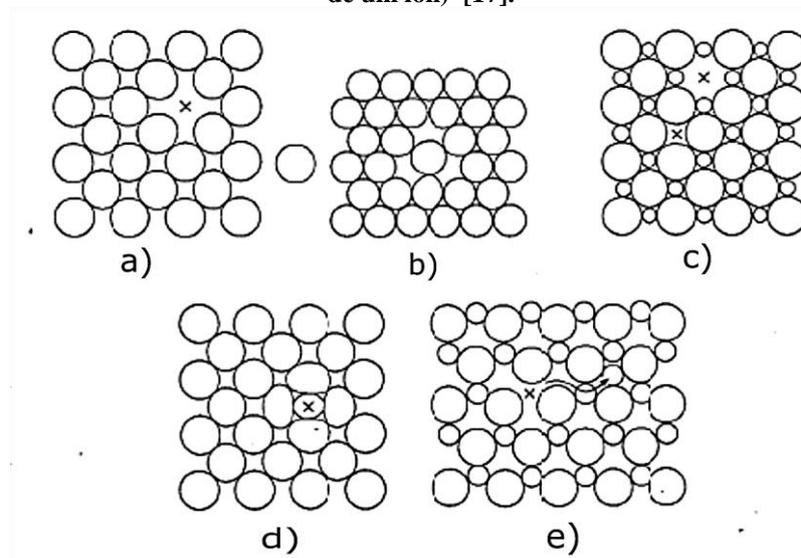
Sarmah [19] em seus estudos em busca de novas propriedades ópticas em partículas nanocristalinas de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), verificou que enquanto o parâmetro de rede  $a$

aumenta o parâmetro de rede  $a$  diminui com o aumento da temperatura, e relacionou esta variação com o surgimento de vacâncias de oxigênio na direção de  $c$ . Um ligeiro aumento do parâmetro de rede  $a$  é provavelmente atribuído à distorção da superfície das partículas [20].

Deshpande *et al.* [21] investigando como vacâncias de oxigênio e os defeitos catiônicos afetam a propriedade do gap em óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ), concluiu que a expansão da rede era dependente do tamanho da partícula, de maneira que o crescimento dos grãos também levava à expansão da rede [22]. Além disso, o maior grau de simetria da fase cúbica leva a um aumento na distribuição aleatória de vacâncias, resultando em maior mobilidade atômica [22].

Quando um átomo extra se aloja em uma estrutura cristalina temos, os *defeitos intersticiais*. Estes defeitos ocorrem quando o fator de empacotamento atômico é baixo, distorcendo o reticulado. Na situação em que um íon é deslocado de sua posição na rede cristalina para um interstício, tem-se o *defeito de Frenkel* [17].

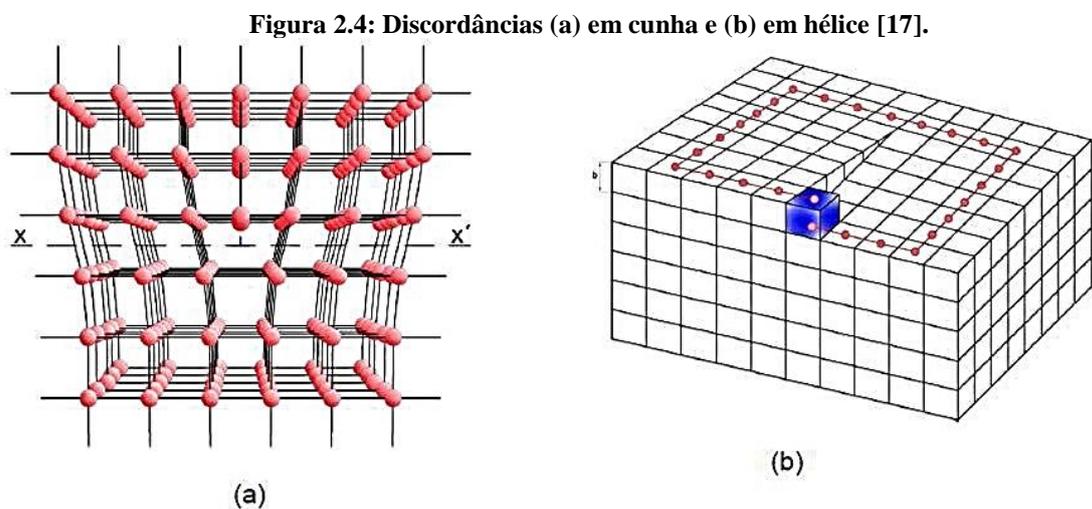
**Figura 2.3: Defeitos pontuais: (a) vacância, (b) vacância dupla (faltam dois átomos), (c) defeitos de Schottky (vacância de um par de íons), (d) defeitos intersticiais e (e) defeito de Frenkel (deslocamento de um íon) [17].**



A própria *distribuição de cátions* pode ser entendida como um caso extremo de defeitos na rede cristalina, uma vez que também deforma a estrutura, gerando microdeformação. Questões envolvendo a distribuição de cátions ocorrem quando duas ou mais espécies atômicas podem ocupar dois ou mais sítios da rede cristalina, de maneira que podem ser obtidos materiais com uma mesma composição química, mas com propriedades físicas variadas, uma vez que seus cátions podem ser distribuídos de maneiras diferentes entre

os sítios do cristal. Esse tipo de ‘defeito’ ou possibilidades ocorre na ferrita de cobalto, onde átomos de Fe e Co podem ocupar tanto os sítios tetraédricos *quanto* os sítios octaédricos do material [23,24].

Há também defeitos unidimensionais, como discordâncias, que ocorrem quando um determinado plano cristalino de uma família de planos cristalinos é interrompido (discordância em ‘cunha’), ou quando toda uma família de planos cristalinos é, a partir de determinado ponto da rede, deslocada ‘lateralmente’ no cristal (discordância em ‘hélice’), conforme ilustrado na figura 2.4 [2,17].



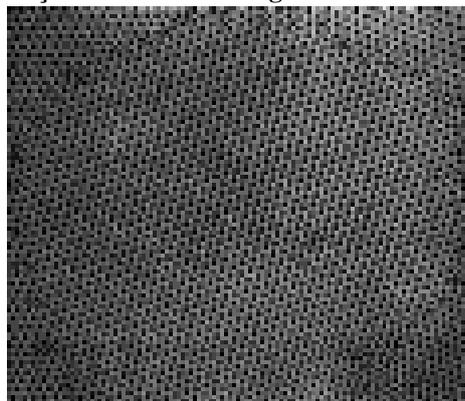
Os defeitos bidimensionais mais preponderantes em materiais cristalinos são: contornos de grão e sub-grão, contornos de macla, defeitos de empilhamento, interfaces entre fases diferentes e as superfícies externas dos cristais. Se o material apresentar uma fase ordenada, normalmente aparecerá fronteiras entre as regiões ordenadas e as regiões desordenadas, o que é chamado de *contorno de antifase*. O defeito intitulado *fronteira de domínio*, também está presente em materiais que apresentam propriedades magnéticas [2].

O defeito cristalino que mais ocasiona distúrbio na estrutura e, assim, apresenta maior energia por unidade de área é a superfície externa dos cristais e dos policristais. Esta energia pode ser compreendida como uma tensão superficial ou interfacial entre as fases sólido e vapor, para a atmosfera, e está relacionada às ligações quebradas ou insatisfeitas na superfície, uma vez que os átomos localizados no interior e os localizados na superfície do cristal possuem diferenças no número de coordenação. Particularmente, os átomos da superfície apresentam número de coordenação que é próximo da metade do número de coordenação apresentado pelos átomos do interior do cristal [2].

Os *grãos* são pequenos cristais do sólido cristalino, sua dimensão é de micrômetros e são arrumados de modo que preencham todo o espaço, ou seja, preenchem todo o volume do sólido cristalino. *Contornos de grãos* são as fronteiras bidimensionais que separam grãos cristalinos de diferentes orientações, diferenças estas de (em geral) dezenas de graus e, por isso, a denominam como *defeito de contorno de alto ângulo*. Devido às grandes diferenças de orientação, há uma grande dificuldade em se descrever ou representar, por arranjos convenientes de discordância, este tipo de contorno. Um dos problemas é que na representação ocorreria interações entre seus núcleos devido à proximidade. Em contrapartida, diversas análises com auxílio de microscopia eletrônica apresentam a existência de *discordâncias* nos contornos de grão. A região do contorno tem uma espessura de aproximadamente duas a cinco distâncias interatômicas e é bastante defeituosa. Pode-se dizer que os átomos do contorno apresentam um número de coordenação menor do que aquele dos átomos no interior dos grãos. O contorno de grão tem uma energia por unidade de área (ou tensão superficial) associada a ele, sendo que a energia dos contornos de grão está relacionada com a energia da superfície externa. Esta energia é praticamente uma constante do material, embora existam alguns contornos especiais de menor energia, denominados contornos de alta coincidência [2].

Há modelos que tentam descrever os contornos de grão em sólidos cristalinos [25,26], apesar disto, o conhecimento de sua estrutura é bastante limitado. A figura 2.5 apresenta contornos de grão simulados por um modelo de bolhas [2].

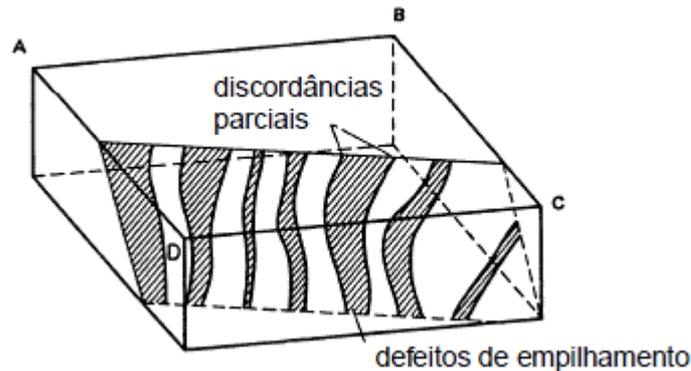
**Figura 2.5: Simulação de contornos de grão em um modelo de bolhas [2].**



Uma determinada estrutura cristalina pode ser obtida por meio do empilhamento de planos arranjados em uma sequência regular, sendo que estas sequências podem ser alteradas pela deformação plástica do material e, também, pela presença de aglomerados de defeitos

puntiformes desenvolvidos pela irradiação do material por partículas pesadas de alta energia, causando assim defeitos de empilhamento que são limitados por discordâncias parciais que se repelem mutuamente, como ilustrado na figura 2.6 [2].

**Figura 2.6: Discordâncias parciais delimitando defeitos de empilhamento [2].**



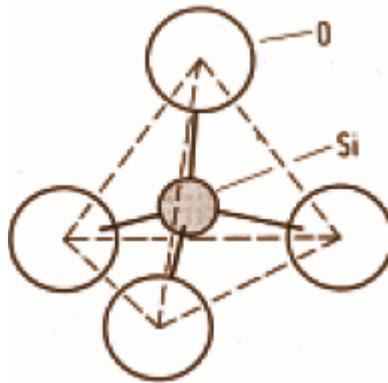
A proximidade das discordâncias parciais está relacionada com a energia por unidade de área do defeito de empilhamento, sendo que, para altos valores desta energia, a área defeituosa será minimizada. Com a técnica de microscopia eletrônica, pode-se definir a energia de defeito de empilhamento medindo a distância entre as discordâncias parciais. A energia de defeito de empilhamento é um dos mais relevantes parâmetros indicativos das propriedades dos materiais. Materiais com pequeno valor da energia de defeito de empilhamento exibem maior densidade de discordâncias, distribuição mais uniforme de discordâncias, maior energia armazenada na deformação, maior taxa de encruamento, maior resistência à fluência e maior susceptibilidade a corrosão sob tensão, se comparado a um material com energia de defeito de empilhamento mais elevada [2].

### 2.3 - Estrutura amorfa

Inúmeros materiais não possuem uma estrutura puramente cristalina, e mesmo cerâmicas tradicionais contém fases amorfas e poros. Sólidos amorfos são encontrados em diferentes tipos de materiais, tais como os polímeros, cerâmicos e metálicos. Há duas maneiras de conseguir obter um sólido no estado amorfo: evitando sua cristalização quando do processo de solidificação e destruindo a sua cristalinidade utilizando, por exemplo, meios mecânicos [2].

Os materiais cerâmicos podem ter caráter iônico ou covalente. Os compostos estequiométricos do tipo iônico apresentam uma maior tendência à cristalização, pois ela é necessária para que estes sólidos se mantenham eletricamente neutros, de forma que estes materiais não são fáceis de serem obtidos em sua forma amorfa. Já os materiais cerâmicos mais propensos a apresentarem estrutura amorfa possuem forte caráter covalente, como a sílica. A estrutura atômica da sílica cristalina (quartzo) é formada por tetraedros, como mostra a figura 2.7, nos quais preponderam fortes ligações covalentes [2].

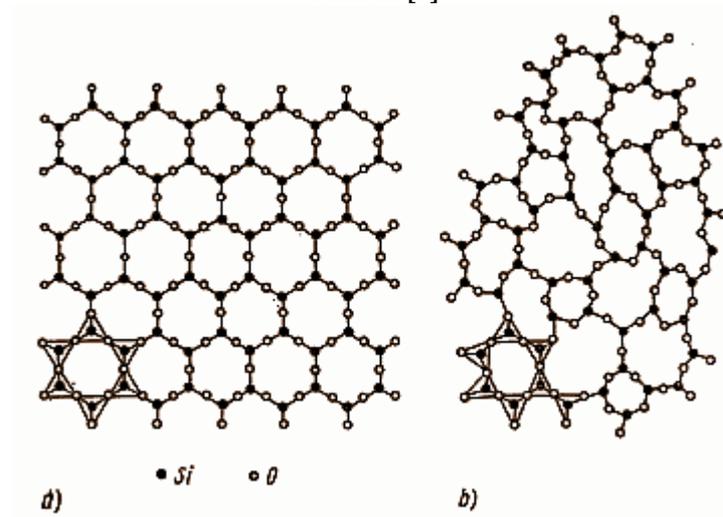
**Figura 2.7: Tetraedro que serve como base para a estrutura atômica do quartzo [2].**



Aquecendo o quartzo a uma temperatura superior a 1700 °C, obtém-se a sílica fundida, que, devido às fortes ligações covalentes, possui um coeficiente de viscosidade  $10^8$  vezes maior que o da água em estado líquido. A sílica fundida tem suas ligações químicas distorcidas ou quebradas, mas ainda preserva certo enrijecimento. O sólido amorfo é então obtido quando este líquido viscoso é resfriado rapidamente, uma vez que durante o resfriamento os embriões de fase cristalina resistem ao crescimento e, conseqüentemente, a cristalização pode ser evitada [2].

Vimos que uma fase cristalina tem um arranjo atômico definido, com uma estrutura periódica que se estende por muitas distâncias atômicas. Já uma fase amorfa possui apenas ordem de curto alcance. O contraste entre a estrutura cristalina de fases cristalinas e amorfas pode ser visto na figura 2.8. Como as fases amorfas não possuem ordem de longo alcance, seus arranjos atômicos são menos definidos, permitindo variações na composição química e estrutura atômica que as fases cristalinas não possuem. Entretanto, essa flexibilidade reduz o número de possíveis fases amorfas que podem coexistir em um material [17].

Figura 2.8: Representação bidimensional de uma estrutura (a) cristalina e (b) amorfa de um mesmo material [2].



## CAPÍTULO 3

### TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os princípios de cada uma das técnicas utilizadas para a obtenção e caracterização da ferrita de cobalto utilizada neste trabalho.

#### 3.1 - Síntese por reação de combustão

Há alguns métodos químicos para o processo de produção de ferritas, tais como sol-gel, decomposição térmica, co-precipitação, oxidação, microemulsão, reação no estado sólido, síntese hidrotérmica, método sonoquímico e a síntese por reação de combustão, entre outros [10,12]. O método de síntese escolhido para a preparação do material nanoestruturado é essencial, visto que as propriedades das nanopartículas de ferrita são fortemente influenciadas pela sua composição e microestrutura, que são muito sensíveis ao método de preparação [27].

Normalmente, as ferritas com estrutura do tipo espinélio são produzidas pelo método cerâmico de misturas de óxidos, como é a síntese por reação de combustão. As vantagens desta síntese são, podermos obter vários óxidos metálicos e misturas de pós sub-micrométricos ou nanométricos, não ser necessário pré-estabelecer quantidades estequiométricas de reagentes para a solução, além de seu precursor ter baixo custo, alta eficiência energética, tempo de reação relativamente curto e não haver necessidade de altas temperaturas de aquecimento [28,29].

Das várias técnicas para a obtenção de pós de ferritas existentes, a síntese por reação de combustão tem se destacado como uma técnica rápida, segura e bastante promissora, alcançando boa cristalinidade e, principalmente, por possibilitar a produção de pós com reprodutibilidade em grande escala [6].

A alta temperatura necessária para a formação desses óxidos é obtida pela exotermicidade das reações redox entre os produtos da decomposição dos nitratos metálicos (agentes oxidantes, cujo os íons são responsáveis pela oxidação do combustível) e da glicina (combustível) durante a combustão, que é obtida após o aquecimento de uma solução aquosa precursora [28,29].

Os agentes complexantes/combustíveis exercem um papel essencial na prevenção da precipitação dos precursores individuais antes da ignição. A uréia e a glicina são os “combustíveis” mais comuns. Em geral, um combustível apropriado reage de forma não violenta, não ocasiona gases tóxicos e atua como um bom complexante para cátions metálicos. A glicina atua como agente complexante para um grande número de íons metálicos de diversos tamanhos iônicos e impede sua precipitação seletiva e também atua como combustível, pois é oxidada por íons dos nitratos, produzindo pós de óxidos de metal complexo de alta pureza, composição uniforme e nanometricamente estruturado, além de ser um dos aminoácidos mais baratos [28,29].

O processo de síntese por reação de combustão, possui três fases: o preparo da solução precursora, a gelificação (após a evaporação de todo o líquido da solução) e a combustão.

No preparo da solução, os agentes oxidantes (nitratos metálicos) e um agente complexante (combustível) são diluídos em água e misturados até a solução ficar homogênea. Neste momento, caso seja necessário, o pH da solução pode ser controlado. E, a seguir, a solução é levada para uma chapa quente sobre a qual todo o líquido é evaporado formando um gel, que, por fim, sofre um processo de ignição e uma rápida reação de combustão, resultando em um produto seco.

### **3.2 - Calcinação**

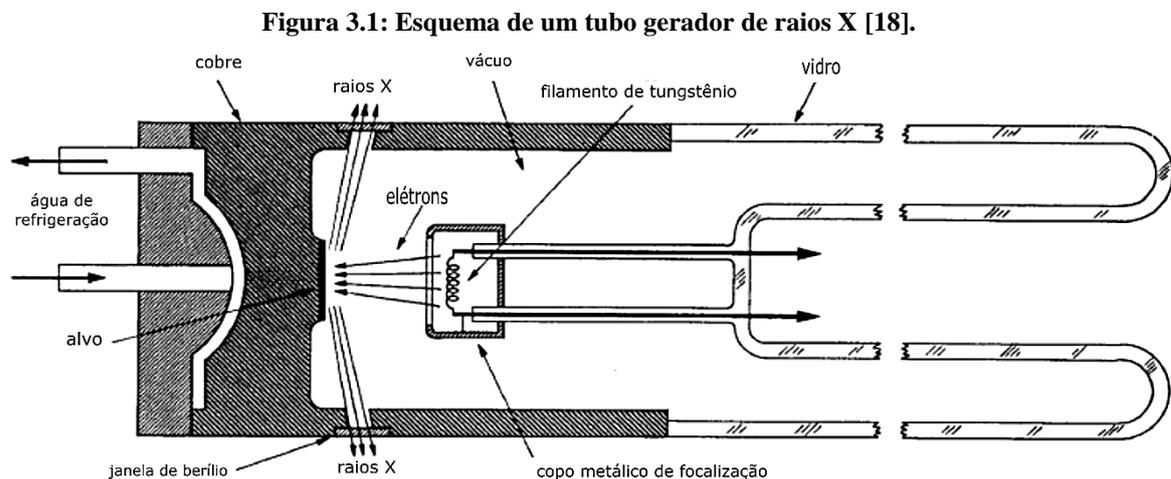
Muitas vezes, após o processo de síntese, o produto ainda contém água associada, que é então removida com a elevação da temperatura durante certo intervalo de tempo, sendo que estes parâmetros devem ser escolhidos de acordo com a finalidade do material.

Particularmente, no caso da síntese por reação de combustão, o produto da síntese contém cinzas que devem ser eliminadas pela calcinação. Também é sabido que o material sofre variações em suas propriedades em função da temperatura de calcinação, como mostrado no trabalho de Khandekar *et al.* [27], no qual o tamanho da partícula e a constante dielétrica da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  aumenta e a resistividade diminui com o aumento da temperatura de calcinação.

### 3.3 - Difração de Raios X (XRD)

O alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) foi um físico experimental dedicado ao estudo quantitativo dos fenômenos, tendo descoberto os raios X no ano de 1895 enquanto pesquisava a produção de raios catódicos em tubos de vácuo. Graças a esse descobrimento, ele realizou a primeira radiografia e foi laureado com o prêmio Nobel de Física em 1901. Apesar das várias pesquisas realizadas ao longo de sua vida, a única que teve grande repercussão foi a descoberta dos raios X [30,31]. Os raios X foram assim chamados porque sua natureza era, até então, desconhecida. Hoje se sabe que são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda da ordem de 0,1 a 100 Angstrom.

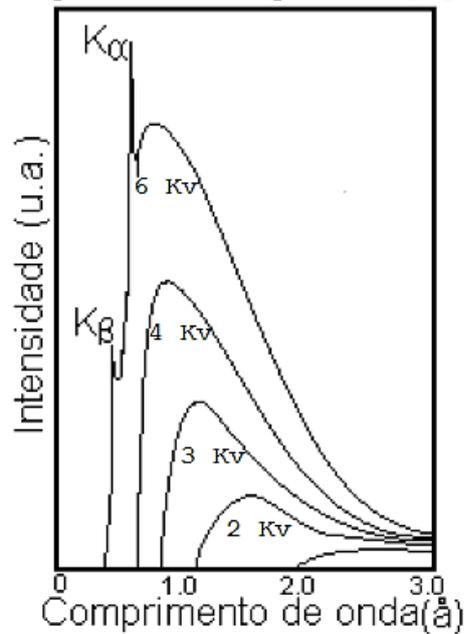
A maneira mais comum de se produzir raios X em laboratório é utilizando os chamados tubos de raios X. Neste caso, os raios X são produzidos quando um feixe de elétrons é emitido por um filamento aquecido pela passagem de corrente elétrica (efeito Joule) e são acelerados por uma diferença de potencial de dezenas de milhares de volts e, então colide com um alvo metálico, como mostrado na figura abaixo. A desaceleração (ou freamento) dos elétrons causa a emissão de um espectro contínuo e característico de raios X [2]. O esquema de um tubo de raios X é mostrado na figura 3.1.



A figura 3.2 nos mostra como seria o espectro de emissão de um tubo de raios X, em função do comprimento de onda da radiação, para quatro diferentes tensões de aceleração dos elétrons ( $e$ , conseqüentemente, quatro valores diferentes para a energia dos elétrons incidentes no alvo). A característica mais notável dessas curvas é que, para uma dada energia dos elétrons há um comprimento de onda mínimo ( $\lambda_{min}$ ) que pode ser emitido no processo.

Embora a forma do espectro contínuo de raios X dependa não somente do potencial de aceleração (V), mas também do material do alvo, o valor de  $\lambda_{min}$  depende apenas de V, sendo o mesmo para todos os materiais [31].

**Figura 3.2:** A relação entre a tensão de aceleração dos elétrons no tubo e as intensidades relativas dos comprimentos de onda produzidos [16].



Analisando a figura 3.2, podemos perceber dois padrões: (a) os raios X liberados pela rápida desaceleração dos elétrons, ao colidirem com os átomos do ânodo, dão origem a um espectro contínuo de radiação, chamado de *radiação branca* ou *radiação de freamento*, e também conhecido por *bremstrahlung*, e (b) para tensões elevadas produz-se comprimentos de onda bem definidos com intensidades bem mais altas que a radiação branca, os picos  $K\alpha$  e  $K\beta$ , que são também chamados de *radiações características* do alvo [2,16]. Ambos os processos de produção de raios X serão melhor discutidos a seguir.

O nome *bremstrahlung* vem do alemão *brem*, que significa frenagem ou desaceleração, e *strahlung*, que significa radiação. O processo de *bremstrahlung* ocorre não apenas em tubos de raios X, mas sempre que elétrons rápidos colidem com a matéria, e pode ser considerado como um efeito fotoelétrico às avessas: no *bremstrahlung*, um elétron colide com matéria, produzindo fótons [31].

Um elétron de energia cinética inicial  $K$  é desacelerado pela interação coulombiana com um núcleo do alvo, transferindo momento para o núcleo e transformando parte da energia perdida no processo em raios X. A massa do núcleo é tão grande que a energia que

ele adquire durante a colisão pode ser completamente desprezada. Se  $K'$  é a energia cinética do elétron após a colisão, então a energia do fóton é

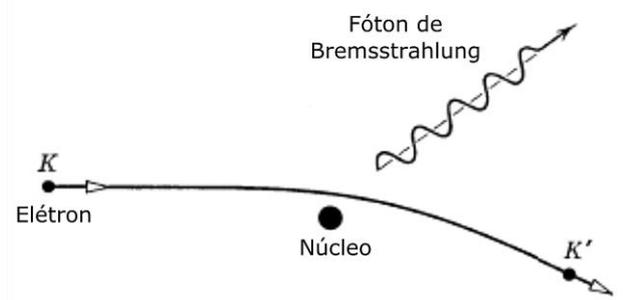
$$h\nu = K - K' \quad (1)$$

e o comprimento de onda do fóton é dado por

$$\frac{hc}{\lambda} = K - K' \quad (2)$$

Os elétrons do feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia nessas colisões e, em geral, um elétron chegará ao repouso apenas depois de várias colisões. Os raios X que são assim produzidos formam o espectro contínuo da figura 3.2, e há fótons com comprimentos de onda que vão desde  $\lambda_{min}$  até  $\lambda \rightarrow \infty$ , que correspondem a toda a faixa de perdas de energia possível nas colisões [31].

**Figura 3.3: Ilustração do processo de emissão da radiação de freamento (*bremstrahlung*) [31].**



Neste caso, o fóton de menor comprimento de onda ( $\lambda_{min}$ ) é emitido quando um elétron perde toda a sua energia cinética em um único processo de colisão, ou seja, caso  $K'=0$ , de forma que  $K = \frac{hc}{\lambda_{min}}$ . Como  $K$  é igual a  $eV$ , a energia cinética adquirida pelo elétron de carga elétrica  $e$ , ao ser acelerado por uma diferença de potencial  $V$ , aplicada no tubo de raios X, tem-se que

$$eV = \frac{hc}{\lambda_{min}} \quad (3)$$

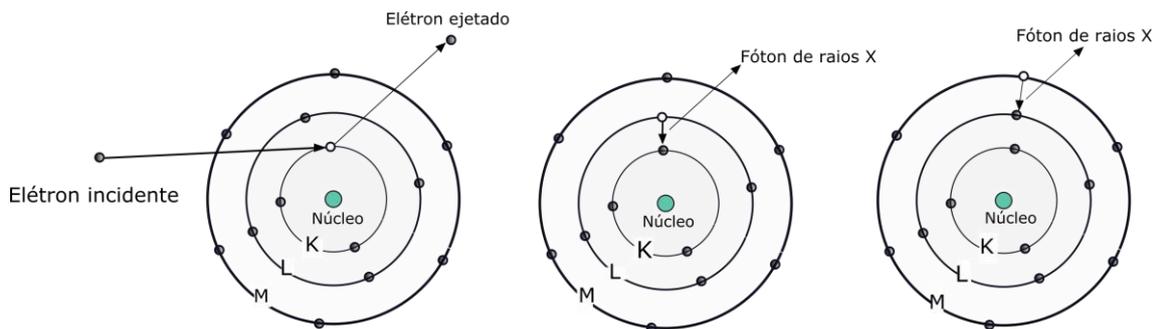
ou

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \quad (4)$$

Portanto, o comprimento de onda mínimo emitido pelo tubo de raios X representa a conversão da energia cinética de um elétron em um único fóton de raios X [31].

Já a produção das radiações características se dá quando o elétron de alta energia que atinge o alvo colide (por exemplo) com um elétron da camada  $K$  de algum dos átomos do alvo, que é então ejetado na forma de fotoelétron, fazendo com que seja criada uma vacância na camada  $K$  do átomo do alvo. Para ocupar a vacância deixada pelo elétron ejetado, um outro elétron, por exemplo de uma camada externa  $L$ , sofre uma transição eletrônica, passando à camada  $K$  e liberando energia na forma de um fóton de raios X. A energia do fóton corresponde justamente à diferença de energia existente entre os níveis inicial e final do elétron que sofreu transição eletrônica [16]. Este processo é ilustrado na figura 3.4, a seguir.

**Figura 3.4: A produção de Raios X característicos a nível atômico [16].**



O espectro característico de raios X é explicado pelas diferentes transições eletrônicas possíveis para o elemento de um determinado alvo, já que um comprimento de onda diferente é emitido para cada transição eletrônica permitida. A radiação  $K_{\alpha}$  é produzida quando um elétron sofre uma transição do nível  $L$  para o nível  $K$ , enquanto a radiação  $K_{\beta}$  é produzida quando o elétron sofre uma transição do nível  $M$  para  $K$  [16].

Como a energia dos níveis eletrônicos permitidos varia para cada elemento químico, o alvo de cada elemento químico produz radiações características com diferentes comprimentos de onda [16]. A tabela 3.1 mostra os comprimentos de onda das radiações características principais dos elementos mais utilizados como alvo em tubos de raios X.

**Tabela 3.1: Radiações características dos principais materiais utilizados como alvo em tubos de raios X [16].**

Elemento	$K\alpha_1$ (Å)	$K\beta_1$ (Å)
Cu	1.54056	1.39221
Mo	0.70930	0.63228
Cr	2.28970	2.08487
Co	1.78896	1.62079
W	0.20901	0.18437
Ni	1.65791	1.50013
Fe	1.93604	1.75661

A escolha do tubo de raios X a ser utilizado no experimento está relacionada, principalmente, com a natureza do material a ser analisado. O tubo de raios X mais utilizado é o de Cobre [16], que possui um comprimento de onda intermediário.

Posteriormente à descoberta dos raios X, em 1912, Max Von Laue (1879-1960), físico alemão, tomou conhecimento do trabalho de doutorado de Paul Peter Ewald sobre aspectos da propagação da luz em cristais, que estavam sendo modelados como pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de  $10^{-8}$  cm. Laue então se deu conta que se os cristais eram um arranjo periódico de osciladores (átomos), os raios X poderiam ser difratados por um cristal, já que o comprimento de onda dos raios X era da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos. Assim, se o modelo de cristal descrito por Ewald estivesse correto, estes seriam redes de difração perfeitas para os raios X [2,16].

O espalhamento e a decorrente difração de raios X é uma técnica que pode ser estudada em diferentes níveis. No mais fundamental deles, há o espalhamento de raios X por um elétron, e este espalhamento pode ser coerente ou incoerente. Quando a onda espalhada possui fase e energia idênticas às da onda incidente, se trata de um espalhamento coerente, uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a fase e a energia não se mantêm, trata-se do Efeito Compton, uma colisão inelástica, cuja perda de energia do fóton acaba causando o aumento de temperatura do material [16].

A difração de raios X decorre da interferência construtiva das ondas espalhadas pelos diferentes átomos do cristal, de maneira que, quando um feixe de raios X incidente é espalhado elasticamente por um material cristalino, pode ser realizado uma espécie de mapeamento de sua estrutura.

Ainda em 1912, Laue montou um experimento que consistia de um feixe de raios X que incidia em um cristal de sulfeto de cobre e, atrás deste cristal foi posicionada uma chapa fotográfica. Observando a chapa já revelada, Laue constatou a formação de um padrão de difração. Com isso, formulou uma teoria da difração de raios X para estruturas tridimensionais (cristais) e, por este trabalho, foi laureado com o prêmio Nobel em 1914 [2,16].

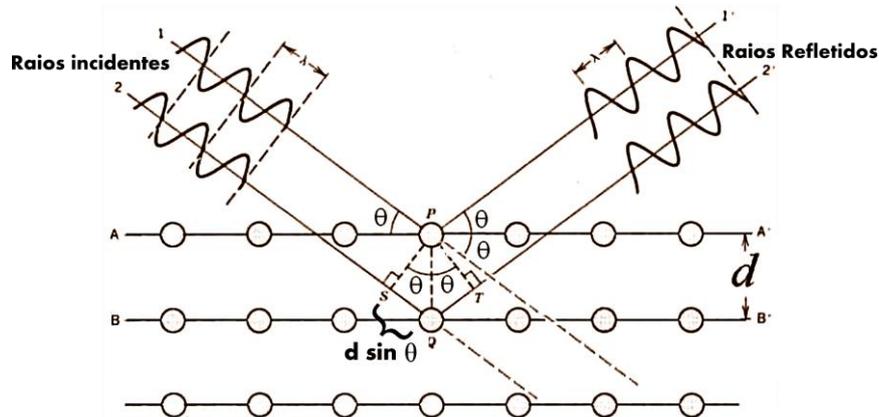
Posteriormente, William Henry Bragg construiu o primeiro espectrômetro de raios X. Em seguida, William Lawrence Bragg começou alguns estudos utilizando raios X e cristais de NaCl e ZnS, com isso conseguiu observar a difração de raios X por meio dos cristais e elaborou a lei de Bragg, que relaciona o comprimento de onda dos raios X com o ângulo de reflexão da onda, ou seja, interpretou o espalhamento dos feixes através da estrutura cristalina como reflexões do feixe incidente pelas diferentes famílias de planos cristalinos do material. Assim, W.L. Bragg e W.H. Bragg foram capazes de determinar as primeiras estruturas cristalinas por meio da difração dos Raios X, o que lhes rendeu o prêmio Nobel de Física em 1915 [18,32,33]. A equação 5 corresponde à lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (5)$$

Nesta equação,  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe de raios X,  $n$  define a ordem de reflexão ( $n = 1,2,\dots$ ) e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente.

A figura 3.5 ilustra o fenômeno da difração de raios X como interpretado pela lei de Bragg. Nela, o cristal é formado pelos átomos (representados pelos círculos), e a família de planos cristalinos, responsável pela difração dos raios X, é representada pelas linhas horizontais, enquanto que as linhas indicadas pelos números 1 e 2 representam os raios X incidentes no cristal.

**Figura 3.5: Esquema da difração de raios X por uma determinada família de planos atômicos do cristal, também ilustrando as condições da Lei de Bragg [34].**



A Lei de Bragg é, basicamente, a condição para a interferência construtiva de ondas refletidas por planos cristalinos subsequentes, de tal maneira que haverá um pico de difração quando essa condição ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) é obedecida, ou seja, quando a diferença de percurso entre os feixes de raios X difratados por planos subsequentes ( $2d \sin \theta$ ) for igual a um número inteiro de comprimentos de onda ( $n\lambda$ ).

A difração de raios X está entre as técnicas de caracterização mais comuns nos laboratórios de pesquisa, é não destrutiva e, através da análise do perfil de difração (ou difratograma) de raios X, permite obter informações sobre a estrutura cristalina de materiais. É possível, com esse método, identificar e quantificar as fases cristalinas presentes numa determinada amostra, determinar suas estruturas cristalinas, além de possibilitar a análise de suas microestruturas [18].

Em nossos estudos, a difratometria de raios X foi utilizada para a obtenção do tamanho médio dos cristalitos e da microdeformação das amostras, por intermédio do método de Williamson-Hall, dado pela seguinte fórmula [35]:

$$\beta \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{t} + 2\xi \sin \theta \quad (6)$$

Na equação acima,  $\beta$  é a largura a meia altura - FWHM (*Full Width Half Maximum*) dos picos de difração,  $\theta$  é o ângulo de cada pico de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ),  $\kappa$  é um fator de forma, ou seja, uma constante

relacionada à geometria dos cristalitos (cristais esféricos com simetria cúbica). Os valores de  $\kappa$  mais encontrados na literatura são 0,89, 0,94 e 1 [18,35,36,37,38,39].

Pode-se definir a equação de Williamson-Hall como uma função de 1º grau ( $y = a + bx$ ), em que o coeficiente linear  $a$  está relacionado ao tamanho médio dos cristalitos, e o coeficiente angular  $b$  à microdeformação, como indicado na figura abaixo.

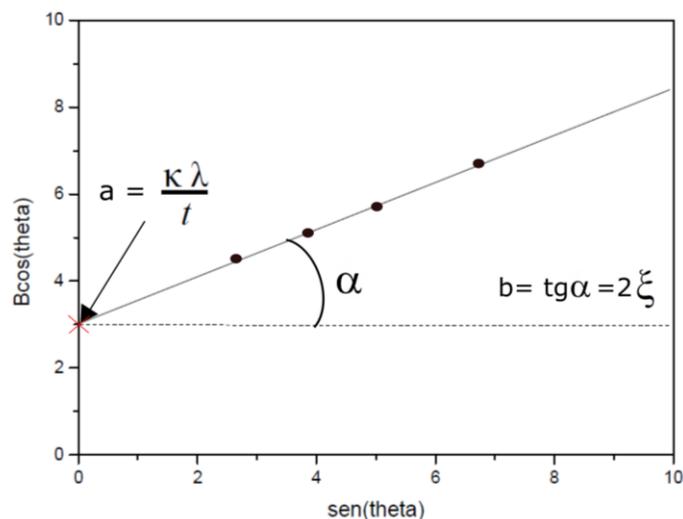
**Figura 3.6: Equação de Williamson-Hall como uma função de 1º grau [própria autora].**

$$\beta \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{t} + 2 \xi \sin \theta$$

$$y = a + bx$$

Logo, o coeficiente linear  $a$  (que é o ponto de intersecção da reta da função com o eixo  $y$ ) é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito ( $t$ ), enquanto que o coeficiente angular  $b$  (inclinação da reta) é diretamente proporcional à microdeformação. Um exemplo de como seria um gráfico de Williamson-Hall com seus respectivos parâmetros é mostrado na figura 3.7, abaixo.

**Figura 3.7: Exemplo de um gráfico de Williamson-Hall relacionando o ponto de intersecção da reta com o eixo  $y$  ao tamanho médio do cristalito  $t$ , e a inclinação da reta à microdeformação  $\xi$  [própria autora].**



O esperado é que os pontos do gráfico em questão se aproximem de uma reta e, quanto mais próximos a uma reta perfeita eles estiverem, significa que o tamanho dos cristalitos e a microdeformação da rede estão mais homogêneos no material. Então temos o valor de  $a$  (*intercept*) que nos dá o tamanho médio do cristalito ( $t = \kappa\lambda/a$ ), tendo sido utilizado  $\kappa = 0,94$  neste trabalho, e temos o valor de  $b$  (*slope*) que nos permite calcular a microdeformação da rede cristalina ( $\xi = (b/2) \times 100$ ). Ainda, as respectivas incertezas nesses dois parâmetros nos permitem calcular, via propagação de erros, as incertezas para o tamanho médio dos cristalitos ( $\kappa\lambda \cdot \text{standard error}/a^2$ ) e para a microdeformação da rede cristalina ( $(\text{standard error}/2) \times 100$ ).

As inclinações obtidas com o ajuste linear pelo método de Williamson-Hall podem ser tanto positivas quanto negativas. A inclinação negativa indica que, nas proximidades dos defeitos, a estrutura atômica sofre microdeformação de compressão (redução das distâncias interplanares nas proximidades dos defeitos), enquanto que a inclinação positiva confirma uma microdeformação de expansão local da rede (aumento das distâncias interplanares nas proximidades dos defeitos) [35].

### 3.4 - Termogravimetria (TG)

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Em outras palavras, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação da massa (perda ou ganho) de uma amostra como função da temperatura e/ou tempo [40].

$$f = m(t) \text{ ou } f = m(T) \quad (7)$$

A amostra é submetida, em um forno, a uma variação constante de temperatura, ao mesmo tempo que sua massa é monitorada por uma balança (termobalança). Durante o processo, devido a presença de gases no interior do forno, átomos ou moléculas são incorporados ou haverá produtos de decomposição térmica voláteis, originando assim uma diminuição ou aumento de massa na amostra original [41].

Alguns cuidados na realização do experimento são cruciais nesta técnica, pois diversos fatores experimentais podem afetar os resultados de uma medida TG. Fatores estes controláveis (pelo operador) e que são pré-determinados, como taxa de aquecimento, massa da amostra, fluxo do gás de arraste, adensamento da amostra e atmosfera do forno, e até mesmo fatores ligados ao equipamento (instrumentais), como geometria do forno, tipo de porta-amostra, condutividade térmica dos materiais do forno, etc. Estes fatores estão diretamente ligados à obtenção de resultados reprodutíveis, como visto por Cavalheiro *et al.* (1995) [41].

- Taxa de aquecimento: taxas de aquecimento elevadas podem deslocar as perdas de massa e transições de fase para temperaturas maiores, ou seja, quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura em que aparece a transição, uma vez que a rapidez com a qual o equipamento consegue detectar a variação de massa da amostra não muda;
- Massa da amostra: maiores massas de amostra também deslocam as transições para temperaturas mais elevadas. Quanto menor a massa da amostra, mais eficiente será transferência de calor e, também, mais rapidamente consegue-se uma temperatura homogênea no material, e, assim, a transição aparecerá a uma temperatura menor. Por outro lado, se as massas forem muito pequenas os resultados podem ser influenciados por ruídos;
- Fluxo do gás de arraste: com o aumento do fluxo de gás de arraste, ocorre um deslocamento das transições para menores temperaturas. A causa pode ser devido a maior velocidade na remoção dos produtos voláteis de decomposição da amostra;
- Adensamento da amostra: amostras mais densas se decompõem com maior dificuldade, elevando as temperaturas de perda de massa, devido à diminuição da superfície efetiva de contato térmico com o ambiente;
- Atmosfera do forno: a atmosfera do forno pode retardar as transições quando o gás de arraste tem como componente um ou mais gases que sejam iguais aos produtos de decomposição da amostra. A atmosfera do forno é importante no caso da ocorrência de oxidações, pois podem ocorrer inclusive ganhos de massa e a utilização de gases adequadamente escolhidos pode ser decisiva para a elucidação de mecanismos de decomposição térmica.

Dentre as variáveis analisadas por Cavalheiro *et al.* [41], os fatores mais significativos e que devem ter uma atenção especial são as causadas pela atmosfera do forno e as taxas de aquecimento.

### 3.5 - Sinterização

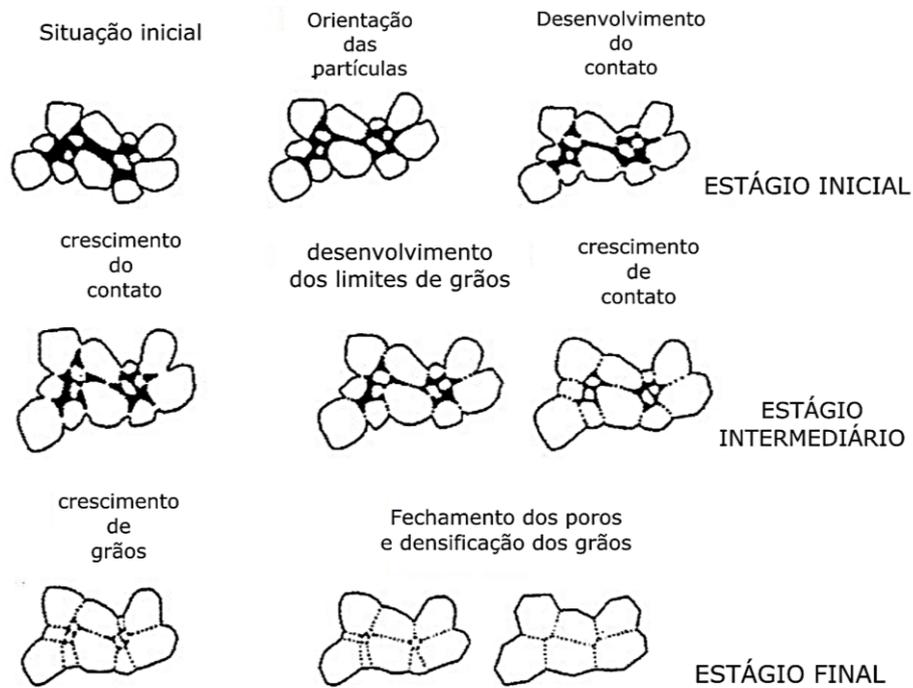
A sinterização é o processo primordial para a densificação de um pó compacto, sendo uma técnica básica utilizada na fabricação de cerâmicas que consiste no processamento térmico de um conjunto de partículas de composição uniforme submetido a uma temperatura elevada [42], mas ainda abaixo do ponto de fusão.

A sinterização resulta na redução da porosidade e no aumento da resistência mecânica dos materiais, visto que tal porosidade na microestrutura tem um efeito desvantajoso na funcionalidade do material e nas propriedades esperadas, como módulo de elasticidade, resistência à tração, dureza, condutividade térmica e elétrica. Utilizada na síntese cerâmica, a sinterização é um processo de estágio final, e uma sinterização satisfatória resultará em um sólido denso e policristalino.

Existem quatro categorias de sinterização, dependendo da composição do material a ser queimado. São elas as sinterizações de estado sólido, de fase líquida, de fluxo viscoso e de fase líquida transitória.

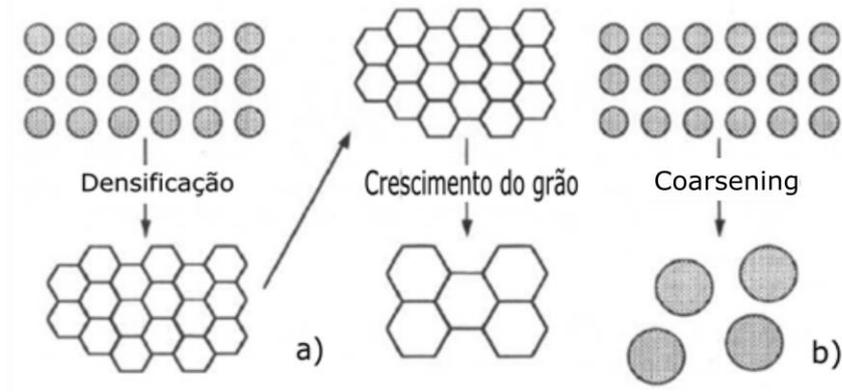
Na sinterização de estado sólido, método utilizado neste trabalho, o corpo 'verde' sintetizado é aquecido a alta temperatura, normalmente entre 0,5 e 0,9 do ponto de fusão do material. O ponto de fusão da ferrita de cobalto, material utilizado neste trabalho, é de 1570 °C [43]. Sem a presença de líquido, a difusão atômica ou transporte de material gera partículas unidas e redução da porosidade. Isso faz com que, na sinterização em estado sólido, todos os componentes permaneçam sólidos durante o processo. A densificação é realizada por uma mudança na forma dos grãos, à medida que o transporte de massa ocorre por difusão de volume nos limites de grão [44]. A figura 3.8 ilustra os diferentes estágios de sinterização de uma cerâmica.

**Figura 3.8: Estágios da sinterização de cerâmicas [44].**



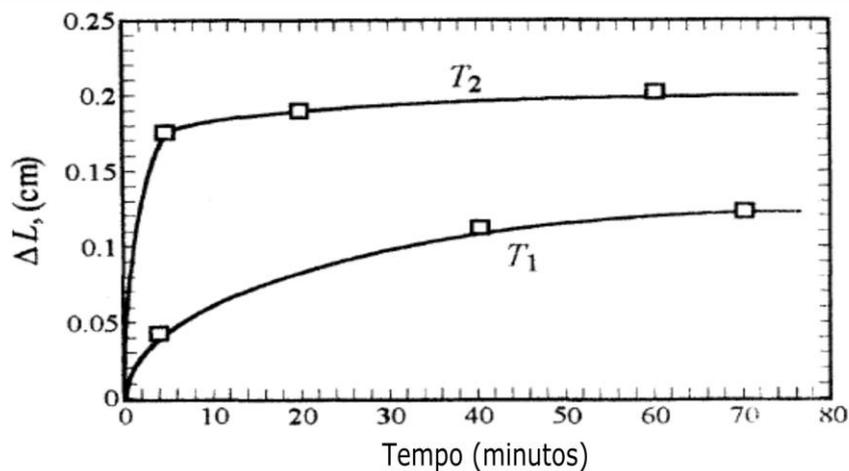
Temos que a força motriz macroscópica atuante no processo de sinterização é a redução do excesso de energia associada às superfícies. Isso pode ocorrer de duas formas: (i) com a eliminação de interfaces sólido/vapor e a criação da área de fronteira entre os grãos, seguida pelo crescimento dos grãos, o que resulta em densificação (figura 3.9a) e, (ii) pela redução da área total da superfície em função do aumento no tamanho médio das partículas, o que é conhecido como *coarsening*, como mostra a figura 3.9b. Esses dois mecanismos estão geralmente em disputa. Entretanto os processos atômicos que induzem a densificação atuam, os poros são reduzidos e desaparecem com o tempo. Mas se os processos atômicos que levam ao *coarsening* são mais rápidos, os poros e os grãos aumentam com o tempo [42].

**Figura 3.9: Esquema de dois caminhos possíveis pelos quais um conjunto de grãos podem diminuir sua energia: (a) densificação, seguida pelo crescimento de grãos e pela redução de volume do material compactado, e (b) coarsening, no qual os grãos grandes crescem às custas dos menores [42].**



Se um pó compacto reduzir seu volume, então sua densidade crescerá com o tempo. Sendo assim, a densificação é melhor acompanhada pela medição da densidade do material compacto em função das condições de sinterização. Um exemplo de curvas típicas de contração é mostrado na figura 3.10 para duas diferentes temperaturas, sendo  $T_2 > T_1$ . Neste caso, foi medida a variação de comprimento de uma amostra compactada em função do tempo de permanência em uma determinada temperatura de sinterização, de tal maneira que se acompanha a contração em uma dimensão apenas (contração axial) [42].

**Figura 3.10: Curvas de contração axial típicas em função da temperatura durante uma sinterização, sendo  $T_2 > T_1$  [42].**

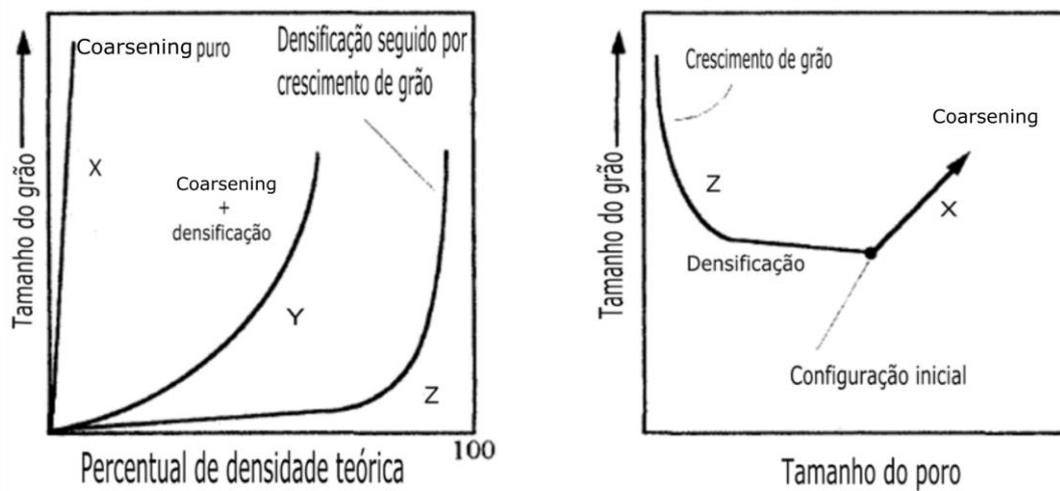


Como pode ser observado, a taxa de densificação é uma função fortemente dependente da temperatura [42].

Na figura 3.11, à esquerda, temos um gráfico que correlaciona o tamanho de grão em função da densidade do material. Em geral, um material seguirá o caminho indicado pela

curva Y, na qual o aumento da densidade e o *coarsening* ocorrem ao mesmo tempo. Entretanto, o sistema deve seguir a trajetória indicada pela curva Z para obter densidades próximas à máxima densidade teórica possível, evitando que ocorra o *coarsening* até que a amostra tenha se compactado praticamente ao máximo. Um pó que percorre a trajetória X está destinado a manter-se poroso, uma vez que a energia livre foi gasta, grãos e poros grandes foram formados e o material enrijeceu e, uma vez enrijecidos, esses poros são cineticamente muito difíceis de se remover. Já a figura 3.11, à direita, mostra um método alternativo para a apresentação dos dados de sinterização, que consiste em um gráfico da evolução temporal dos tamanhos de grãos e poros. Enquanto que o *coarsening* leva ao aumento de ambos, a densificação elimina os poros. Para compreender e conseguir controlar o que ocorre durante a sinterização, os vários processos atômicos, responsáveis por cada uma das situações mencionadas, devem ser identificados e detalhados [42].

**Figura 3.11:** Na figura a esquerda, temos o tamanho do grão versus trajetórias de densidade para densificação (curva Z) e o *coarsening* (curva X). A curva Y mostra um pó para o qual o *coarsening* e a densificação estão ocorrendo simultaneamente. À direita, temos um esquema alternativo para representar dados em termos de tamanho de grãos e tamanho de poros [42].

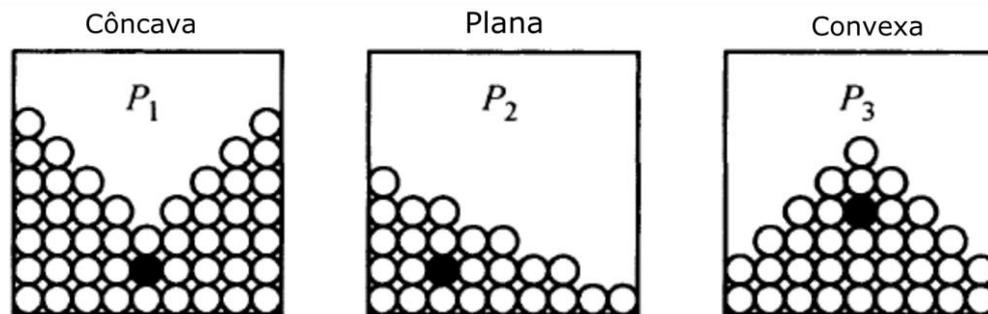


Também é imprescindível interpretar o efeito do potencial químico dos íons ou átomos em um sólido, uma vez que, durante a sinterização, a força motriz global que age é a redução da energia de superfície. Há, atualmente, dois caminhos principais para a compreensão do processo de sinterização: o primeiro está relacionado à pressão parcial de um material acima de uma determinada superfície curva, e o segundo envolve o efeito da curvatura desta superfície na concentração de vacâncias [42].

De uma maneira simplificada, podemos ilustrar apenas o fenômeno para superfícies côncavas e convexas. Para essas superfícies, por definição, o raio de curvatura é definido como sendo negativo para superfícies côncavas e positivo para superfícies convexas. A pressão de um material através de uma superfície convexa é maior do que através de uma superfície plana, e esta última maior do que através de uma superfície côncava. Ou seja, a pressão no interior de um poro de raio  $\rho$  seria menor que a pressão sobre uma superfície plana; da mesma maneira, a pressão ao redor de um conjunto de partículas esféricas finas será maior do que aquela sobre uma superfície plana [42].

O exemplo a seguir deixará mais claro o que ocorre a nível atômico. Imagine três superfícies de um mesmo sólido, de formatos diferentes, em uma câmara a vácuo, que são aquecidas até que uma determinada pressão de equilíbrio de vapor seja alcançada, conforme a figura 3.12 [42].

**Figura 3.12: Implicação da curvatura da superfície na pressão de equilíbrio. Nesta escala, é fácil entender por que  $P_1 < P_2 < P_3$  [42].**



Analisando a figura 3.12, fica fácil compreender que  $P_1 < P_2 < P_3$ , visto que, em média, os átomos em uma superfícies convexa estão menos fortemente ligados aos seus vizinhos do que os átomos em uma superfície côncava e, por consequência, supostamente escapam mais facilmente para a fase gasosa, resultando em uma maior pressão parcial [42].

A outra consequência importante é que o equilíbrio para a concentração de vacâncias também é uma função da curvatura, sendo que superfícies côncavas possuem maior densidade de vacâncias que superfícies planas, e estas últimas possuem maior densidade de vacâncias que superfícies convexas [42].

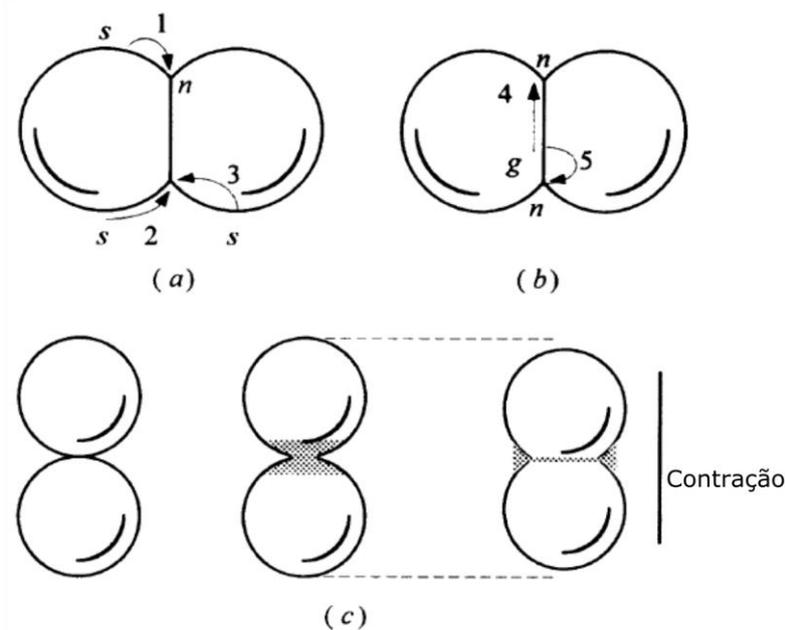
Explicando fisicamente, uma boa medida da entalpia de formação de uma vacância é, aproximadamente, a diferença de ligações realizadas por um átomo do 'bulk' e outro da superfície [42]. Assim, observando os átomos pretos da figura 3.12, fica óbvio porque custa menos energia criar uma vacância nas proximidades de uma superfície côncava do que em

uma superfície convexa, visto que a pressão parcial de equilíbrio sobre uma superfície convexa é superior à pressão parcial de equilíbrio sobre uma superfície côncava. Além disso, a concentração de vacâncias numa superfície côncava é maior do que numa superfície convexa, de maneira que há uma força motriz induzindo os átomos a migrarem das áreas convexas (topos de ‘montanhas’, com maior pressão parcial) para as côncavas (‘vales’, com menor pressão parcial e maior densidade de vacâncias) [42].

A partir destes esclarecimentos pode-se compreender os mecanismos atômicos de transferência de massa que ocorrem durante a sinterização, que são basicamente quatro:

1. Evaporação - Condensação: descrita como caminho 1 na figura 3.13a.
2. Difusão de Superfície: representado pelo caminho 2 na figura 3.13a.
3. Difusão de Volume (dois caminhos). A massa pode ser transferida da superfície para a área do pescoço - caminho 3 na figura 3.13a - ou da área de fronteira dos grãos para a área do pescoço - caminho 5 na Figura 3.13b.
4. Difusão de Fronteira do Grão: há deslocamento de massa da área de fronteira entre os grãos para a área da superfície do pescoço - caminho 4 na figura 3.13b.

**Figura 3.13: Mecanismos atômicos básicos que podem levar a (a) coarsening e alteração na forma dos poros, (b) densificação e (c) ilustra como a remoção de material da área entre as partículas no poro leva à compactação e densificação [42].**



Estes mecanismos, citados acima, levam à densificação ou ao *coarsening*. A evaporação - condensação, difusão da superfície e difusão da rede da superfície para a área

do pescoço não pode levar à densificação. Ressaltando a compreensão de que qualquer mecanismo no qual a fonte de material seja a superfície das partículas e a área do pescoço o local de migração dos grãos não pode levar à densificação, pois não se permite que os centros das partículas se aproximem. Neste caso, tem-se como resultado uma alteração na forma dos poros, um aumento no tamanho do pescoço e um concomitante aumento na resistência do material compactado. Além do que, os grãos que possuem raios de curvatura menores tenderão a evaporar e se juntar a partículas maiores, ocasionando no *coarsening* da microestrutura [42].

Em todas as situações, a força motriz é o diferencial de pressão parcial relacionado às variações locais na curvatura, por exemplo, a pressão parcial no ponto  $\underline{s}$  na figura 3.13 é superior à pressão no ponto  $\underline{n}$ , resultando em transferência de massa das superfícies convexas para côncavas, sendo que o caminho adotado irá depender da cinética específica dos vários caminhos possíveis. Os processos atômicos ocorrerão em paralelo, a qualquer temperatura, e será o mecanismo mais rápido e eficiente, naquele caso, que prevalecerá [42].

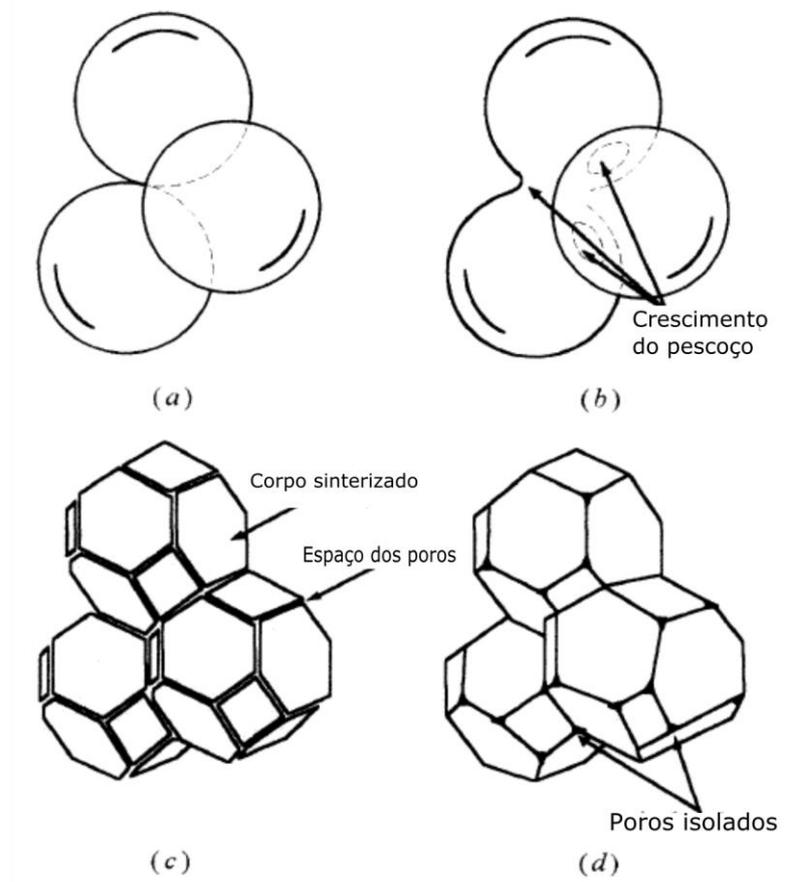
Para que a densificação aconteça, a fonte do material deve ser o limite ou a região do grão entre as partículas do pó e a migração deve acontecer para a região do pescoço ou dos poros. Os mecanismos que levam à densificação são obviamente a difusão dos limites dos grãos e a difusão de massa da área dos limites dos grãos para a área do pescoço, como pode ser observado na figura 3.13b. Todos estes mecanismos abrangem a difusão de íons da região de contorno do grão em direção à área do pescoço, onde a força motriz é a concentração de vacâncias induzida pela curvatura. Na área do pescoço, há mais vacâncias que na região entre os grãos, logo, o fluxo de vacâncias se desenvolve das superfícies dos poros para a área de contorno de grãos, onde as vacâncias são extintas. E na direção oposta um fluxo atômico igual se difunde, preenchendo os poros [42].

A microestrutura de um pó compacto cerâmico durante a sinterização possui três estágios, fase inicial, intermediária e final. Esses estágios de sinterização são descritos como um intervalo de mudança geométrica no qual a forma do poro é totalmente definida (como arredondamento dos pescoços durante a sinterização do estágio inicial) ou um intervalo de tempo durante o qual o poro permanece sem alterações no seu formato enquanto diminui de tamanho [42].

No estágio inicial, há o crescimento dos pescoços, fazendo com que a área de contato entre as partículas aumente, como pode ser observado na figura 3.14b. A densidade relativa aumenta aproximadamente 60 a 65%. No estágio inicial, a porcentagem de densificação é pequena e se inicia no mesmo instante que algum grau de mobilidade atômica é obtido. O

estágio intermediário é definido por canais contínuos de poros que são coincidentes com as arestas de três grãos, como mostra a figura 3.14c. Neste estágio, a densificação relativa aumenta de 65 para aproximadamente 90%, envolvendo a maior parte de densificação. Temos o estágio final quando a rede de poros é praticamente eliminada, o que é caracterizado pela ausência de um canal contínuo dos poros (figura 3.14d). Um aspecto importante deste estágio é o aumento na mobilidade dos poros e dos limites de grãos [42,44].

**Figura 3.14:** (a) Estágio inicial; (b) próximo ao final do estágio inicial; as esferas começaram a se fundir; (c) estágio intermediário; grãos assumiram a forma dodecaédrica, formando canais de poros nas bordas dos grãos; (d) etapa final; os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro dodecaedros se encontram [42].



Barba *et al.* [45], em seus estudos sobre a sinterização de cerâmicas de ferrita com composição  $(\text{Cu}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.50})\text{Fe}_2\text{O}_4$  concluiu que, para se obter materiais com alta densidade, a temperatura de sinterização deve ser de 1050 °C no mínimo e o tempo ideal de sinterização está relacionado com a taxa de densificação e a taxa de crescimento dos grãos. Os autores também mostraram que, aprimorando a temperatura e o tempo de sinterização, pode-se fabricar ferritas com uma microestrutura satisfatória, isto é, alta densidade e tamanho médio de grãos pequeno, sendo que para isso deve ser usado um ciclo de sinterização com

duas etapas, um primeiro segmento em alta temperatura com um tempo de patamar curto para favorecer uma rápida densificação, e um segundo segmento em menor temperatura e tempo de patamar mais longo, para permitir que o processo de densificação continue sem crescimento rápido do tamanho dos grãos. Em seus estudos, conseguiram atingir um percentual de densificação de 94% e perceberam que, quando o percentual de densificação atinge aproximadamente 90%, o tamanho médio dos grãos passa a crescer rapidamente e a densificação diminui.

Wang *et al.* [46] utilizou um processo de sinterização com duas etapas de temperatura para sinterizar amostras de BaTiO<sub>3</sub> e ferrita de Ni-Cu-Zn, alcançando um percentual de densificação de aproximadamente 96%, eliminando o crescimento de grãos no estágio final de densificação, constatando que temperaturas, para a segunda etapa, em torno de 900 °C para o BaTiO<sub>3</sub> e 760 °C para a ferrita de Ni-Zn-Cu são eficazes.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os detalhes metodológicos utilizados no desenvolvimento das diferentes atividades experimentais desta dissertação, como os processos de síntese, calcinação, confecção e sinterização das pastilhas, além das análises por difratometria de raios X (XRD) e termogravimetria.

#### 4.1 - Síntese da Ferrita de cobalto

As amostras de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) utilizadas neste trabalho foram sintetizadas com reagentes novos, adquiridos para serem utilizados neste trabalho, descartando assim, eventuais complicações provenientes de interações dos reagentes com o meio, como variações no grau de hidratação dos mesmos. Os materiais utilizados para a formação de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) foram o nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e ácido aminoacético, também conhecida como glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ). Abaixo temos o mecanismo da reação:



Os cálculos feitos foram para obter três gramas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ou seja, 0,0128 mol dessa substância [14]. Os nitratos metálicos de ferro e cobalto foram utilizados como agentes oxidantes e a glicina como agente redutor (combustível) [47]. Na tabela 4.1 temos uma listagem dos reagentes utilizados e algumas informações básicas a respeito deles.

**Tabela 4.1: Descrição dos reagentes utilizados para as sínteses de ferrita de cobalto.**

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmulas</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>	<i>Validade</i>
<i>Nitrato de Ferro</i>	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Synth	98,0%	10/01/2022
<i>Nitrato de Cobalto</i>	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	95,0%	04/08/2019
<i>Ácido Aminoacético (Glicina)</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	Synth	98,5%	03/01/2022

Primeiramente, foi sintetizada e calcinada uma pequena quantidade de amostra de ferrita de cobalto para verificação do processo de síntese e, logo após, foi realizada a análise da amostra por difração de raios X (XRD) para a confirmação da qualidade das amostras. Na tabela 4.2 temos as quantidades de cada reagente que foram utilizadas para a primeira síntese. A massa ideal é a qual foi calculada para obter três gramas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ou seja, 0,0128 mol da substância e, a massa real é a utilizada na síntese.

**Tabela 4.2: Quantidade estequiométrica dos reagentes utilizados (massa ideal/massa real) para a primeira síntese.**

<i>Reagentes</i>	<i>Massa ideal (g)</i>	<i>Massa real (g)</i>
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5,1654	5,1650
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,8609	1,8613
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	2,1328	2,1325

Para cada uma das sínteses, foi feito o procedimento indicado a seguir. Em um béquer foi colocado 225 ml de água destilada e, posteriormente, foram adicionados os reagentes lentamente, na seguinte ordem: nitrato de ferro, nitrato de cobalto e, por último, a glicina. A solução foi agitada pelo período de 30 minutos com o auxílio de um misturador magnético. A figura 4.1 mostra a solução após completamente misturada.

**Figura 4.1: Béquer com os reagentes misturados por 30 minutos com auxílio de um misturador magnético.**



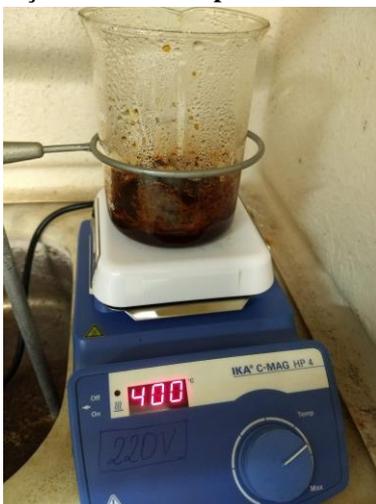
Finalizado o processo de mistura, a solução passou pelo controle de pH. A solução inicialmente apresenta um pH baixo, sendo assim necessário a adição de hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) para elevarmos o pH até o valor desejado. Um medidor de pH foi utilizado neste processo, de tal maneira que o pH da solução foi constantemente monitorado a medida que gotas da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  eram adicionadas.

**Figura 4.2:** Controle do pH da solução. À esquerda estão os reagentes já misturados com o peagâmetro imerso na solução, e à direita o equipamento mostrando o pH desejado.



Com o pH controlado e a solução homogênea, a mesma foi levada até a capela do laboratório para a queima. Com o auxílio de uma chapa térmica, figura 4.3, a solução ficou exposta a temperatura de aproximadamente  $400\text{ }^\circ\text{C}$  para a eliminação de todo seu líquido, e assim, obtermos a combustão do material. O processo de queima até a combustão levou em torno de três horas. Para o processo de síntese foi utilizado o laboratório de novos materiais do Instituto de Física da UFMT.

**Figura 4.3:** Solução dentro da capela no momento da queima.



Ao todo foram feitas nove sínteses de ferrita de cobalto, o pH desejado é 7, mas foi variado o pH de algumas destas sínteses para testes, como mostrado na tabela 4.3.

**Tabela 4.3: Sínteses que foram realizadas e seus respectivos pHs.**

Síntese	1° Pó	2° Pó	3° Pó	4° Pó	5° Pó	6° Pó	7° Pó	8° Pó	9° Pó
pH	7	4	5	6	7	7	7	7	7

As sínteses do 1° e do 4° pó foram utilizadas para testes iniciais e, depois, descartadas. Todas as sínteses foram calcinadas a 700 °C por duas horas, exceto a 9° síntese, que foi utilizada, exclusivamente, para medição de análise termogravimétrica (TG), onde a comparação da amostra calcinada e não calcinada era desejada.

## 4.2 - Calcinação

Posteriormente à queima, a amostra foi calcinada com o objetivo de se eliminar as cinzas do processo de síntese. Para isso, o material foi colocado em um suporte de porcelana (cadinho) e levado ao forno mufla do LaMuTA (Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas, instalado na Faculdade de Geociências da UFMT), onde foi calcinado a uma temperatura de 700 °C durante duas horas, como mostra a figura 4.4.

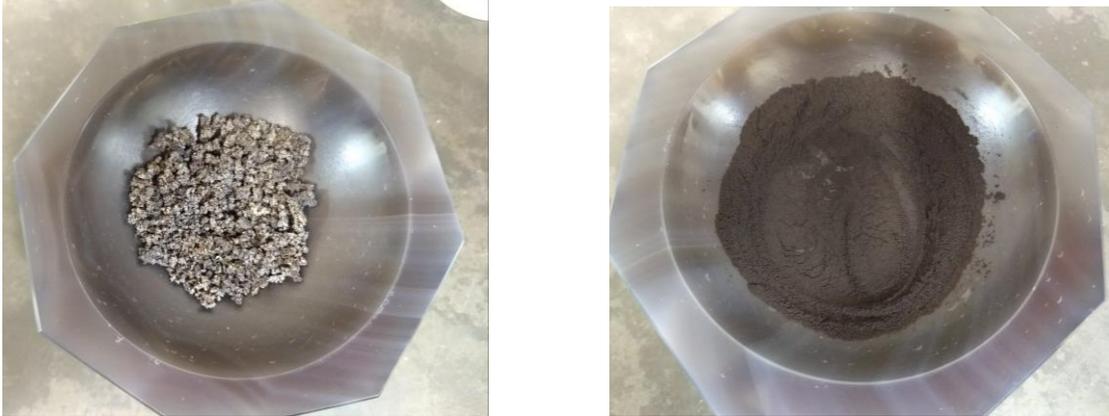
**Figura 4.4:** À esquerda tem-se o forno mufla utilizado para a calcinação, e à direita a ferrita de cobalto dentro do cadinho após a calcinação.



### 4.3 - Difração de raios X

Após a calcinação, a amostra foi pulverizada manualmente com o auxílio de almofariz e pistilo de ágata, como mostra a figura 4.5.

**Figura 4.5:** À esquerda a ferrita de cobalto após a calcinação, e à direita a mesma amostra já pulverizada, pronta para ser medida por XRD.

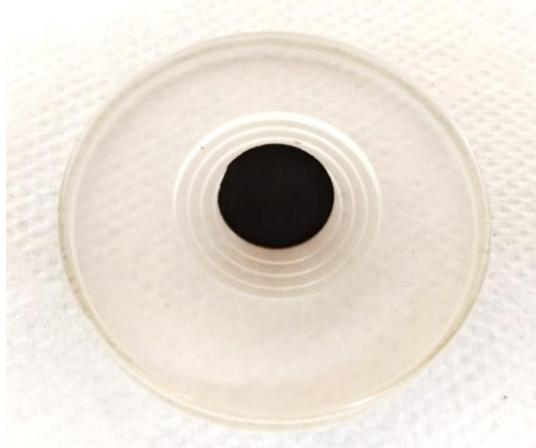


Após a pulverização, o pó obtido em cada síntese foi montado no porta-amostra do difratômetro de raios X, como mostra a figura 4.6. As pastilhas verdes e as pastilhas sinterizadas foram medidas inteiras, após serem fixadas no mesmo porta-amostra utilizando-se massa de modelar, como mostra a figura 4.7.

**Figura 4.6:** Ferrita de cobalto pulverizada (pó) e montada no porta-amostra, pronta para a medição por XRD.



**Figura 4.7: Ferrita de cobalto em pastilha montada no porta-amostra, pronta para a medição por XRD.**



As medidas de difração de raios X dos pós e das pastilhas verdes e sinterizadas foram realizadas em um equipamento Bruker modelo D8 Advance equipado com tubo de cobre, fenda Soller e detector linear ultra rápido LynxEye, figura 4.8, pertencente ao LaMuTA (Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas), instalado na Faculdade de Geociências (FAGEO/UFMT), utilizando radiação ( $K\alpha$ ) do cobre (Cu), aplicando tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, na faixa angular ( $2\theta$ ) de  $10^\circ$  a  $60^\circ$ , com passo de aproximadamente  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição por passo de 1 s.

**Figura 4.8: Difratorômetro Bruker modelo D8 ADVANCE utilizado nas medidas de XRD dos pós e pastilhas [própria autora].**



A partir do difratograma, e com o auxílio do programa Origin, foram obtidas as larguras a meia altura dos picos, sendo que todos os principais picos do difratograma tiveram suas larguras a meia altura estimadas. A análise foi feita selecionando-se cada pico individualmente e, após o ajuste por curvas gaussianas, o próprio programa disponibiliza algumas informações, entre elas o valor da largura a meia altura (*FWHM*).

Para a análise microestrutural das amostras, faz-se necessário eliminar os efeitos do alargamento instrumental dos picos obtidos na difração de raios X [8,14,48,49], e para isto necessita-se de uma amostra padrão, ou seja, uma amostra com grande tamanho de cristalito e sem microdeformação (defeitos), de tal maneira que qualquer alargamento obtido no difratograma do padrão seria unicamente devido às configurações ópticas do equipamento (alargamento instrumental) [14].

Neste trabalho, utilizou-se uma amostra padrão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) - NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Os dados referentes ao alargamento instrumental obtidos neste trabalho foram utilizados para a correção de todas as medidas de difração de raios X realizadas (pós, pastilhas verdes e pastilhas sinterizadas). A correção do alargamento instrumental, no caso de picos gaussianos, se dá através da equação:

$$\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2} \quad (9)$$

Aqui,  $\beta$  é a largura a meia altura corrigida para cada pico de difração de raios X, cujo valor é dado em radianos, e que é obtida pela raiz quadrada da diferença dos quadrados das larguras a meia altura dos picos da amostra e do padrão, sendo  $\beta_{amostra}$  a largura a meia altura obtida para a amostra (ferrita de cobalto) e  $\beta_{padrão}$  a largura a meia altura obtida para o padrão (alumina).

Somente depois da correção dos dados das amostras pelo alargamento instrumental é que foram obtidos o tamanho médio do cristalito e a microdeformação média do material, através do método de Williamson-Hall.

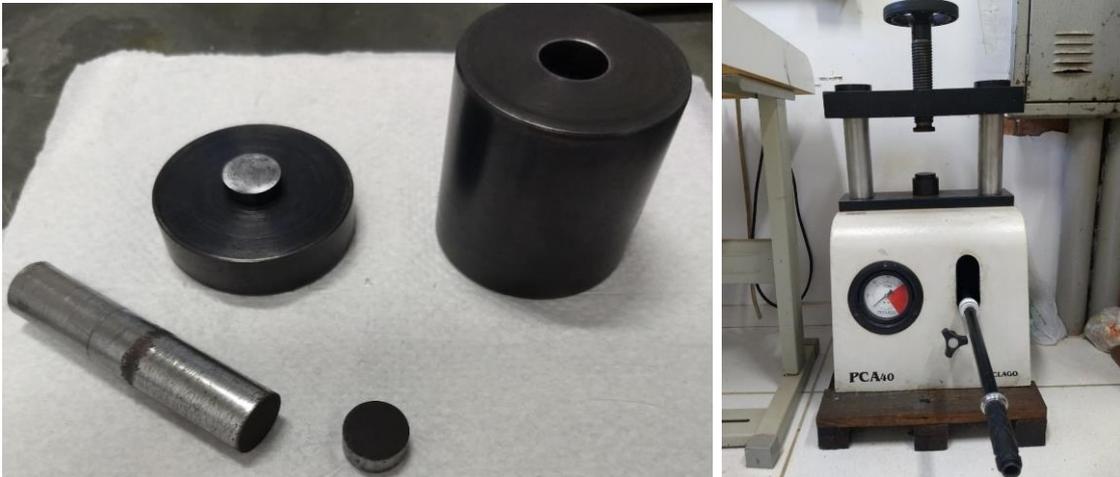
#### 4.4 - Prensagem

Utilizando-se os pós de ferrita de cobalto sintetizados neste trabalho, foram fabricadas pastilhas verdes com diâmetro de aproximadamente 1,45 cm e espessuras entre 0,90 mm a 1,40 mm. Para isso, utilizou-se um molde de aço carbônico no qual foi inserido o

material (pó) e em seguida levado até uma prensa manual Teclago PCA40, conforme mostra a figura 4.9, pertencente ao LaMuTA (Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas), instalado na Faculdade de Geociências (FAGEO/UFMT). Nela, submeteu-se o pó a uma pressão de cinco toneladas. Todas as pastilhas verdes foram medidas por XRD.

Para as pastilhas verdes (prensadas a partir do pó) foi adotado a nomenclatura P.V., por exemplo: P.V.5.4 = pastilha verde obtida com o pó da 5ª síntese, após a prensagem número 4.

**Figura 4.9:** À esquerda temos o molde de aço carbono utilizado para a fabricação das pastilhas, e à direita a prensa manual PCA40 [própria autora].



#### 4.5 - Sinterização

As pastilhas foram sinterizadas nas temperaturas de 900, 1000, 1100, 1200 e 1300 °C. Todas permaneceram no forno por quatro e/ou oito horas em temperatura constante. Para as pastilhas já sinterizadas foi adotado a nomenclatura P.S., por exemplo: P.S.5.4 = pastilha sinterizada obtida com o pó da 5ª síntese, após a prensagem número 4. A tabela 4.4 traz uma lista com todas as pastilhas que foram sinterizadas e suas respectivas condições de síntese.

**Tabela 4.4: Relação das pastilhas verdes com suas respectivas temperaturas e tempo de sinterização.**

PASTILHAS VERDES QUE FORAM SINTERIZADAS		
<b>Pastilha</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo de Sinterização (h)</b>
P.V.6.1	1000	4
P.V.6.3	1100	4
P.V.6.2	1200	4
P.V.8.1	900	8
P.V.8.2	1000	8
P.V.8.3	1100	8
P.V.8.4	1200	8
P.V.8.5	1300	8

A programação do forno para o aquecimento (rampa de subida), até a temperatura desejável, e o resfriamento (rampa de descida) foi igual para todas as pastilhas, os únicos parâmetros modificados foram a temperatura final (03\_f) e a duração de patamar (04\_d). Na tabela 4.5 temos a programação do forno tal como foi utilizado para a sinterização da pastilha verde P.V.6.1.

**Tabela 4.5: Programação do forno tubular para a pastilha verde confeccionada com o pó da sexta síntese.**

<b>Pastilha P.V.6.1</b>	
<b>Rampa de Subida</b>	
01_r = 20 °C/min	01_f = 730 °C
02_r = 5 °C/min	02_f = 830 °C
03_r = 20 °C/min	03_f = 1000 °C
<b>Duração de patamar</b>	
04_d = 4h	
<b>Rampa de descida</b>	
05_r = 20 °C/min	05_f = 830 °C
06_r = 5 °C/min	06_f = 730 °C
07_r = 20 °C/min	07_f = 40 °C
08_end	

Na primeira rampa de subida, o forno aqueceu 20 °C/min, até a temperatura de 730 °C (01\_r = 20 °C/min – 01\_f = 730 °C) e, na segunda rampa de subida, 5 °C/min, até 830 °C (02\_r = 5 °C/min - 02\_f = 830 °C) e, finalmente, na terceira e última rampa, 20 °C/min, até 1000 °C (03\_r = 20 °C/min - 03\_f = 1000 °C) onde a amostra permaneceu, nesta temperatura, por quatro horas (04\_d = 4h). A programação da rampa de descida é feita conforme mostra a tabela 4.5, mas como o forno não possui resfriador, esta programação não é obedecida. Depois da amostra ficar na temperatura desejada, pelo tempo necessário, o forno é desligado e seu resfriamento acontece sem intervenção.

Para as sinterizações foi utilizado um forno tubular ANALÓGICA modelo AN1530, disponível no LaMuTA (Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas), instalado na Faculdade de Geociências (FAGEO/UFMT). Uma foto do forno é mostrada na figura 4.10.

**Figura 4.10: Forno tubular utilizado na sinterização das pastilhas [própria autora].**



Utilizou-se um paquímetro para medir o diâmetro médio ( $2r$ ) das pastilhas verdes e sinterizadas, tendo sido efetuadas duas medições para cada amostra. A espessura média ( $h$ ) das pastilhas foi obtida com o auxílio de um micrômetro, tendo sido realizadas cinco medições para cada amostra. O volume das pastilhas foi então obtido através da seguinte fórmula:

$$V = \pi r^2 h \quad (10)$$

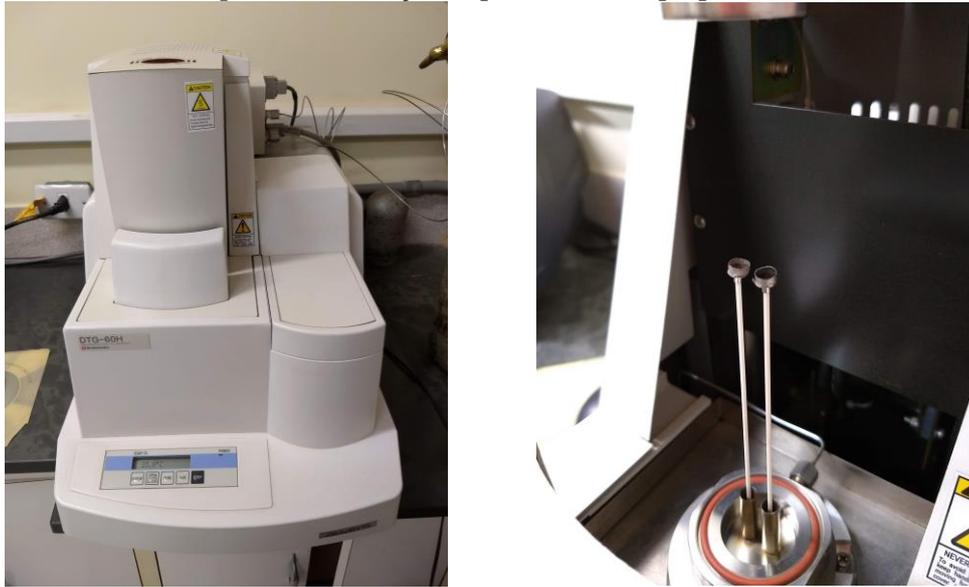
Como as medidas de volume foram efetuadas antes ( $V_i$ ) e após a sinterização ( $V_f$ ), foi possível determinar o percentual relativo de densificação (obtido com relação ao volume inicial da pastilha prensada) utilizando-se a equação abaixo:

$$d = \frac{(V_i - V_f) \times 100}{V_i} \quad (11)$$

#### 4.6 - Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram efetuadas em um equipamento da marca Shimadzu DTA-60, instalado no laboratório LACANM (Laboratório de Caracterização de Novos Materiais) do IF/UFMT. Uma foto do equipamento é mostrada na figura 4.11. As condições utilizadas foram: razões de aquecimento  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ; atmosfera ar; fluxo de ar  $50 \text{ ml}/\text{min}$ ; massa da amostra em torno de  $5 \text{ mg}$  e temperatura de aquecimento até  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figura 4.11: Equipamento de análise termogravimétrica (TG), à direita, com a câmara de aquecimento aberta para a visualização do porta amostra [própria autora].**



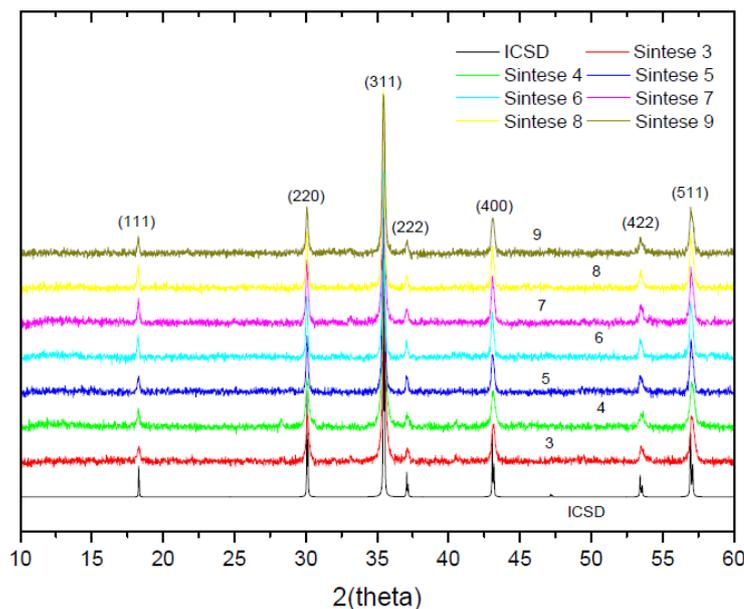
## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos dados experimentais da difração de raios X das sínteses de ferrita de cobalto em pó, pastilhas verdes e pastilhas sinterizadas, que foram comparados com o banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Utilizando o método de Williamson-Hall, estimou-se o tamanho médio do cristalito e a microdeformação da rede cristalina para as amostras na forma de pó, pastilhas verdes e pastilhas sinterizadas. E por fim, também serão mostrados os dados obtidos da análise termogravimétrica (TG) realizada na ferrita de cobalto em forma de pó, calcinado (700°C por duas horas) e não calcinado.

Na figura 5.1 temos os difratogramas de todas as sínteses juntamente com o difratograma do cartão ICSD de número 109044. Esta comparação com o banco de dados é necessária para verificar se os materiais sintetizados e analisados nesta dissertação realmente se tratam do material esperado, ou seja, ferrita de cobalto com estrutura cúbica de espínélio inversa Fd-3m, identificando assim o material e sua fase cristalina. Com exceção dos difratogramas da terceira e quarta síntese, as medições indicam a ausência de outras fases ou contaminação antes e após os processos de fabricação e sinterização das pastilhas.

**Figura 5.1: Comparação dos difratogramas dos pós sintetizados e calcinados com o cartão ICSD de número 109044 (ferrita de cobalto).**



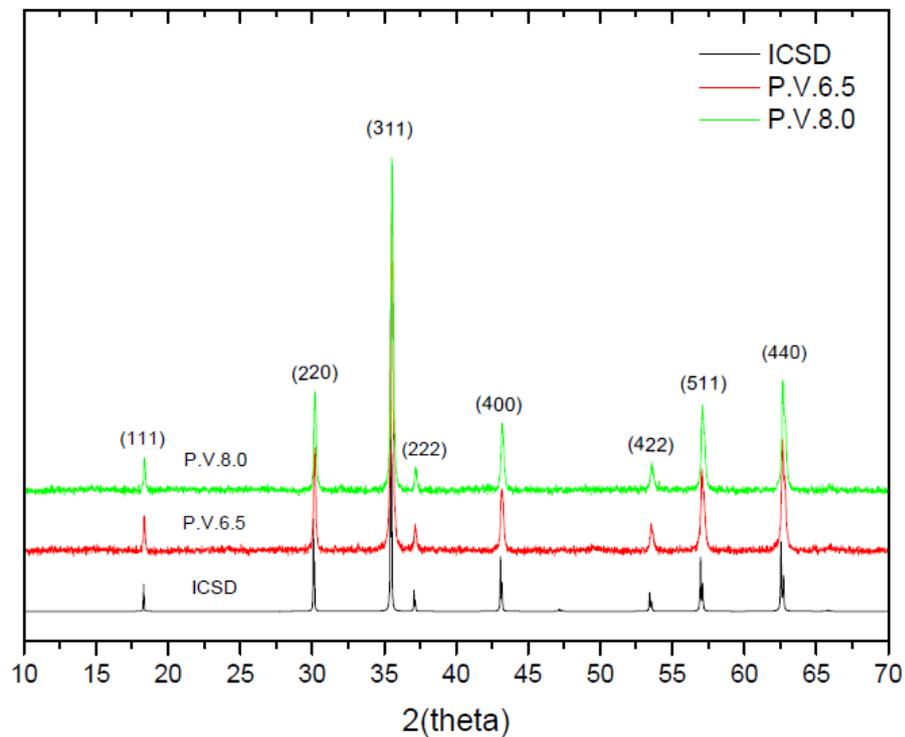
Dos difratogramas mostrados na figura 5.1, somente os da terceira e quarta síntese apresentaram um pico de baixa intensidade que não corresponde aos picos da ferrita de cobalto, na posição  $2\theta$  em  $28,40^\circ$ . Este pico de difração é, certamente, resultante de alguma fase indesejada obtida durante o processo de síntese. Como foram usados os mesmos reagentes para todas as sínteses, a simples contaminação desses reagentes está descartada, ou o mesmo resultado deveria ter ocorrido também para os pós obtidos nas sínteses posteriores. Como as massas dos reagentes utilizados em todas as sínteses foi medida com precisão, a presença não estequiométrica dos metais na solução (que pode ocorrer em função de uma maior hidratação de algum dos nitratos reagentes com a exposição à atmosfera) também não é uma opção viável, ou o mesmo problema deveria ter ocorrido para todas as sínteses. Assim, para explicar a presença desta fase indesejada, nos resta a possibilidade da falta de homogeneidade da solução de partida utilizada no processo de gelificação e combustão desta amostra, o que pode ter acontecido, uma vez que é muito difícil notar a completa homogeneidade (ou falta de homogeneidade) de uma solução que é completamente opaca à transmissão da luz em função dos reagentes utilizados, como pode ser notado na figura 4.2.

Apesar de, muitas vezes, essas fases indesejadas desaparecerem com tratamentos térmicos em alta temperatura, decidimos por utilizar o pó da quarta síntese apenas para a realização de testes preliminares, de maneira a garantir uma melhor qualidade e maior confiabilidade dos dados exibidos neste trabalho.

Vale ressaltar que uma amostra livre de impurezas e de fases indesejadas é de suma importância para a confecção de alvos, e os resultados de XRD das demais amostras sintetizadas garantem a ausência de outras fases cristalinas, tanto nas pastilhas verdes quanto nas pastilhas sinterizadas, que poderiam ter se contaminado com a utilização de reagentes de má qualidade ou até mesmo pelo manuseio inadequado durante os processos de calcinação e prensagem dos pós e, também, de sinterização das pastilhas.

Na figura 5.2 tem-se a comparação dos difratogramas de duas das pastilhas verdes com o cartão de número 109044 (ferrita de cobalto) do banco de dados do ICSD, sendo que os difratogramas das pastilhas verdes ali mostrados são dos mesmos materiais que foram posteriormente sinterizados para o desenvolvimento desta dissertação.

**Figura 5.2: Comparação dos difratogramas de pastilhas verdes da sexta e oitava sínteses com o cartão ICSD de número 109044 (ferrita de cobalto).**



As figuras 5.3 e 5.4 possibilitam a comparação do difratograma de uma pastilha verde com os difratogramas das pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas, e que foram confeccionadas com o material de uma mesma síntese. Sendo que as pastilhas da figura 5.3 foram confeccionadas com o pó da sexta síntese, enquanto que as pastilhas da figura 5.4 foram confeccionadas com o pó da oitava síntese.

Pode ser observado nessas figura que os picos de difração de todas as amostras (pós, pastilhas verdes e pastilhas sinterizadas) coincidem com os picos do cartão ICSD de número 109044 (ferrita de cobalto), de maneira que com os reagentes utilizados e os difratogramas obtidos certificamos que o material produzido nas sínteses realizadas neste trabalho se trata de ferrita de cobalto monofásica de fase cúbica.

Claramente se percebe a diferença na relação sinal-ruído entre os difratogramas das amostras que estão na forma de pó e das pastilhas sinterizadas. A nitidez e o estreitamento dos picos de difração das amostras sinterizadas são devidos a obtenção de uma estrutura melhor ordenada (mais cristalina), em função da redução do número de defeitos na rede e/ou ao aumento do tamanho do cristalito [50].

Figura 5.3: Difratomogramas de pastilhas confeccionadas com o pó da sexta síntese antes (PV) e após sinterização (PS).

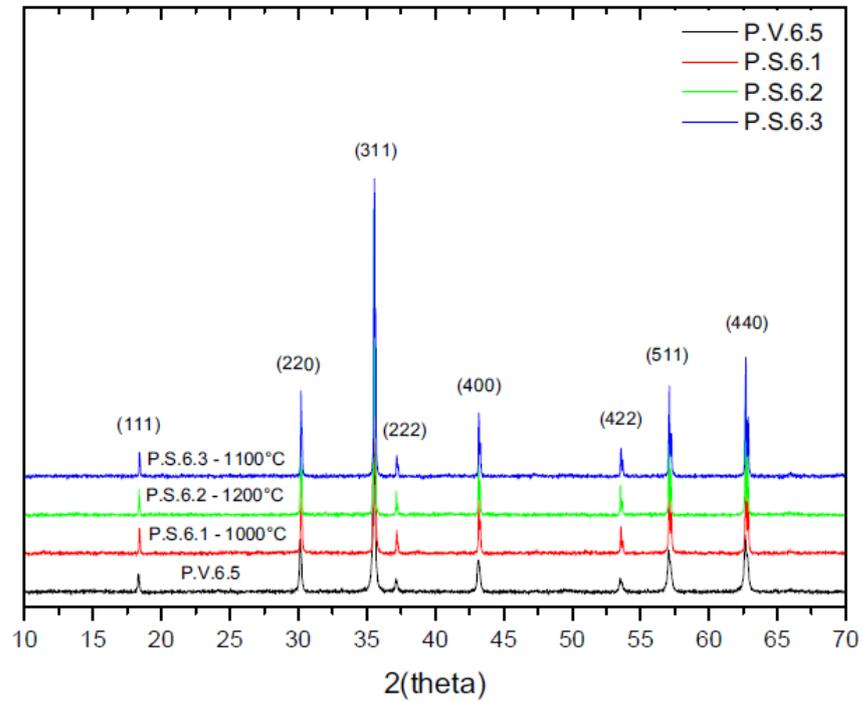
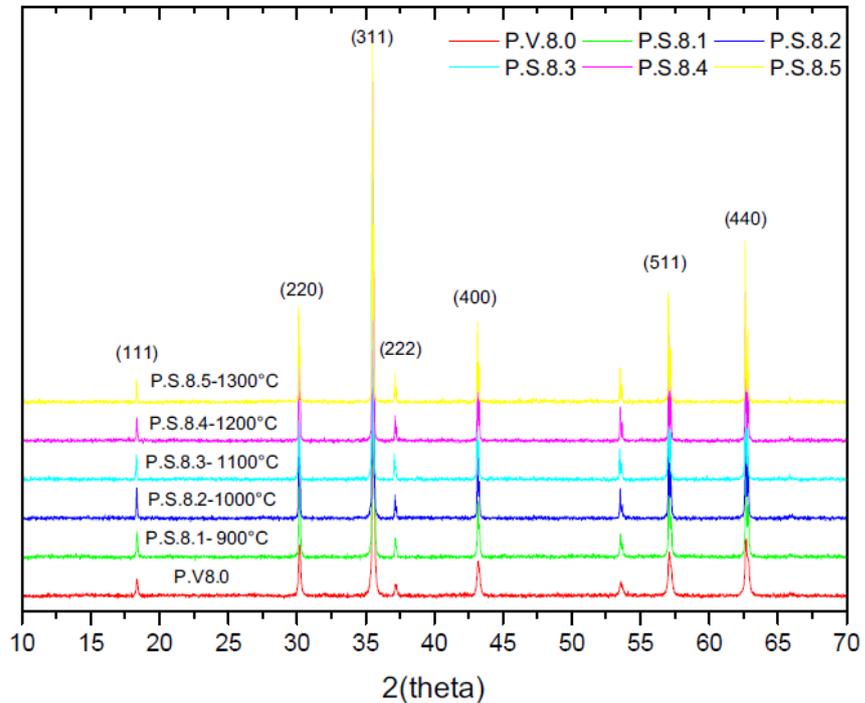
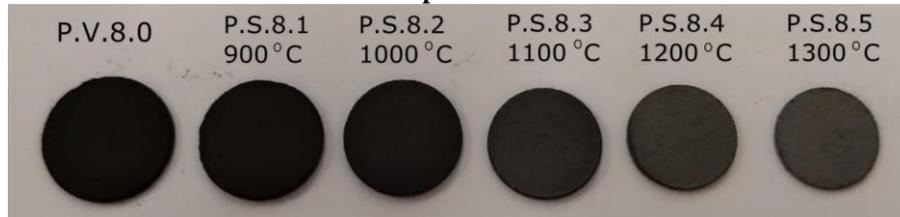


Figura 5.4: Difratomogramas de pastilhas confeccionadas com o pó da oitava síntese antes (PV) e após sinterização (PS).



Uma foto das diferentes pastilhas, antes (P.V.8.0) e após os processos de sinterização podem ser observadas na figura 5.5. A densificação pode ser claramente notada em função da redução do diâmetro das pastilhas para maiores temperaturas de processamento.

Figura 5.5: Comparação de tamanho de uma pastilha verde com as pastilhas sinterizadas em diferentes temperaturas.



Na tabela 5.1 temos alguns dos resultados obtidos com as sinterizações. Ali estão especificadas as amostras sinterizadas, suas medidas de diâmetro, espessura e volume antes e após a realização do processo, a temperatura e duração do processo de sinterização e, por fim, a densificação relativa alcançada após a sinterização.

Tabela 5.1: Medidas da espessura, diâmetro e volume das pastilhas verdes e sinterizadas (em negrito). Temperatura, tempo de sinterização e percentual de densificação após a sinterização também são mostrados.

<i>Amostra</i>	<i>Espessura Inicial e Final (mm)</i>	<i>Diâmetro Inicial e Final (cm)</i>	<i>Volume Inicial e Final (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Densificação (%)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tempo (h)</i>
P.S.8.1	1,186 <b>1,163</b>	1,45 <b>1,40</b>	0,196 <b>0,180</b>	8,2	900	8
P.S.8.2	1,334 <b>1,292</b>	1,45 <b>1,37</b>	0,220 <b>0,190</b>	13,6	1000	8
P.S.8.3	1,184 <b>1,144</b>	1,45 <b>1,31</b>	0,196 <b>0,154</b>	21,4	1100	8
P.S.8.4	1,180 <b>1,048</b>	1,45 <b>1,22</b>	0,195 <b>0,123</b>	36,9	1200	8
P.S.8.5	0,902 <b>0,792</b>	1,45 <b>1,17</b>	0,148 <b>0,085</b>	42,5	1300	8

Conforme a tabela 5.1, podemos observar um crescente percentual relativo de densificação com o aumento da temperatura de processamento/sinterização, que vai de 8,2 % para uma temperatura de processo de 900 °C até 42,5 % para uma temperatura de processo de 1300 °C. Também pode ser notado que apenas temperaturas de 1200°C ou superior atingiram percentual relativo de densificação da ordem de 40 %.

A seguir, listamos alguns dados obtidos em trabalhos realizados com sinterização de ferritas, nos quais, em vários casos, os percentuais de densificação obtidos são tomados em relação a um percentual de densificação teórico máximo, que no caso da ferrita de cobalto é da ordem de  $5,3 \text{ g/cm}^3$  [51] e não com relação à densidade inicial (como foi feito neste trabalho). Todavia, são poucos os trabalhos envolvendo a sinterização de ferrita de cobalto, sendo mais comum encontrar na literatura estudos de sinterização em outros tipos de ferritas, tais como de níquel e zinco  $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})\text{Fe}_2\text{O}_4$  ou de magnésio e zinco [52,53], nos quais as variáveis são a temperatura e o tempo de permanência [54].

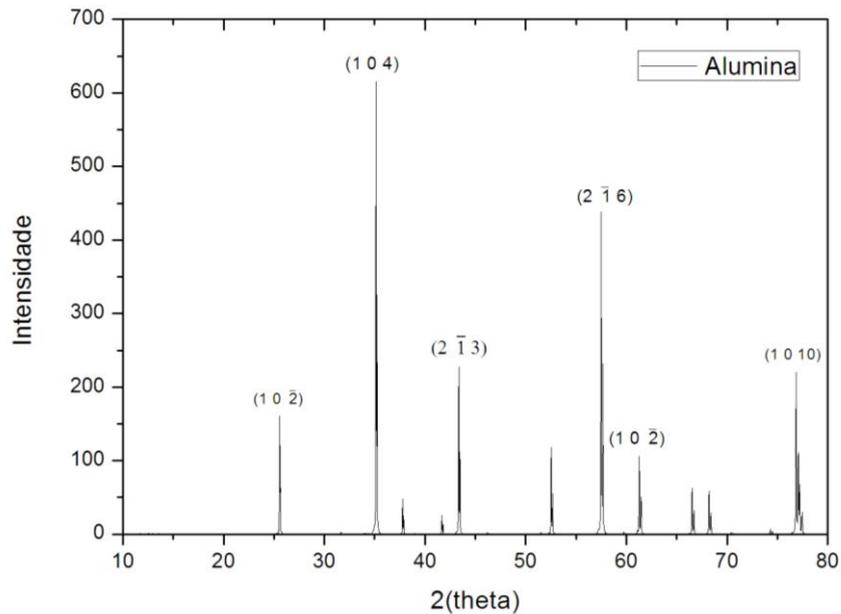
Wage [50] observou o aumento linear da densidade de amostras de ferrita de cobalto com a temperatura de sinterização, conseguindo 95,1% da densidade teórica, relacionando o tamanho dos grãos ao aumento da densificação, sendo que quanto menor o tamanho dos grãos maior a densificação. Constatou-se ainda uma relação inversamente proporcional entre a densidade e a porosidade do material com o aumento da temperatura, de maneira que a porosidade do material diminui com o aumento da densidade, e destacou que a densificação mais significativa ocorre para temperaturas acima de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Em seus estudos com ferrita de cobalto, Rafferty *et al.* [54] obteve percentual relativo de densificação de 56% (com relação ao volume inicial) em uma faixa de temperatura entre  $1200$  a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , observando que a densidade final do material aumenta à medida que a temperatura de sinterização também aumenta, mas que acima de  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  não ocorre aumento significativo da densidade. Além disso, com tempo de sinterização acima de três horas na temperatura de  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  ocorre, inclusive, uma pequena diminuição da densidade.

Os dados aqui obtidos são compatíveis com os obtidos por Rafferty *et al.* [54], que, todavia, chegou a utilizar temperaturas ainda maiores (de até  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) do que as utilizadas neste trabalho, conseguindo maior percentual relativo de densificação. Outra questão importante apontada por alguns autores [45,46], para se atingir um maior grau de densificação, é a utilização de um processo de sinterização com duas etapas de temperatura, o que não foi testado neste trabalho. Ainda, trabalhos anteriores do grupo [14] mostraram que a temperatura ideal de sinterização para a ferrita de cobalto (utilizando um único estágio a temperatura constante) com o intuito de se eliminar a microdeformação da rede, era de aproximadamente  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , de maneira que não vimos necessidade naquele instante de complicar o processo de sinterização nem de utilizar temperaturas mais elevadas para o desenvolvimento deste trabalho. Todavia, trabalhos futuros poderão ser desenvolvidos com este objetivo.

A seguir, na figura 5.6, temos o difratograma da alumina (*NIST - National Institute of Standards and Technology*), material utilizado como padrão para a correção do alargamento instrumental através da largura a meia altura dos seus picos de difração, que são mostrados na tabela 5.2.

**Figura 5.6: Difratograma da alumina (NIST) utilizada como padrão para a correção do alargamento instrumental.**



**Tabela 5.2: Posição e largura a meia altura (em graus e radianos) dos picos de difração do padrão de alumina (NIST) utilizado neste trabalho.**

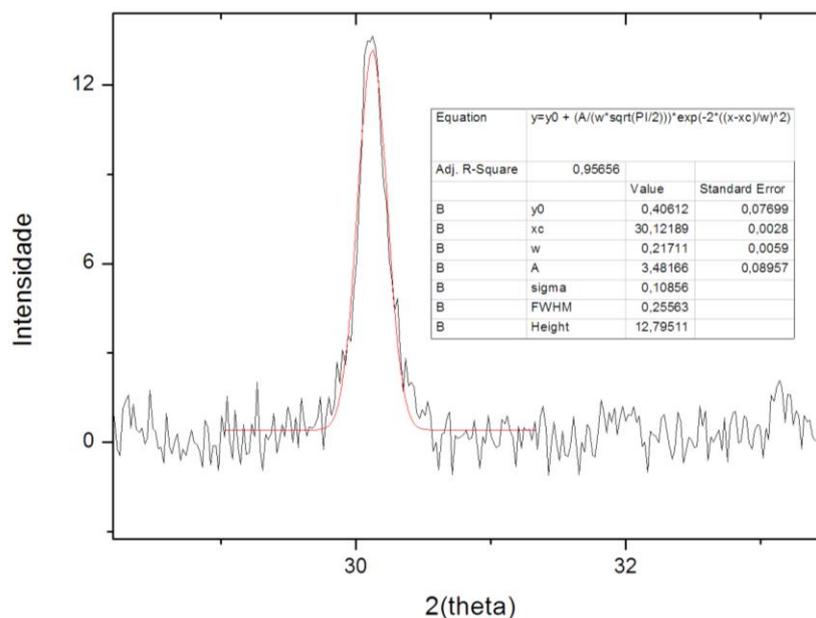
<i>Padrão de Alumina (NIST)</i>			
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>FWHM (°)</i>	<i>β<sub>padrão</sub> (rad)</i>
1 (10 $\bar{2}$ )	25,57	0,04262	7,439.10 <sup>-04</sup>
2 (104)	35,15	0,04247	7,412.10 <sup>-04</sup>
3 (2 $\bar{1}$ 3)	43,35	0,04383	7,649.10 <sup>-04</sup>
4 (2 $\bar{1}$ 6)	57,49	0,05014	8,751.10 <sup>-04</sup>
5 (10 $\bar{2}$ )	61,30	0,05028	8,775.10 <sup>-04</sup>

Na tabela 5.3 temos a correção do alargamento instrumental dos picos de difração de raios X da 3ª síntese (pó). Todos os dados necessários para a correção foram coletados a partir dos difratogramas experimentais obtidos neste trabalho, fazendo os ajustes dos picos de difração por gaussianas com o auxílio do programa Origin, como mostrado na figura 5.7. O programa nos fornece automaticamente o valor do FWHM. Todas as demais amostras, tanto pós como pastilhas verdes e pastilhas sinterizadas tiveram seu alargamento instrumental corrigido desta forma.

**Tabela 5.3: Correção do alargamento instrumental dos picos de difração da 3ª síntese (Pó).**

<i>3ª Síntese</i>				
<i>FWHM (°)</i> <i>(amostra)</i>	<i>FWHM (°)</i> <i>(alumina)</i>	$\beta = \sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2}$ (°)	$\beta$ (radianos)	
0,25563	0,04262	0,25205	$4,3991 \cdot 10^{-03}$	
0,27876	0,04247	0,27550	$4,8085 \cdot 10^{-03}$	
0,30091	0,04383	0,29770	$5,1959 \cdot 10^{-03}$	
0,38321	0,05014	0,37991	$6,6308 \cdot 10^{-03}$	

**Figura 5.7: Ajuste gaussiano de um pico de difração do difratograma de uma amostra de pó, com o respectivo quadro com a informação da largura a meia altura (FWHM) obtida.**



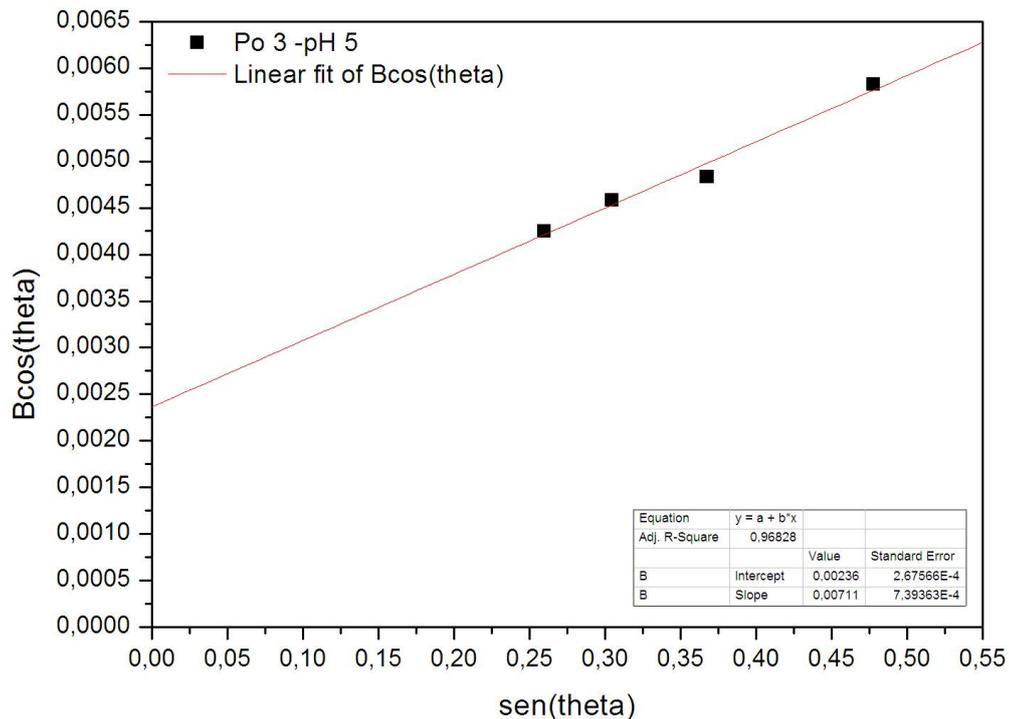
Posteriormente à correção do alargamento instrumental, foram elaboradas tabelas referentes a cada uma das amostras analisadas por XRD com informações obtidas através dos difratogramas, tais como a posição de cada pico ( $2\theta$ ),  $\theta$  em graus e radianos,  $\text{sen}\theta$ ,  $\beta$  em radianos e o produto  $\beta \cdot \cos\theta$  em radianos, conforme mostrado na tabela 5.4. Estes foram os valores utilizados para o cálculo do tamanho médio do cristalito e da microdeformação da rede, através do método de Williamson-Hall, que utilizamos para investigar a influência dos processos de sinterização sobre a microestrutura (microdeformação e tamanho médio de cristalito) das amostras.

**Tabela 5.4: Dados, obtidos do difratograma da amostra de pó da terceira síntese, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall.**

<i>3ª Síntese</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i><math>2\theta</math> (°)</i>	<i><math>\theta</math> (rad)</i>	<i><math>\text{sen}\theta</math></i>	<i><math>\beta</math> (rad)</i>	<i><math>\beta \cos\theta</math> (rad)</i>
1 (220)	30,12	0,26286	0,2598	$4,399 \cdot 10^{-03}$	$4,248 \cdot 10^{-03}$
2 (311)	35,48	0,30968	0,3047	$4,808 \cdot 10^{-03}$	$4,579 \cdot 10^{-03}$
3 (400)	43,14	0,37652	0,3676	$5,195 \cdot 10^{-03}$	$4,831 \cdot 10^{-03}$
4 (511)	57,07	0,49809	0,4777	$6,630 \cdot 10^{-03}$	$5,825 \cdot 10^{-03}$

A partir dos dados da tabela 5.4, traçou-se o gráfico Williamson-Hall,  $\beta \cos\theta$  versus  $\text{sen}\theta$ , como mostra a figura 5.8 e, através do ajuste linear dos pontos deste gráfico, como mostrado na mesma figura, foram obtidos as informações indicadas na tabela 5.5. Foi a partir dessas informações que se determinou os valores do tamanho de cristalito e microdeformação da rede.

**Figura 5.8: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (3º síntese).**



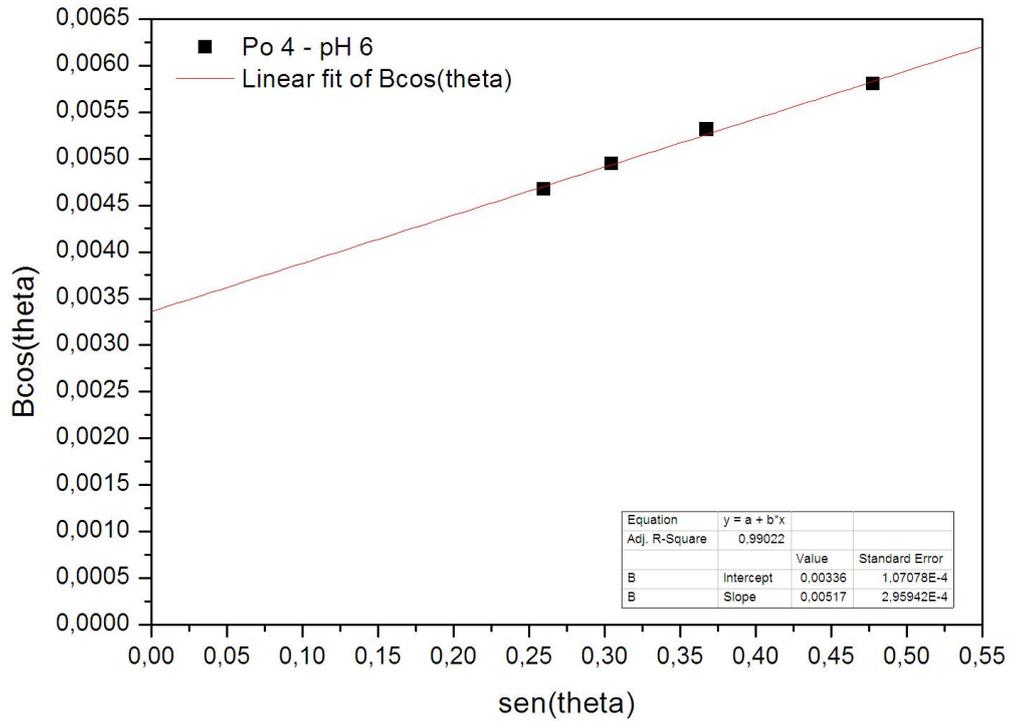
**Tabela 5.5: Dados obtidos a partir do gráfico Williamson-Hall para o pó da terceira síntese.**

<i>Amostra</i>	<i>intercept (a)</i>	<i>Standard Error</i>	<i>slope (b)</i>	<i>Standard Error</i>
3º Pó	0,00236	$2,68 \cdot 10^{-4}$	0,00711	$7,39 \cdot 10^{-4}$

Com esta análise, foi obtido um tamanho de cristalito de 61(7) nm e uma microdeformação de 0,36(4)% para o pó da terceira síntese. As mesmas análises foram feitas para todas as sínteses de ferrita de cobalto na forma de pó, pastilhas verdes e pastilhas sinterizadas.

Na sequência, serão exibidos os gráficos de Williamson-Hall para todas as sínteses realizadas neste trabalho, bem como tabelas com os tamanhos médios dos cristalitos e microdeformação obtidos. Nas figuras 5.9 a 5.14 temos os gráficos de Williamson-Hall das amostras de pó da quarta a nona síntese.

**Figura 5.9: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (4<sup>o</sup> síntese).**



**Figura 5.10: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (5<sup>o</sup> síntese).**

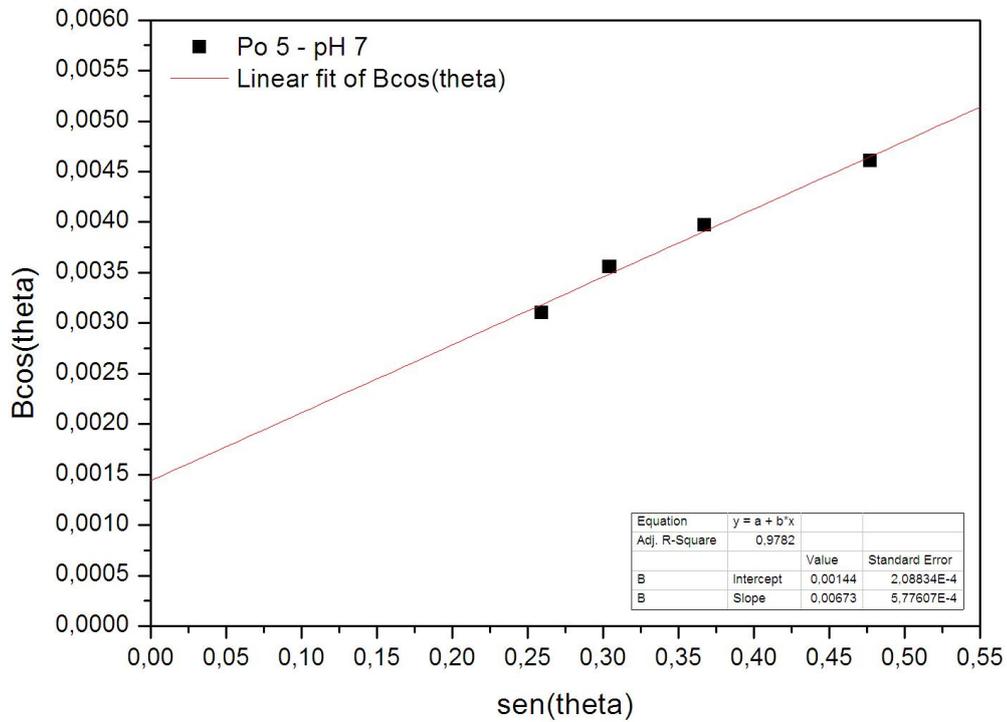


Figura 5.11: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (6ª síntese).

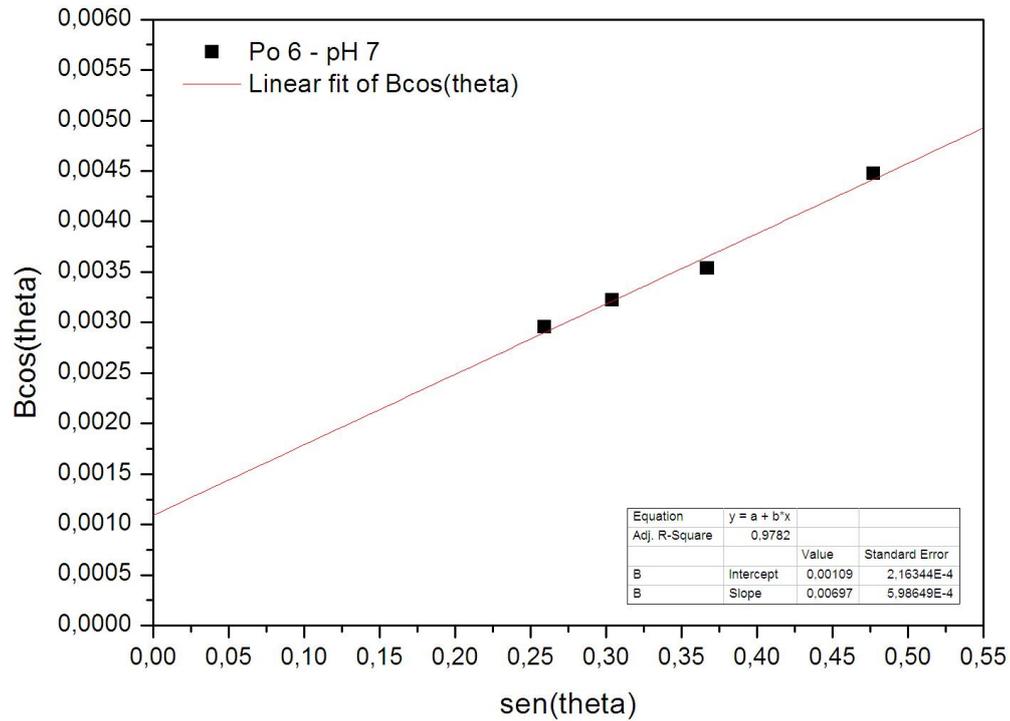


Figura 5.12: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (7ª síntese).

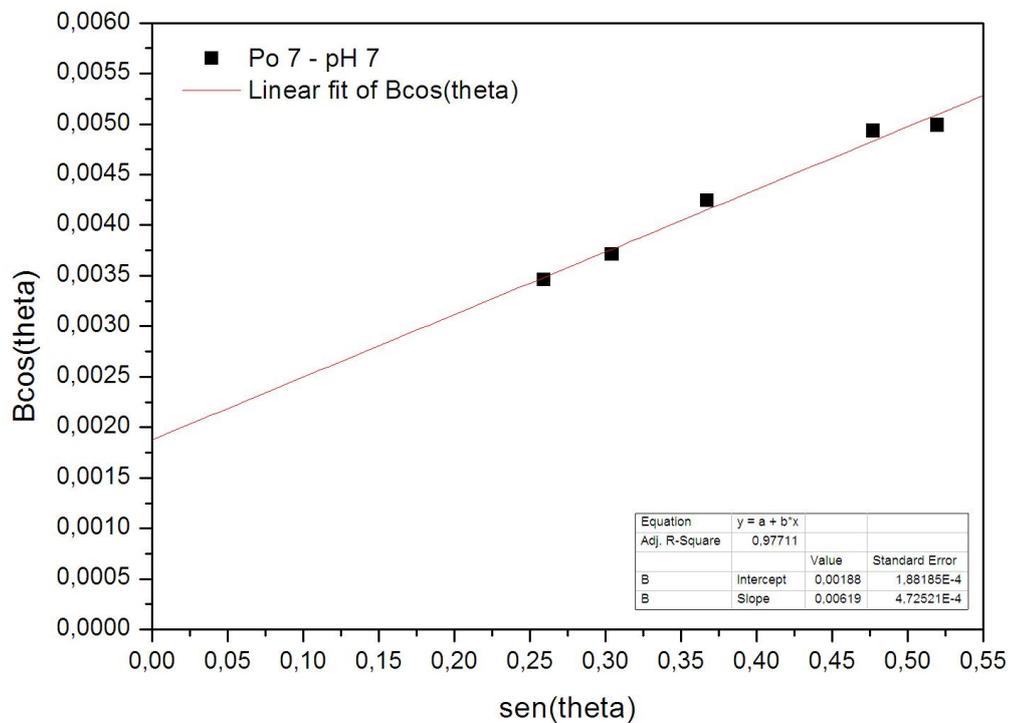


Figura 5.13: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (8ª síntese).

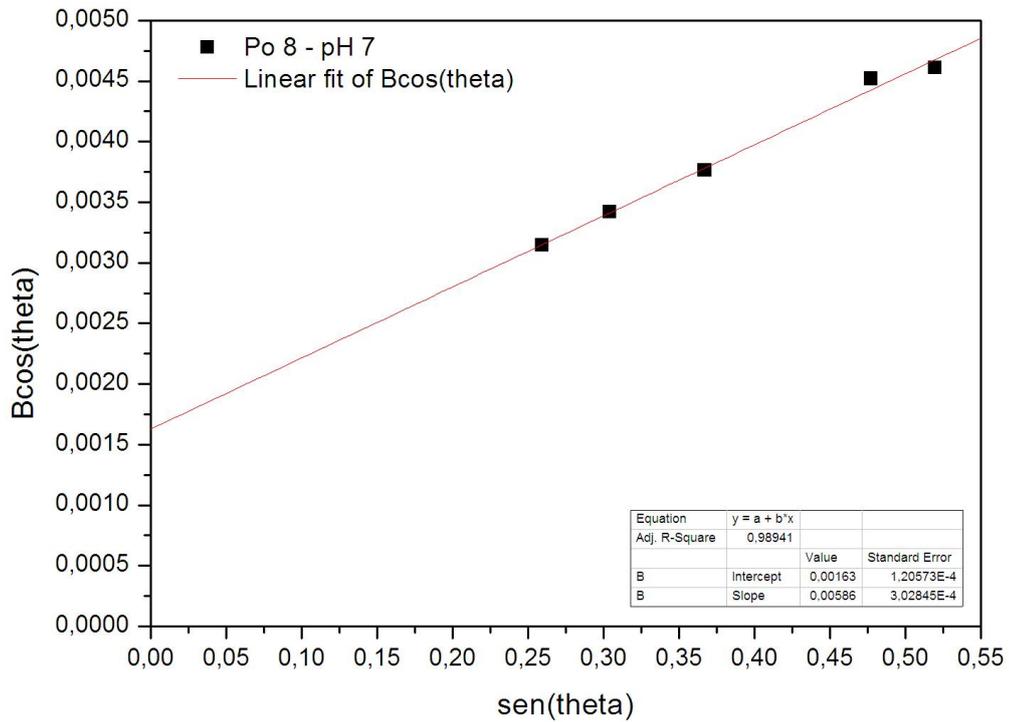
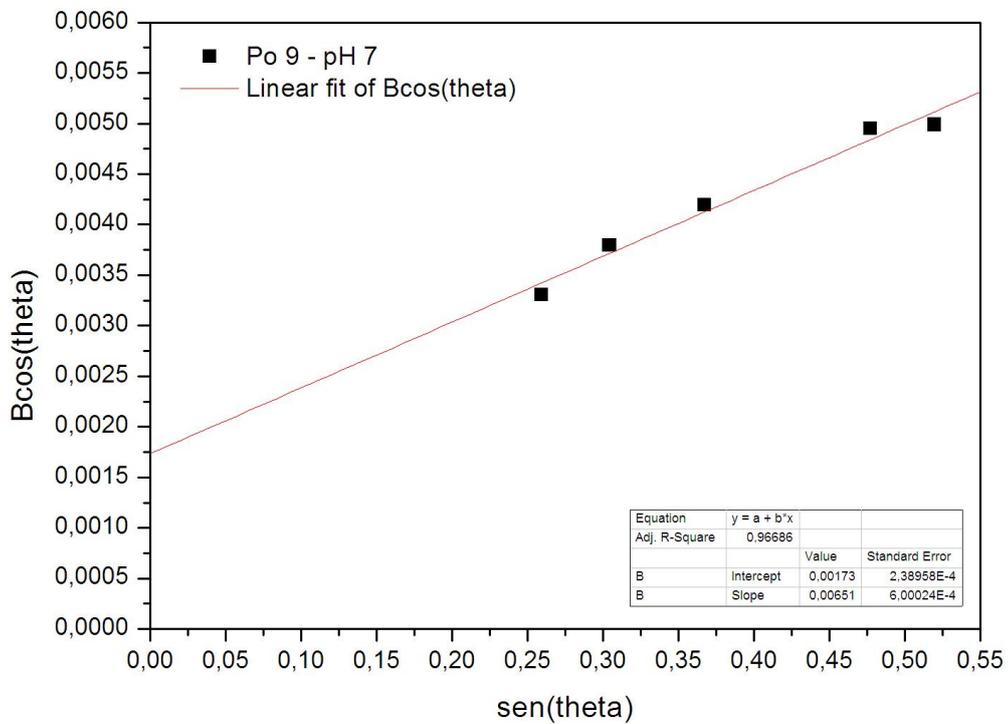


Figura 5.14: Gráfico Williamson-Hall para a ferrita de cobalto em pó (9ª síntese).



Na tabela 5.6 temos uma compilação dos resultados obtidos para o tamanho médio do cristalito e microdeformação local da rede para as amostras de pó da quarta a nona síntese.

Podemos perceber uma certa influência do pH sobre o tamanho médio do cristalito dos pós calcinados, uma vez que foram obtidos valores menores para o tamanho médio do cristalito dos pós da terceira e quarta sínteses, realizadas com pH 5 e 6, respectivamente. As amostras sintetizadas com pH 7 obtiveram maior valor para o tamanho médio do cristalito, que foi de 97(14) nm. O valor médio da microdeformação para as amostras sintetizadas com pH 7 foi de 0,32(3) %, tendo sido obtido valor positivo próximo a este valor médio para todas as amostras. Este aumento no tamanho médio de cristalito, com o aumento do pH, também foi observado por Yue *et al.* [55] onde, pós nanocristalinos de ferritas NiCuZn, foram sintetizados por um processo de combustão sol-gel. Eles obtiveram um aumento de 26 nm para 48 nm aumentando o pH de 2 para 7.

**Tabela 5.6: Dados do tamanho médio do cristalito e da microdeformação da rede para os pós calcinados de todas as sínteses produzidas.**

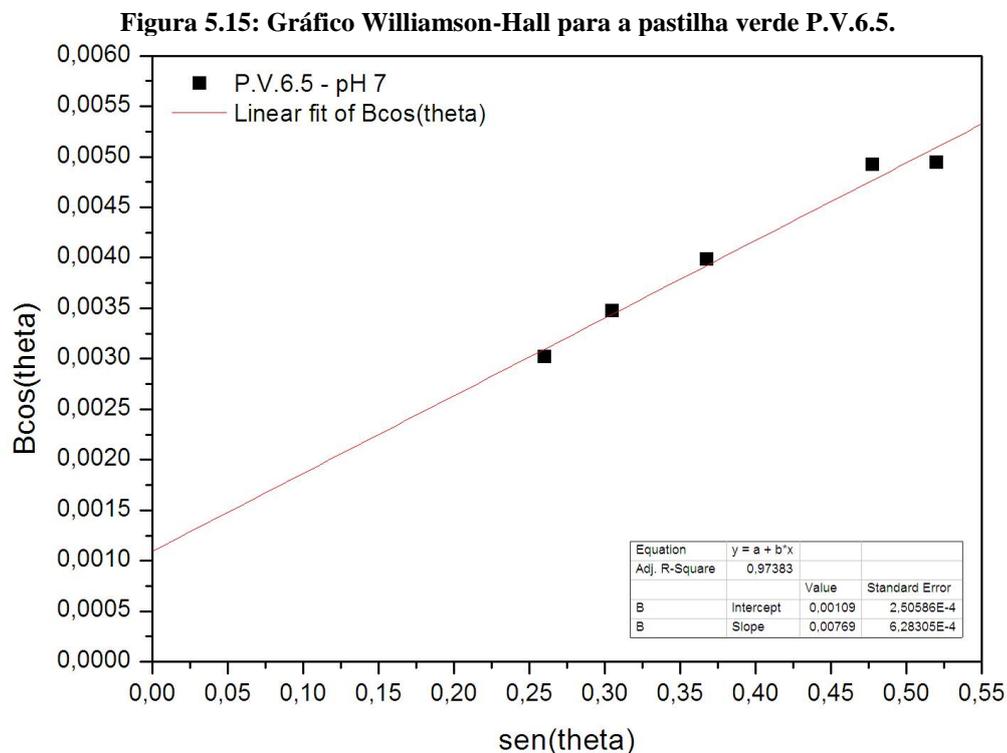
<i>Pós Calcinados</i>		
<i>Síntese (pH)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
3 <sup>a</sup> (5)	61(7)	0,36(4)
4 <sup>a</sup> (6)	43(1)	0,26(1)
5 <sup>a</sup> (7)	100(15)	0,34(3)
6 <sup>a</sup> (7)	133(26)	0,35(3)
7 <sup>a</sup> (7)	77(8)	0,31(2)
8 <sup>a</sup> (7)	89(7)	0,29(2)
9 <sup>a</sup> (7)	84(12)	0,33(3)

Na tabela 5.7 temos os dados necessários para traçar o gráfico Williamson-Hall para uma pastilha verde confeccionada com o pó da sexta síntese.

**Tabela 5.7: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha verde confeccionada com o pó da sexta síntese.**

<i>P.V.6.5</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,16	0,26323	0,2602	$3,121 \cdot 10^{-03}$	$3,014 \cdot 10^{-03}$
2 (311)	35,53	0,31006	0,3051	$3,643 \cdot 10^{-03}$	$3,470 \cdot 10^{-03}$
3 (400)	43,18	0,37682	0,3679	$4,281 \cdot 10^{-03}$	$3,981 \cdot 10^{-03}$
4 (511)	57,10	0,49831	0,4779	$5,604 \cdot 10^{-03}$	$4,922 \cdot 10^{-03}$
5 (440)	62,70	0,54717	0,5202	$5,784 \cdot 10^{-03}$	$4,940 \cdot 10^{-03}$

Abaixo, a figura 5.15 mostra o gráfico de Williamson-Hall para a pastilha verde P.V.6.5 juntamente com os dados necessários (*intercept*, *slope* e *standard error*) para a obtenção do tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede.



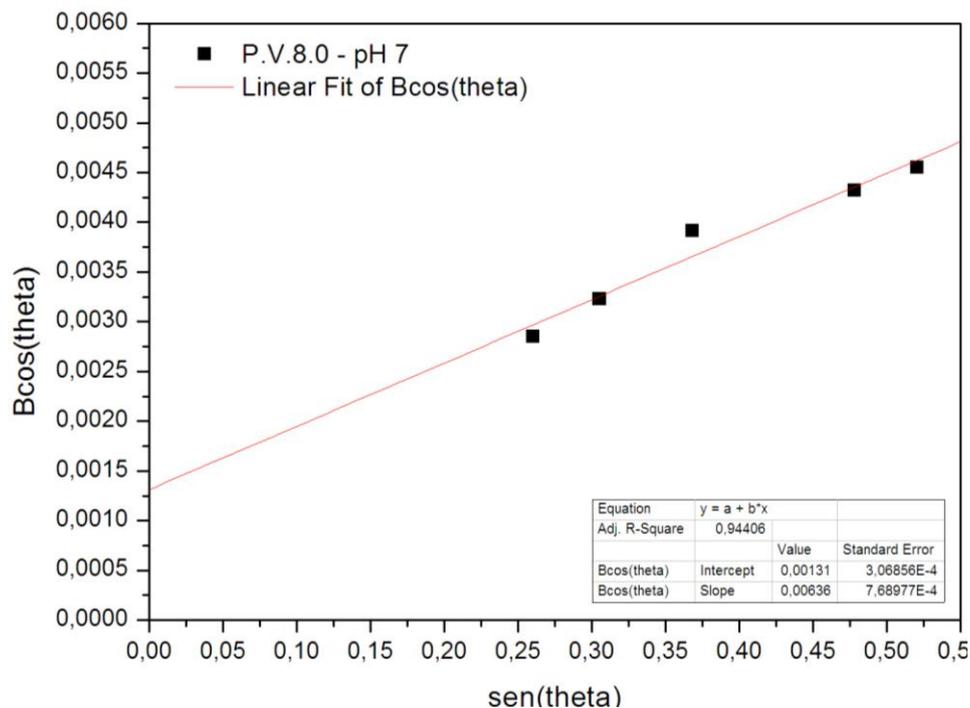
Na tabela 5.8 temos os dados necessários para traçar o gráfico de Williamson-Hall para uma pastilha verde confeccionada com o pó da oitava síntese.

**Tabela 5.8: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha verde confeccionada com o pó da oitava síntese.**

<i>P.V.8.0</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,19	0,26345	0,2604	$2,952 \cdot 10^{-03}$	$2,851 \cdot 10^{-03}$
2 (311)	35,56	0,31031	0,3053	$3,386 \cdot 10^{-03}$	$3,224 \cdot 10^{-03}$
3 (400)	43,21	0,37707	0,3682	$4,207 \cdot 10^{-03}$	$3,912 \cdot 10^{-03}$
4 (511)	57,13	0,49855	0,4781	$4,920 \cdot 10^{-03}$	$4,321 \cdot 10^{-03}$
5 (440)	62,73	0,54742	0,5204	$5,331 \cdot 10^{-03}$	$4,552 \cdot 10^{-03}$

Abaixo, a figura 5.16 mostra o gráfico de Williamson-Hall para a pastilha verde P.V.8.0 juntamente com os dados necessários para a obtenção do tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede.

**Figura 5.16: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha verde P.V.8.0.**



Na tabela 5.9, apresentamos os valores do tamanho médio de cristalito e microdeformação obtidos pelo método de Williamson-Hall para as pastilhas verdes P.V.6.5 e P.V.8.0, referentes às extrapolações lineares indicadas nas figuras 5.15 e 5.16.

**Tabela 5.9: Dados do tamanho médio do cristalito e a microdeformação da rede para as pastilhas verdes confeccionadas com os pós calcinados da sexta e oitava síntese.**

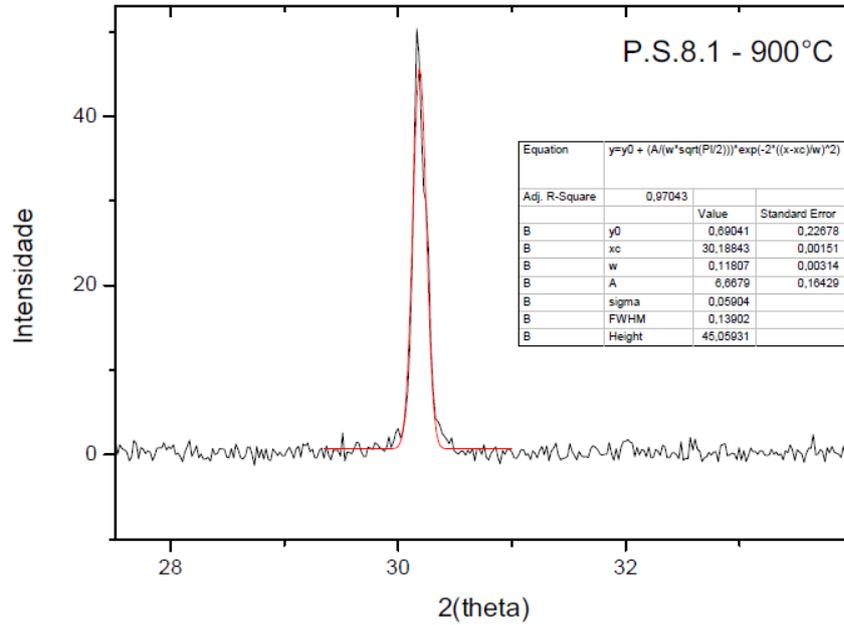
<i>Pastilhas Verdes</i>		
<i>Amostra</i>	<i>Tamanho médio do cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
P.V.6.5	133(31)	0,38(3)
P.V.8.0	111(26)	0,32(4)

Para as pastilhas verdes aqui analisadas, não houve variação significativa do tamanho médio do cristalito e microdeformação se comparado com o valor obtido para a amostra na forma de pó, uma vez que os valores obtidos para os pós (97(14) nm e 0,32(3) %) e pastilhas verdes (122(28) nm e 0,35(4) %) são compatíveis entre si, se levados em conta as respectivas incertezas.

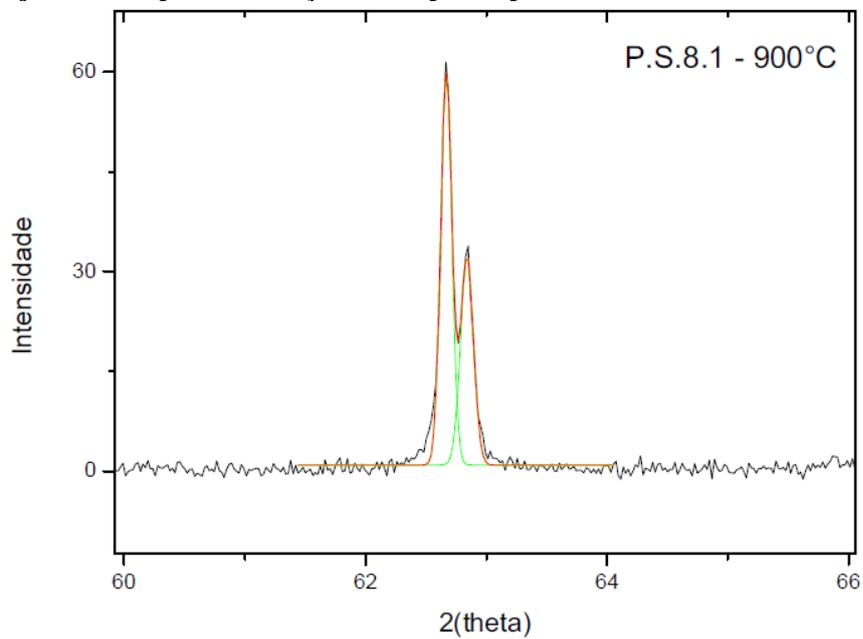
A análise dos difratogramas das pastilhas sinterizadas foi, em geral, efetuada de maneira diferente nas amostras na forma de pó e pastilhas verdes, uma vez que com o aumento da temperatura de processamento/sinterização das pastilhas, os picos de difração tendem a ser mais estreitos em função do melhor ordenamento estrutural, o que possibilita o aparecimento de um segundo pico na lateral do pico original, em função da separação das radiações  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  pela estrutura cristalina, sendo assim necessário fazer um ajuste para os dois picos gaussianos, conforme mostra a figura 5.18. Com este ajuste para dois picos, o *software* Origin fornece o valor do parâmetro ( $\omega$ ), relacionado à largura do pico gaussiano, ao invés de fornecer diretamente a largura a meia altura (FWHM), e por isso faz-se necessário a multiplicação do valor obtido para o parâmetro ( $\omega$ ) por uma constante de valor 1,177, para que tenhamos a largura a meia altura, ou seja, ( $FWHM = \omega \cdot 1,177$ ).

De todas as pastilhas sinterizadas, somente para a amostra P.S.8.1 (sinterizada a 900°C) não foi possível identificar o segundo pico de difração na posição  $2\theta$  em 30,19° (referente à radiação  $K_{\alpha 2}$ ), conforme podemos visualizar na figura 5.17, o que indica um menor grau de ordenamento cristalino dessa amostra, em função da menor temperatura de processamento. Para todas as demais amostras processadas/sinterizadas foram efetuados os ajustes para dois picos. Observou-se que, com o aumento da temperatura, a formação do segundo pico ficou cada vez mais evidente, como ilustra a figura 5.19.

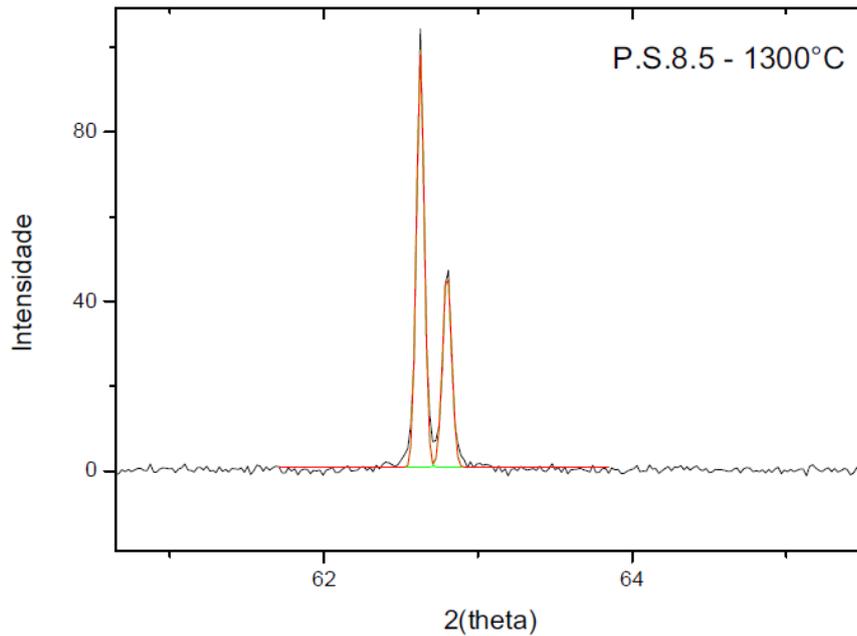
**Figura 5.17: Ajuste de um pico de difração obtido para a pastilha P.S.8.1 por uma única curva gaussiana, e a tabela com os dados gerados pelo software Origin, para a coleta do FWHM.**



**Figura 5.18: Ajuste de um pico de difração obtido para a pastilha P.S.8.1 com duas curvas gaussianas.**



**Figura 5.19:** Ajuste de um pico de difração obtido para a pastilha P.S.8.5 com duas curvas gaussianas.



Pode-se verificar que para uma temperatura de 1300 °C, figura 5.19, o pico da radiação  $K_{\alpha 2}$  está muito bem visível e totalmente separado do pico da radiação  $K_{\alpha 1}$ , de maneira que fica visualmente constatada a diminuição da FWHM dos picos de difração (em função do aumento do grau de cristalinidade do material) com o aumento da temperatura.

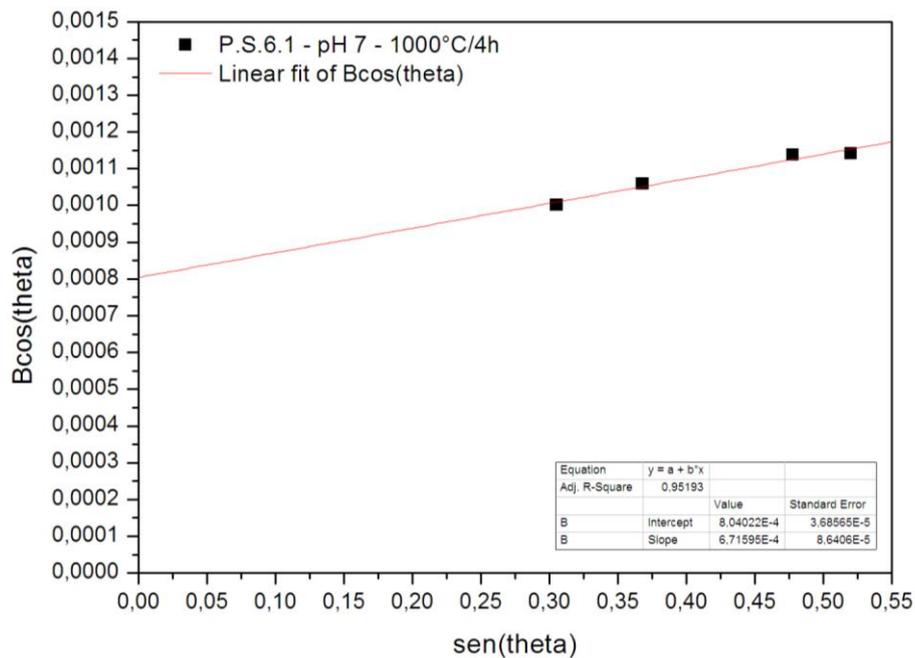
A seguir, exibiremos as tabelas e gráficos Williamson-Hall para as pastilhas sinterizadas. Começaremos com os dados obtidos a partir das pastilhas montadas com o pó da sexta síntese. As pastilhas P.S.6.1, P.S.6.2 e P.S.6.3 foram processadas/sinterizadas em temperatura constante por quatro horas.

**Tabela 5.10: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da sexta síntese e sinterizada.**

**P.S.6.1**

<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
2 (311)	35,56	0,31032	0,3053	$1,052 \cdot 10^{-03}$	$1,002 \cdot 10^{-03}$
3 (400)	43,19	0,37697	0,3681	$1,138 \cdot 10^{-03}$	$1,058 \cdot 10^{-03}$
4 (511)	57,09	0,49827	0,4779	$1,296 \cdot 10^{-03}$	$1,138 \cdot 10^{-03}$
5 (440)	62,69	0,54709	0,52020	$1,336 \cdot 10^{-03}$	$1,141 \cdot 10^{-03}$

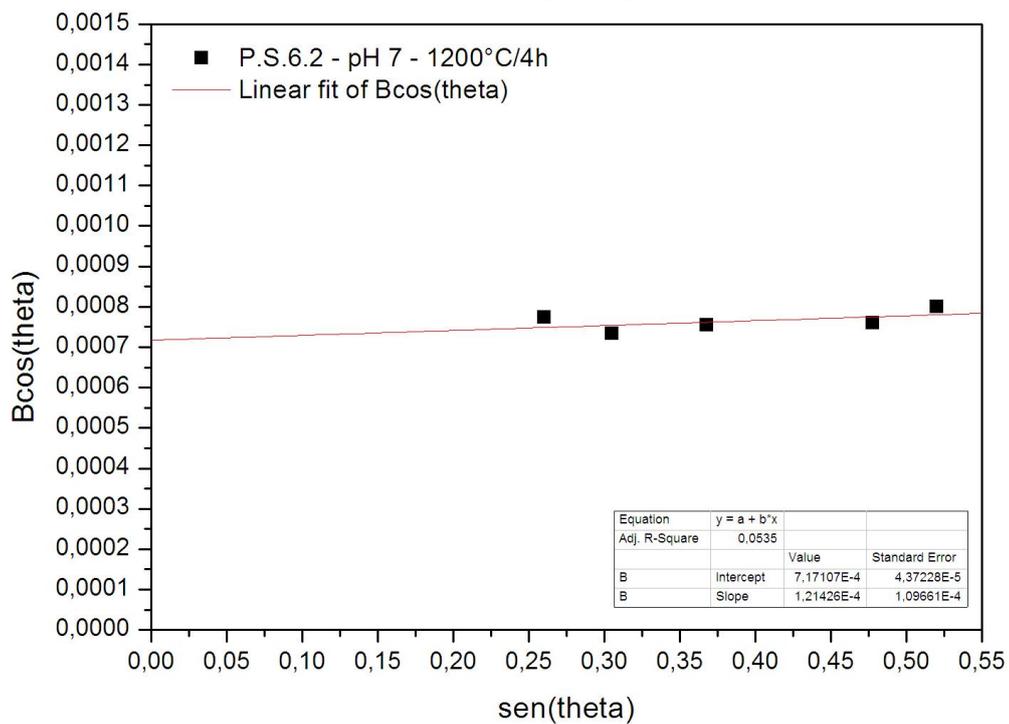
**Figura 5.20: Gráfico de Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.6.1.**



**Tabela 5.11: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da sexta síntese e sinterizada.**

<i>P.S.6.2</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,18	0,26337	0,2603	$8,009 \cdot 10^{-04}$	$7,733 \cdot 10^{-04}$
2 (311)	35,53	0,31010	0,3051	$7,703 \cdot 10^{-04}$	$7,335 \cdot 10^{-04}$
3 (400)	43,17	0,37673	0,3678	$8,101 \cdot 10^{-04}$	$7,533 \cdot 10^{-04}$
4 (511)	57,07	0,49803	0,4777	$8,641 \cdot 10^{-04}$	$7,591 \cdot 10^{-04}$
5 (440)	62,66	0,54685	0,5200	$9,373 \cdot 10^{-04}$	$8,006 \cdot 10^{-04}$

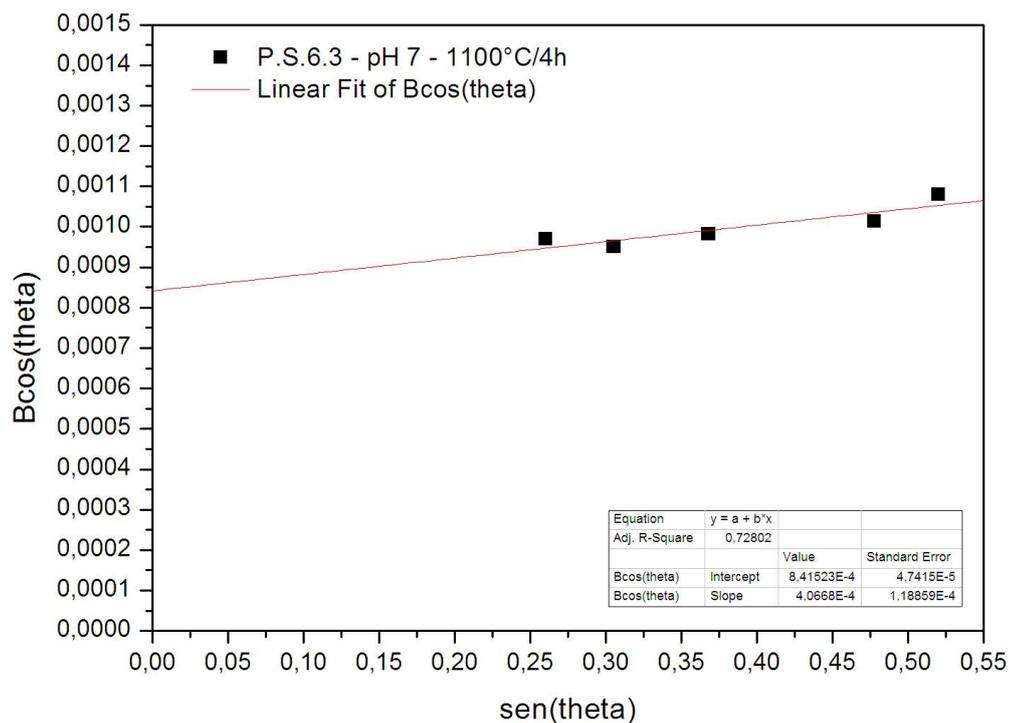
**Figura 5.21: Gráfico de Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.6.2.**



**Tabela 5.12: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da sexta síntese e sinterizada.**

<i>P.S.6.3</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,20	0,26359	0,2605	1,004.10 <sup>-03</sup>	9,696.10 <sup>-04</sup>
2 (311)	35,56	0,31033	0,3053	9,983.10 <sup>-04</sup>	9,507.10 <sup>-04</sup>
3 (400)	43,19	0,37697	0,3681	1,055.10 <sup>-03</sup>	9,812.10 <sup>-04</sup>
4 (511)	57,09	0,49828	0,4779	1,152.10 <sup>-03</sup>	1,012.10 <sup>-03</sup>
5 (440)	62,69	0,54709	0,5202	1,264.10 <sup>-03</sup>	1,080.10 <sup>-03</sup>

**Figura 5.22: Gráfico de Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.6.3.**



Na tabela 5.13 temos a compilação dos dados de tamanho médio do cristalito e microdeformação obtidos para as amostras sinterizadas que foram confeccionadas com o material da sexta síntese. Nota-se, basicamente, uma importante redução da microdeformação com o processamento/sinterização das amostras, que parte de valores médios de 0,35(4) % para as pastilhas verdes para algo em torno de 0,02(1) % para as pastilhas sinterizadas. Há, também, um claro aumento do tamanho médio do cristalito das

amostras sinterizadas (184 nm, em média) com relação ao tamanho médio do cristalito das pastilhas verdes (130 nm) para a mesma síntese.

**Tabela 5.13: Dados da temperatura/tempo de sinterização, tamanho médio do cristalito e microdeformação da rede para as pastilhas confeccionadas com o pó da sexta síntese.**

<i>Pastilhas Sinterizadas da 6ª Síntese</i>			
<i>Amostra</i>	<i>Temperatura (°C) / tempo (h)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
P.S.6.1	1000 / 4h	180(8)	0,03(0)
P.S.6.3	1100 / 4h	172(9)	0,02(1)
P.S.6.2	1200 / 4h	202(12)	0,01(1)

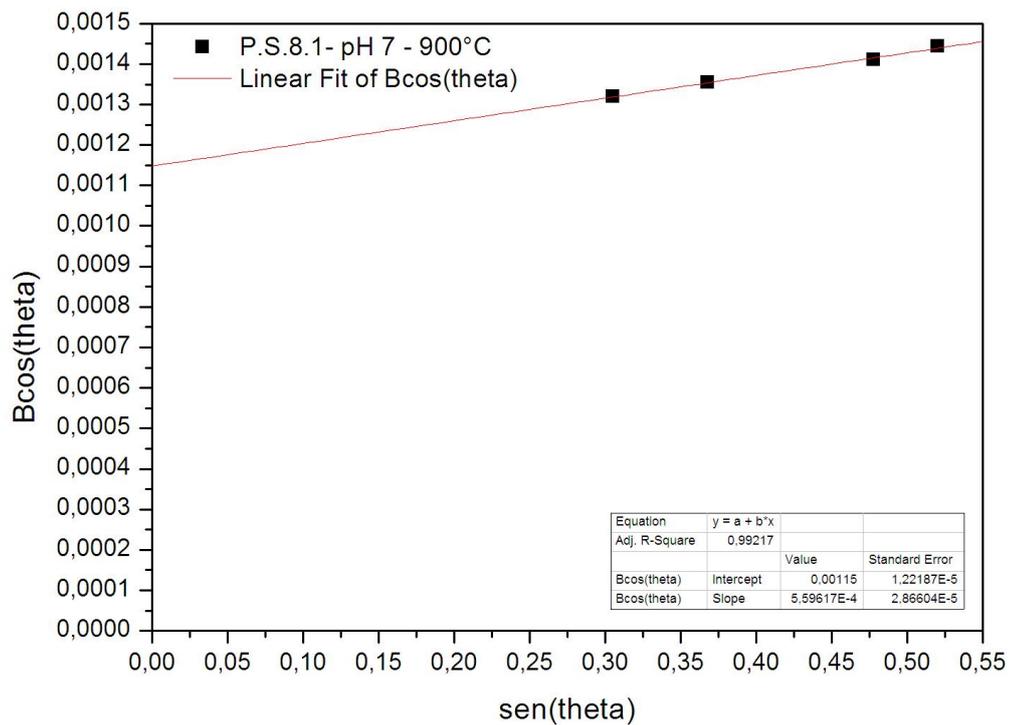
A seguir, exibiremos as tabelas e gráficos Williamson-Hall para as pastilhas sinterizadas montadas com o pó da oitava síntese. Todas as pastilhas (P.S.8.1 a P.S.8.5) foram sinterizadas em temperatura constante por oito horas, conforme será indicado na tabela 5.19.

**Tabela 5.14: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.**

**P.S.8.1**

<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,18	0,26344	0,2604	$2,309 \cdot 10^{-03}$	$2,230 \cdot 10^{-03}$
2 (311)	35,52	0,31001	0,3050	$1,385 \cdot 10^{-03}$	$1,320 \cdot 10^{-03}$
3 (400)	43,16	0,37669	0,3678	$1,456 \cdot 10^{-03}$	$1,354 \cdot 10^{-03}$
4 (511)	57,07	0,49804	0,4777	$1,605 \cdot 10^{-03}$	$1,410 \cdot 10^{-03}$
5 (440)	62,66	0,54688	0,52002	$1,690 \cdot 10^{-03}$	$1,443 \cdot 10^{-03}$

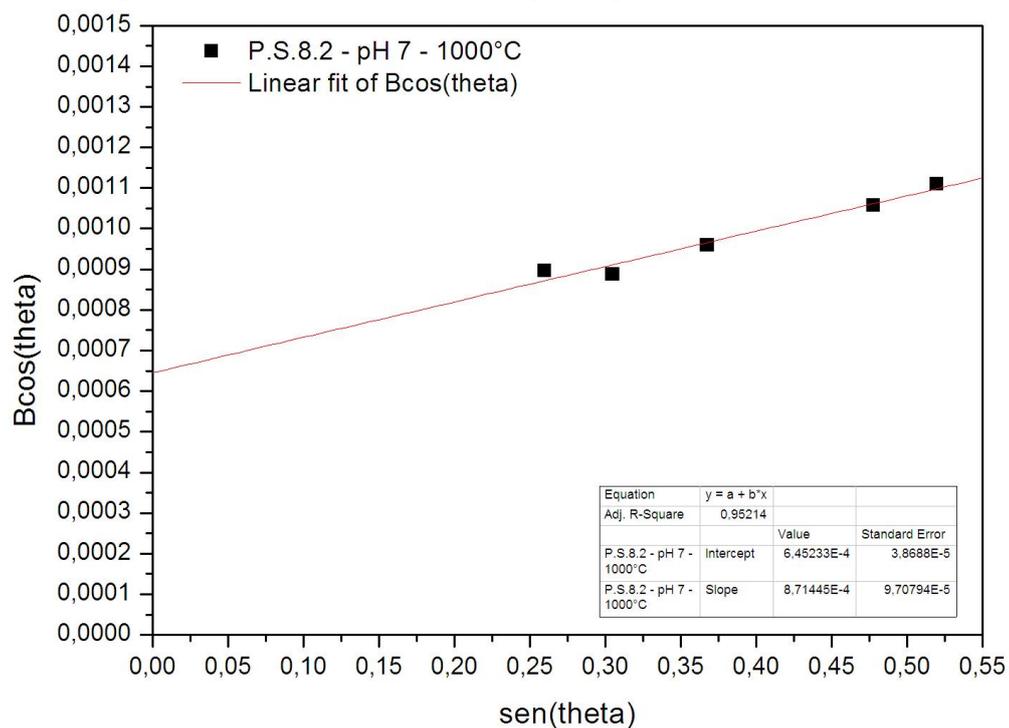
**Figura 5.23: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.1.**



**Tabela 5.15: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.**

<i>P.S.8.2</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,14	0,26307	0,2600	$9,286 \cdot 10^{-4}$	$8,966 \cdot 10^{-4}$
2 (311)	35,50	0,30983	0,3048	$9,316 \cdot 10^{-4}$	$8,872 \cdot 10^{-4}$
3 (400)	43,14	0,37650	0,3676	$1,030 \cdot 10^{-3}$	$9,582 \cdot 10^{-4}$
4 (511)	57,05	0,49786	0,4775	$1,202 \cdot 10^{-3}$	$1,056 \cdot 10^{-3}$
5 (440)	62,64	0,54669	0,5198	$1,299 \cdot 10^{-3}$	$1,110 \cdot 10^{-3}$

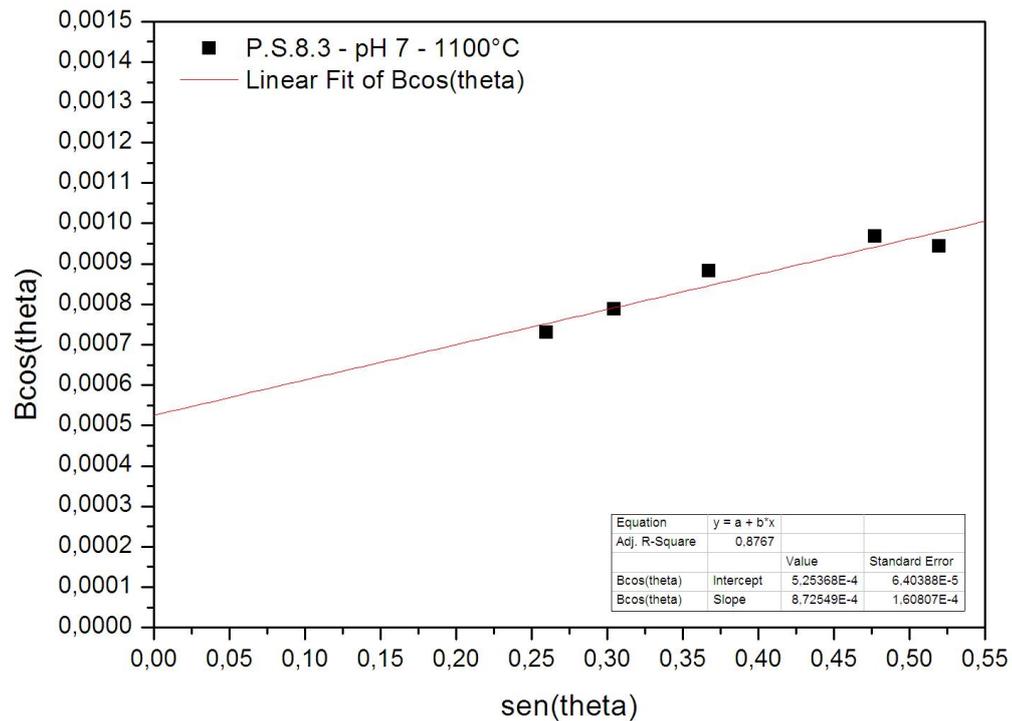
**Figura 5.24: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.2.**



**Tabela 5.16: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.**

<i>P.S.8.3</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,10	0,26275	0,2597	$7,554 \cdot 10^{-04}$	$7,295 \cdot 10^{-04}$
2 (311)	35,46	0,30950	0,3045	$8,269 \cdot 10^{-04}$	$7,876 \cdot 10^{-04}$
3 (400)	43,10	0,37617	0,3673	$9,483 \cdot 10^{-04}$	$8,820 \cdot 10^{-04}$
4 (511)	57,01	0,49753	0,4772	$1,101 \cdot 10^{-03}$	$9,679 \cdot 10^{-04}$
5 (440)	62,60	0,54636	0,5195	$1,103 \cdot 10^{-03}$	$9,426 \cdot 10^{-04}$

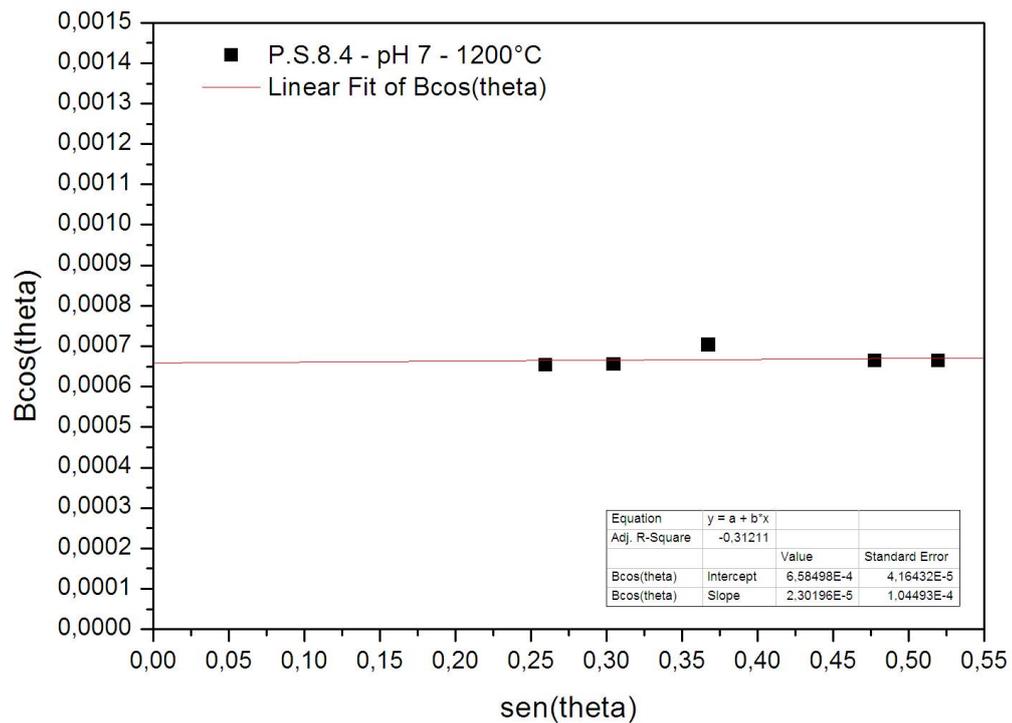
**Figura 5.25: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.3.**



**Tabela 5.17: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.**

<i>P.S.8.4</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,15	0,26311	0,2600	$6,766 \cdot 10^{-04}$	$6,533 \cdot 10^{-04}$
2 (311)	35,50	0,30986	0,3049	$6,877 \cdot 10^{-04}$	$6,549 \cdot 10^{-04}$
3 (400)	43,14	0,37652	0,3676	$7,555 \cdot 10^{-04}$	$7,026 \cdot 10^{-04}$
4 (511)	57,04	0,49784	0,4775	$7,552 \cdot 10^{-04}$	$6,635 \cdot 10^{-04}$
5 (440)	62,64	0,54667	0,5198	$7,755 \cdot 10^{-04}$	$6,625 \cdot 10^{-04}$

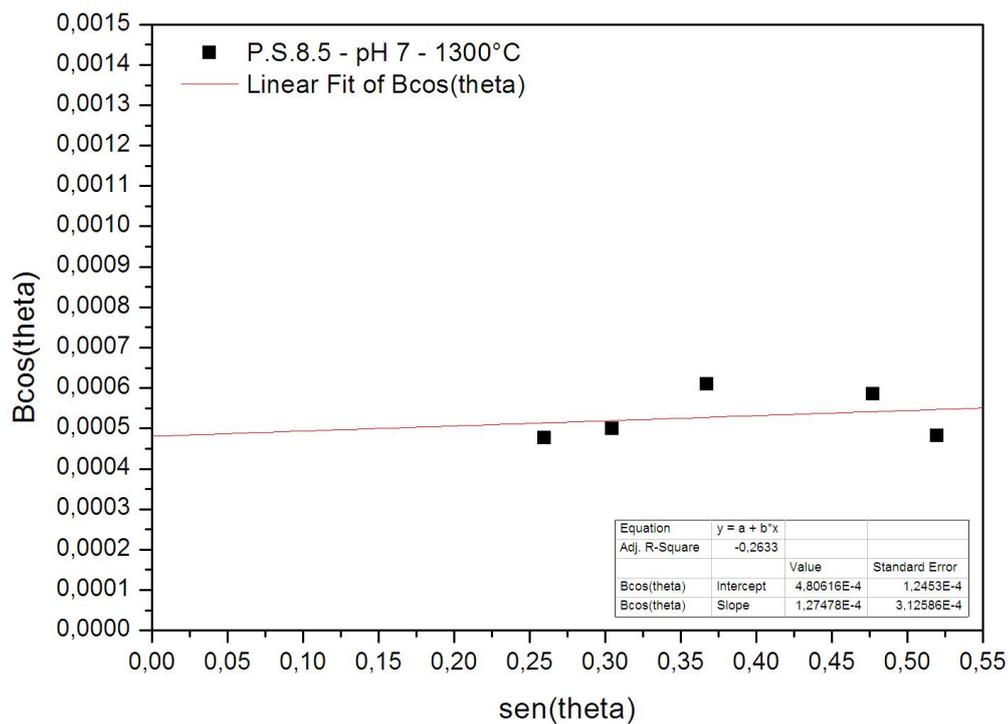
**Figura 5.26: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.4.**



**Tabela 5.18: Dados, obtidos do difratograma, necessários para obtenção do gráfico de Williamson-Hall da pastilha confeccionada com o pó da oitava síntese e sinterizada.**

<i>P.S.8.5</i>					
<i>Pico (hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>θ (rad)</i>	<i>senθ</i>	<i>β (rad)</i>	<i>β cosθ (rad)</i>
1 (220)	30,13	0,26295	0,2599	$4,937.10^{-04}$	$4,767.10^{-04}$
2 (311)	35,48	0,30970	0,3047	$5,237.10^{-04}$	$4,988.10^{-04}$
3 (400)	43,12	0,37637	0,3675	$6,539.10^{-04}$	$6,081.10^{-04}$
4 (511)	57,03	0,49769	0,4774	$6,645.10^{-04}$	$5,839.10^{-04}$
5 (440)	62,62	0,54651	0,5197	$5,636.10^{-04}$	$4,815.10^{-04}$

**Figura 5.27: Gráfico Williamson-Hall para a pastilha sinterizada P.S.8.5.**



Na tabela 5.19 são apresentadas as informações de tamanho médio do cristalito e microdeformação obtidas pelo método de Williamson-Hall para as pastilhas sinterizadas montadas com o pó da oitava síntese.

**Tabela 5.19: Dados da temperatura/tempo de sinterização, tamanho médio do cristalito o percentual de microdeformação da rede para as pastilhas sinterizadas confeccionadas com o pó da oitava síntese.**

*Pastilhas Sinterizadas da 8ª Síntese*

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura (°C) / tempo (h)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
P.S.8.1	900 / 8h	126(1)	0,03(0)
P.S.8.2	1000 / 8h	224(13)	0,04(0)
P.S.8.3	1100 / 8h	276(34)	0,04(1)
P.S.8.4	1200 / 8h	220(14)	0,00(1)
P.S.8.5	1300 / 8h	302(78)	0,01(2)

Nota-se, a partir da tabela 5.19, uma redução do módulo da microdeformação (que neste trabalho é sempre positiva, do tipo expansiva, ou nula) em função do aumento da temperatura de processamento/sinterização, o que é compatível com trabalhos da literatura [19,56]. Trabalho anterior do grupo também mostrou que uma maior temperatura de sinterização pode levar, inclusive, a uma microdeformação ligeiramente negativa [14]. Todavia, ao contrário do que aconteceu com as pastilhas montadas com o pó da sexta síntese após a sinterização, nota-se não somente um aumento claro do tamanho médio do cristalito das amostras sinterizadas (que atinge 300 nm para temperatura de sinterização de 1300 °C) com relação ao tamanho médio do cristalito das pastilhas verdes (130 nm) para a mesma síntese, mas também uma clara tendência de aumento do tamanho médio do cristalito em função da elevação da temperatura de processamento/sinterização, que aumenta de aproximadamente 130 nm para uma temperatura de processamento/sinterização de 900 °C até 300 nm para uma temperatura de sinterização de 1300 °C.

Vale lembrar que os pós sintetizados foram calcinados a uma temperatura de 700 °C. Note, todavia, que mesmo uma temperatura ligeiramente superior, de cerca de 900 °C, apesar de não aumentar o tamanho médio de cristalito, causa uma variação importante na microestrutura do material, reduzindo a microdeformação por uma ordem de grandeza, com relação aos valores obtidos para as pastilhas verdes. Pode-se notar, ainda, para as pastilhas sinterizadas a partir dos pós da sexta e oitava síntese, uma redução do tamanho do cristalito para as amostras sinterizadas a 1200 °C por 8 horas, em comparação com o tamanho do

cristalito das amostras sinterizadas a 1100 °C, por 4 ou 8 h, evidenciando que outras mudanças relevantes na microestrutura do material ocorrem nesta faixa de temperatura.

Todas as amostras analisadas neste trabalho, seja na forma de pó, pastilhas verdes ou pastilhas sinterizadas, apresentaram inclinações positivas ou nulas nos gráficos Williamson-Hall, o que significa microdeformação expansiva (tênsil) local da rede ao redor dos defeitos. Geralmente, vacâncias de oxigênio levam à expansão da estrutura de rede das nanopartículas [56].

Ferritas ferromagnéticas, baseadas em óxidos metálicos, sofrem com o efeito de diluição dos grandes íons de oxigênio na rede cristalina. Os íons de oxigênio também servem para isolar os íons metálicos e, portanto, aumentam muito a resistividade, tornando a ferrita especialmente útil em altas frequências [54].

A propriedade magnética no sistema cúbico de espinélio do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é devida ao mecanismo de interação que ocorre entre os íons metálicos nos sítios (A) tetraédricos e [B] octaédricos. Numa estrutura do tipo espinélio inverso, o íon  $\text{Co}^{2+}$  possui ocupação octaédrica, enquanto que a metade dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos e a outra metade os sítios tetraédricos. Todavia, a medida que a temperatura de sinterização aumenta, mais íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos, forçando os íons de  $\text{Co}^{2+}$  para os sítios tetraédricos (ou vice-versa), e assim aumentando a magnetização [57].

Zalite *et al.* [58] em seus estudos verificou que a ferrita de cobalto sinterizada tem maior magnetização e menor coercividade, relacionando estas propriedades com o aumento do tamanho dos grãos e o aumento do tamanho do cristalito.

Zhang *et al.* [59] estudou a influência da temperatura de sinterização nas propriedades estruturais, magnéticas e dielétricas da ferrita de cobalto, observando que o tamanho médio dos grãos e a densificação aumentam, enquanto que a porosidade diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Verificou-se que a constante dielétrica da cerâmica sinterizada a 1300 °C, para alta frequência, é muito maior que as obtidas para outras amostras sinterizadas nas temperaturas de 900, 1100 e 1200 °C. A magnetização aumenta enquanto a coercividade diminui à medida que a temperatura de sinterização aumenta, o que foi visto como consequência das alterações na densificação e nos tamanhos dos grãos. Já a diminuição da coercividade foi atribuída principalmente a anisotropia magnética e tamanhos de grãos [59].

Abbas *et al.* [60] estudou a distribuição dos cátions em ferritas de cobalto sintetizadas por dois métodos diferentes (técnicas de cerâmica e co-precipitação), observando que a distribuição de cátions entre os sítios depende dos métodos de preparação do material, o que

geralmente leva a uma variação das dimensões da cela unitária dos materiais. Identificou que o método cerâmico fornece valores de magnetização de saturação ( $M_S$ ) maiores que aqueles obtidos com amostras preparadas pelo método da co-precipitação, enquanto que a força coercitiva ( $H_C$ ) de amostras preparadas pelo método da co-precipitação é maior que a de amostras preparadas pelo método cerâmico. Concluiu-se, ainda, que as propriedades magnéticas dependem do tamanho dos nanocristais, da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B] e dos métodos de preparação.

Jamil *et al.* [61] estudando os efeitos estruturais e ópticos de ferrita de cobalto substituída por zinco ( $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ), por fotoluminescência, atribuiu um amplo pico de emissão de energia à recombinação de cargas devido aos defeitos da rede.

Giri *et al.* [62] em seus trabalhos sobre fotomagnetismo e a estrutura das nanopartículas de ferrita de cobalto associou o aumento do número de vacâncias ao tamanho das nanopartículas. Nanopartículas de 17 nm tiveram quantidade maior de vacâncias que nanopartículas de 100 nm. Apesar de sistemas diferentes, nesta dissertação e em inúmeros trabalhos, é evidente a redução do número de defeitos do material com o aumento da temperatura de processamento/sinterização, o que é evidenciado em função do aumento do tamanho médio do cristalito e redução da microdeformação, de maneira que quanto mais cristalino é o material, menor também a quantidade de defeitos (inclusive vacâncias). Note também que, quanto mais cristalino é o material, menor o volume relativo dos contornos de grão, naturalmente ricos em defeitos, sugerindo que uma parte importante dos defeitos existentes nesses materiais esteja nos contornos de grão, cujo volume é reduzido continuamente durante um processo de sinterização.

Singh *et al.* [63] sintetizaram dois conjuntos de nanopartículas de ferrita de cobalto de mesmo tamanho pelo método hidrotérmico e observaram diferentes quantidades de deformação/defeitos associado às nanopartículas. No espectro XPS o pico do nível 1s do oxigênio foi deconvoluído em dois picos centrados em 529,6 e 531,7 eV, sendo que o primeiro pico corresponde ao oxigênio da rede e o segundo pico está relacionado às vacâncias de oxigênio. Os dados mostraram que nanopartículas sintetizadas a uma temperatura de crescimento mais baixa (80 °C) apresentaram densidade de vacâncias de oxigênio mais elevada, em comparação com as nanopartículas preparadas em temperatura mais alta (180 °C). Para as nanopartículas sintetizadas a 80 °C, a contribuição relativa dos defeitos relacionados ao oxigênio da rede foi de 67% enquanto que das vacâncias de oxigênio foi de 33%, sendo que essas contribuições relativas para as nanopartículas sintetizadas a 180 °C são de 78% e 22%, respectivamente.

Ainda no artigo de Singh *et al.* [63], nota-se uma correlação da densidade de íons  $\text{Co}^{2+}$  no sítio [A] tetraédrico com a existência de uma maior microdeformação. Adicionalmente, imagens de TEM detectam a existência de defeitos planares na amostra CFO-80, mas não na CFO-180, de maneira que os dados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) estão de acordo com o menor valor de microdeformação obtido para esta última amostra por XRD, sendo que nanopartículas de ferrita de cobalto com maior densidade de defeitos possuem maior microdeformação [63].

Interessante, nesse aspecto, que a microdeformação nas amostras analisadas por Singh *et al.* [63] diminui com a redução do número de vacâncias de oxigênio e com uma melhor distribuição de cátions, o que ocorre em função das condições de síntese, todavia, esses mesmos defeitos têm sua densidade reduzida após tratamento térmico do material, o que também leva à redução da microdeformação, estabilização da estrutura cristalina [64,65] e consequente migração de cátions  $\text{Co}^{2+}$  dos sítios tetraédricos para os octaédricos [65]. Essa migração ocorre com o aumento do tamanho médio dos cristalitos, uma vez que a ferrita de cobalto possui estrutura espinélio inversa na sua forma ‘bulk’, com os íons  $\text{Co}^{2+}$  ocupando sítios octaédricos da rede cristalina, o que não é necessariamente verdade no caso de materiais nanoestruturados, dependendo das condições de síntese e processamento das amostras, sendo que, em geral, a utilização de espectroscopia Mossbauer é desejável para a análise do grau de inversão do material. Por exemplo, Naik *et al.* [65] determinaram grau de inversão de 0,45 para ferrita de cobalto nanoestruturada estequiométrica, o que deixa esta ferrita parcialmente invertida em particular com momento magnético intrínseco ( $2,5\mu_B$ ) próximo ao de uma ferrita completamente invertida ( $3\mu_B$ ).

Note ainda que, no trabalho de Singh *et al.* [63], uma maior presença de cátions  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraédricos está correlacionada a uma maior concentração de vacâncias no material e, também, com uma maior microdeformação da rede. Assim como qualquer outro defeito, é provável que cátions de cobalto em sítios defeituosos também estejam localizados próximos aos contornos de grão do material [66] que, como discutido anteriormente na seção 3.5, têm seu volume reduzido com a evolução do processo de sinterização (em função da temperatura ou duração do processo).

Sabe-se, também, que vacâncias de oxigênio são criadas elevando-se a temperatura do material [38], o que aumenta sua condutividade. Nesta dissertação, todavia, todas as medidas de XRD foram realizadas em temperatura ambiente, de maneira que apenas a temperatura de processamento/sinterização (e não a temperatura na qual a medida foi

realizada) pode justificar qualquer variação na densidade de defeitos (como vacâncias) a temperatura ambiente.

Se compararmos os resultados obtidos com as pastilhas verdes com aqueles obtidos com as pastilhas sinterizadas, percebe-se claramente um aumento no tamanho médio do cristalito para temperaturas de 1000 °C ou superiores, enquanto que a microdeformação da rede diminuiu cerca de dez vezes, mesmo para temperaturas de processamento ligeiramente menores, de 900 °C. Assim, com a elevação da temperatura, primeiramente se consegue a redução da microdeformação da rede, para depois, em temperaturas ligeiramente superiores, também se obter o aumento do tamanho médio dos cristalitos. Os valores aqui obtidos estão de acordo com outros trabalhos da literatura [67,68,69]. Note, todavia, que densificações importantes condizentes com o processo de sinterização foram obtidas, neste trabalho, apenas para temperaturas de 1200 °C ou superiores.

De uma maneira geral, o aumento do tamanho do cristalito pode ser considerado como uma boa indicação de uma melhor cristalinidade e homogeneidade. O menor valor de microdeformação obtido para as amostras processadas/sinterizadas também indica uma cristalinidade aprimorada [48], mas nesse caso também vinculada a uma redução da densidade de defeitos no material (como vacâncias) e melhora na distribuição de cátions [64,65], o que neste trabalho já ocorre para temperaturas de 900 °C. Já o aumento no tamanho médio do cristalito verificado neste trabalho, ocorre apenas para amostras sinterizadas em temperaturas de 1000 °C ou superiores.

Resultados em certa medida similares, relatando a melhora da cristalinidade do material com o aumento da temperatura de processamento/sinterização, também foram constatados em outros trabalhos [48,50,70], verificando-se que o aquecimento do material a temperaturas acima de 900 °C causa o crescimento dos cristalitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [71], e a respectiva redução da microdeformação da rede [62]. Todavia, nossos resultados sugerem que é possível reduzir a microdeformação sem aumentar significativamente o tamanho médio dos cristalitos, bastando para isso utilizar uma temperatura de sinterização de 900 °C, o que está de acordo com a implementação de processos de sinterização em duas etapas para a obtenção de uma maior densificação, conforme sugerido por alguns autores [45,46], pois evitaria que o *coarsening* ocorra prematuramente no processo de sinterização, permitindo uma densificação mais eficiente.

Na tabela 5.20 pode-se ver melhor a variação do tamanho médio dos cristalitos em relação ao tempo de sinterização, para uma mesma temperatura. Note que há um aumento perceptível do tamanho médio dos cristalitos para pastilhas que foram sinterizadas por mais

tempo (oito horas) em temperaturas de até 1100 °C. Todavia, para temperaturas de 1200 °C não foi identificada uma diferença significativa do tamanho do cristalito em função da duração do processo de sinterização, o que novamente indica uma evolução diferente da microestrutura para um processo de sinterização a 1200 °C.

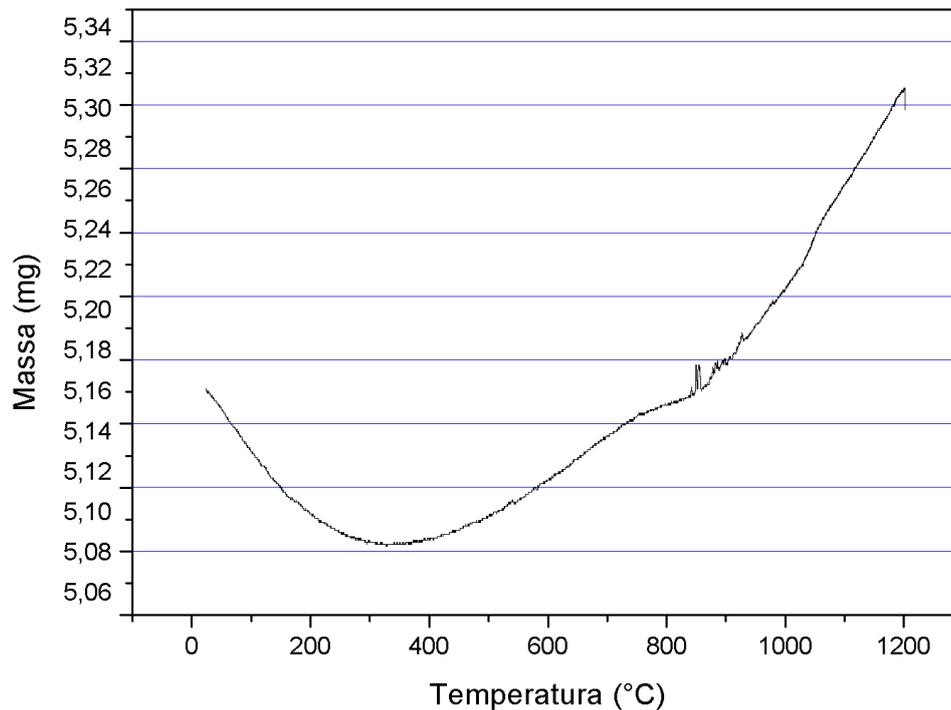
**Tabela 5.20: Dados da temperatura/tempo de sinterização, tamanho médio do cristalito e microdeformação da rede para amostras sinterizadas em várias temperaturas e com diferentes tempos de sinterização.**

<i>Pastilhas Sinterizadas</i>			
<i>Amostra</i>	<i>Temperatura (°C) / tempo</i>	<i>Tamanho médio do cristalito (nm)</i>	<i>Microdeformação (%)</i>
P.S.6.1	1000 / 4h	180(8)	0,03(0)
P.S.8.2	1000 / 8h	224(13)	0,04(0)
P.S.6.3	1100 / 4h	172(9)	0,02(1)
P.S.8.3	1100 / 8h	276(34)	0,04(1)
P.S.6.2	1200 / 4h	202(12)	0,01(1)
P.S.8.4	1200 / 8h	220(14)	0,00(1)

A seguir, temos as figuras que mostram as curvas de TG obtidas para uma amostra na forma de pó. Na figura 5.28 o pó, que foi calcinado a 700°C durante duas horas, com massa inicial de 5,162 mg e massa final de 5,311 mg, obteve um percentual de ganho de massa de aproximadamente 2,88% no processo como um todo. Na figura 5.29 o pó não calcinado obteve um percentual de ganho de massa de aproximadamente 4,85% em todo o processo, tendo em vista a massa inicial 5,128 mg e a massa final de 5,377 mg. Nas duas análises termogravimétricas a temperatura variou de 25 a 1200 °C, e todo o processo de medição durou cerca de quatro horas.

Analisando a figura 5.28 percebe-se uma redução de massa (5,16 - 5,08 mg) até a temperatura de 318 °C. A partir de 370 até 760 °C, formando uma curva suave, o comportamento inverte-se, passando assim a aumentar sua massa (5,08 - 5,14 mg), o que continua de 760 a 1200 °C mas, agora, com uma taxa ligeiramente maior (5,14 - 5,31 mg).

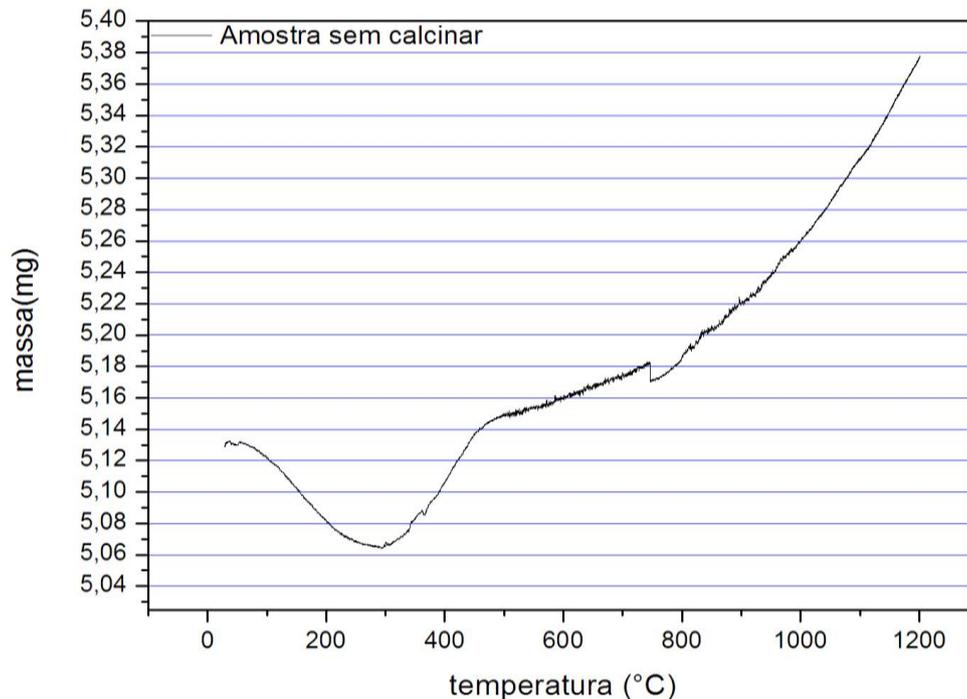
**Figura 5.28:** Gráfico TG para a ferrita de cobalto em pó calcinada a 700°C.



Como podemos observar, na figura 5.29 houve redução de massa (5,12 - 5,06 mg) até a temperatura de 293 °C e, a partir desta temperatura até 460 °C a amostra apresentou uma maior taxa de ganho de massa (5,06 - 5,15 mg), sendo que de 460 a 1200 °C o ganho de massa (5,15 - 5,37 mg) ocorre de forma contínua mas se intensifica ligeiramente com o aumento da temperatura. Da comparação entre as duas curvas, obtidas para amostras de pó calcinado (figura 5.28) e não calcinado (figura 5.29), pode-se perceber a formação de uma espécie de “parábola” na parte inicial da curva, sendo que a diferença principal está na sua abertura. Enquanto na amostra calcinada esta parábola vai de 25 a 760 °C, na amostra não calcinada vai de 25 a 460 °C, apenas. No restante, as duas curvas são bem semelhantes.

Segundo Margabandhu *et al.* [72], geralmente a perda de massa na faixa de 100 °C, está relacionada a dessorção de água pelo material, e a perda de massa até cerca de 370 °C pode ser devido à decomposição das impurezas presentes na amostra. A perda de massa observada para as amostras estudadas neste trabalho, até uma temperatura de aproximadamente 300 °C, é provavelmente uma combinação desses dois aspectos.

**Figura 5.29: Gráfico TG para a ferrita de cobalto em pó não calcinada.**



Na literatura há trabalhos que relatam uma perda de massa importante até cerca de 300 °C e, para mais altas temperaturas, uma perda gradual e contínua até 800 °C, que estaria relacionada à formação da estrutura cristalina das amostras e confirmaria a formação completa da estrutura da fase cristalina e do espinélio nas amostras sintetizadas [72,73]. Todavia, não vemos sinal de um comportamento do tipo neste trabalho. Pelo contrário, acima de 370 °C as amostras analisadas apresentaram ganho de massa de forma contínua até 1200 °C, que pode estar associado a absorção de oxigênio pelo material, o que certamente reduziria o número de vacâncias de oxigênio existentes no material em temperatura ambiente, todavia, não seria de se esperar uma variação de massa tão grande (de 2 a 5 %) somente pela absorção de oxigênio.

Apesar da maioria dos artigos científicos relatando dados de TG em ferrita de cobalto indicarem que há perda de massa com o aumento da temperatura até 800 °C [74,75], sugerindo que a massa do material permaneça estável para mais altas temperaturas, há alguns poucos casos nos quais se registra ganho de massa para algumas amostras [76], relacionando esse comportamento incomum à desidratação e/ou oxidação de fases espúrias visíveis por XRD que não sejam  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , o que não é o caso das amostras analisadas neste trabalho.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foi sintetizado pó nanoestruturado de ferrita de cobalto pelo método reação de combustão. O material foi calcinado, prensado em forma de pastilhas e sinterizado em diferentes temperaturas durante 4 e 8 horas. Buscou-se melhor caracterizar e identificar os diferentes defeitos microestruturais presentes na rede, a fim melhor entender a evolução microestrutural do material em si durante o processo de sinterização e, também, possibilitar a fabricação de material livre de defeitos e homogêneo para ser utilizado como alvos na deposição de filmes finos.

Todo o processo de síntese e prensagem das pastilhas foi bem-sucedido, conforme os dados de difração de raios X, que confirmaram a síntese de ferrita de cobalto, sem a presença de fases espúrias. O percentual de densificação obtido com a sinterização do material foi gradativamente aumentado com o aumento da temperatura de sinterização. Amostras sinterizadas a 1300 °C obtiveram densificação de 42,5%.

A análise dos difratogramas de raios X pelo método de Williamson-Hall mostrou que a diminuição da microdeformação da rede ocorre já para temperaturas de 900 °C enquanto que o aumento no tamanho médio dos cristalitos ocorre apenas para temperaturas de 1000 °C ou superiores. Esses dados sugerem que a utilização de um processo de sinterização em duas etapas, a primeira rápida e em mais alta temperatura (1200 °C) e uma segunda etapa mais demorada e em mais baixa temperatura (900 °C), deve ser o ideal para a obtenção de uma maior densificação, o que está de acordo com outros trabalhos encontrados na literatura [45,46].

Os valores de microdeformação obtidos para todas as amostras, sejam elas de pó, pastilhas verdes, ou sinterizadas nas diferentes temperaturas utilizadas neste trabalho (de 900 °C a 1300 °C), foram todos positivos (microdeformação tênsil). Todavia, após o processamento/sinterização das pastilhas em temperaturas de 900 °C ou superior, a microdeformação foi reduzida por aproximadamente uma ordem de grandeza, indo de 0,35(4) % em pastilhas verdes para 0,02(1) % em pastilhas sinterizadas.

As análises termogravimétricas mostraram que as amostras, tanto calcinadas quanto não calcinadas, inicialmente perdem massa, provavelmente devido à eliminação de água e decomposição do material, todavia, a partir de aproximadamente 300 °C, elas ganham massa

até a temperatura final de 1200 °C, sendo que quanto maior a temperatura mais intensa é a taxa de ganho de massa observada.

Durante o desenvolvimento desta dissertação, foram encontrados trabalhos na literatura que vinculam a existência de um maior número de vacâncias em ferrita de cobalto nanoestruturada com uma maior proporção de cátions  $\text{Co}^{2+}$  nos sítios tetraédricos [63,64,66] e, como consequência, uma maior microdeformação da rede. Efeitos que seriam reduzidos com a sinterização do material, exatamente como observado neste trabalho.

Com o intuito analisar a quantidade relativa de vacâncias de oxigênio presentes na estrutura deste material após a sinterização, pretendia-se realizar medidas de XPS, como por exemplo os estudos desenvolvidos por Singh *et al.* [63], o que, todavia, não foi possível por limitações temporárias no CNPEM (Campinas-SP), mas deverá ser realizado logo que possível. Medidas de espectroscopia Mossbauer com o intuito de verificar e quantificar a presença de átomos de Fe nos sítios tetraédrico e octaédricos [65] deverão ser, também, efetuadas. Esses estudos deverão fornecer uma melhor ideia da distribuição de cátions e presença de vacâncias no material em função da temperatura de sinterização. Como a magnetização em ferrita de cobalto é proporcional à diferença entre os momentos magnéticos dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B], a magnetização é uma consequência da distribuição de cátions no material [57]. Assim sendo, medidas de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) podem ser também úteis para o desenvolvimento futuro do tema, na tentativa de cruzar dados e validar hipóteses.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SINOPOLI, Carla M. **Approaches to archaeological ceramics**. In: Approaches to Archaeological Ceramics. Springer, Boston, MA, 1991. p. 1-7.
- [2] PADILHA, Angelo Fernando. **Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997.
- [3] FRIMAIO, Audrew. **Desenvolvimento de um material cerâmico para utilização em proteção radiológica diagnóstica**. 2014. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. IPEN-USP, São Paulo.
- [4] PEREIRA, Luiz Américo Alves. **Caracterização elétrica e microestrutural em cerâmicas supercondutoras (ybco) texturizadas por fusão**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade Federal Do Rio De Janeiro.
- [5] BRANÍCIO, Paulo S. **Introdução à supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do MGB2: uma abordagem didática**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 23, n. 4, p. 381, 2001.
- [6] BEZERRA, Daniella Cibele et al. 1. **Compósitos de PA 6/ferrita NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Parte 1- Caracterização estrutural e morfológica**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 4, n. 2, 2009.
- [7] CHAE, Kwang Pyo et al. **Magnetic Properties of Ti-Doped Ultrafine CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powder Grown by the Sol Gel Method**. Hyperfine interactions, v. 136, n. 1-2, p. 65-72, 2001.
- [8] GU, Zhijun et al. **Facile synthesis and characterization of cobalt ferrite nanocrystals via a simple reduction– oxidation route**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 112, n. 47, p. 18459-18466, 2008.
- [9] PONCE, Amanda dos Santos. **Desenvolvimento do Nanocompósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>a partir de Precursor de Alta Energia**. 2013. 1 v. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2013.
- [10] SRINIVASAN, Sumithra Y. et al. **Applications of cobalt ferrite nanoparticles in biomedical nanotechnology**. Nanomedicine, v. 13, n. 10, p. 1221-1238, 2018.
- [11] AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. **The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science**. Materials Science and Engineering: C, v. 33, n. 1, p. 1-8, 2013.
- [12] ZHAO, Lijun et al. **Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method**. Journal of Solid State Chemistry, v. 181, n. 2, p. 245-252, 2008.
- [13] ZHOU, Zhongpo et al. **Electronic structure studies of the spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by X-ray photoelectron spectroscopy**. Applied Surface Science, v. 254, n. 21, p. 6972-6975, 2008.
- [14] PEREIRA, Johnny F. **Confecção de alvos de Ferrita de Cobalto**. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2017.

- [15] SCHULLER, D.; BIANCHI, E. C.; AGUIAR, P. R. **Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas.** Cerâmica, v. 54, n. 332, p. 435-442, 2008.
- [16] BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. **Apostila de introdução à difração de raios-x em cristais.** Universidade Federal do Ceará, p. 1-20, 2000.
- [17] HALL, Lawrence; VLACK, Van. **Princípios de ciências dos materiais.** Editora Edgard Blucher, 2000.
- [18] CULLITY, Bernard Dennis. **Elements of X-ray Diffraction.** Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [19] SARMAH, Smritimala; KUMAR, A. **Optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles.** Indian Journal of Physics, v. 84, n. 9, p. 1211-1221, 2010.
- [20] HEINEMANN, K.; POPPA, H. **In-situ TEM evidence of lattice expansion of very small supported palladium particles.** Surface Science, v. 156, p. 265-274, 1985.
- [21] DESHPANDE, Sameer et al. **Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide.** Applied Physics Letters, v. 87, n. 13, p. 133113, 2005.
- [22] CHOI, Hyunkyung et al. **Ce-doped strontium cobalt ferrite perovskites as cathode catalysts for solid oxide fuel cells: Effect of dopant concentration.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 127, p. 336-341, 2012.
- [23] ERICKSON, D. S.; MASON, Thomas O. **Nonstoichiometry, cation distribution, and electrical properties in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at high temperature.** Journal of Solid State Chemistry, v. 59, n. 1, p. 42-53, 1985.
- [24] MURRAY, P. J.; LINNETT, J. W. **Cation distribution in the spinels Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 37, n. 11, p. 1041-1042, 1976.
- [25] BRANKOVIĆ, Goran. **Fenômenos de contorno de grão em cerâmicas a base de SnO<sub>2</sub>.** Universidade Estadual Paulista, Araraquara, Tese de doutorado, 2002.
- [26] GOUVÊA, D. **Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização—um modelo geométrico.** Cerâmica, v. 50, p. 81-88, 2004.
- [27] KHANDEKAR, M. S. et al. **Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method.** Journal of Alloys and compounds, v. 509, n. 5, p. 1861-1865, 2011.
- [28] DE ANDRADE, M. J. et al. **Nanocrystalline pirochromite spinel through solution combustion synthesis.** Materials research bulletin, v. 41, n. 11, p. 2070-2079, 2006.
- [29] MALEKI, Ali; HOSSEINI, Nazanin; TAHERIZADEH, AliReza. **Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the glycine-nitrate process.** Ceramics International, v. 44, n. 7, p. 8576-8581, 2018.
- [30] DE ANDRADE MARTINS, Roberto. **A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Roentgen.** Revista Brasileira de Ensino de Física vol, v. 20, n. 4, p. 373, 1998.

- [31] RESNICK, Robert; EISBERG, Robert. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Editora Campus, p. 29, 1979.
- [32] COLDEBELLA, Eduardo Henrique. **Estudo estrutural e magnético do nanocompósito CoFe<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. Dissertação (Mestrado em Física) - UFMT, 2019.
- [33] QUEIROZ, Alfredo; KUROSAWA, Rodrigo; BARRETO, Rodrigo. **Difração de Raios-X**. Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos. Laboratório Avançado de Física Computacional.
- [34] [Online].Disponível em: <<http://www.geocities.ws/raioxusp/aula2/aula2.html>> [Acesso em 12 07 2019].
- [35] WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. **X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram**. Acta metallurgica, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
- [36] QU, Yuqiu et al. **The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles**. Materials Letters, v. 60, n. 29-30, p. 3548-3552, 2006.
- [37] AI, Lunhong; JIANG, Jing. **Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites**. Current Applied Physics, v. 10, n. 1, p. 284-288, 2010.
- [38] CHAKRABARTY, S.; DUTTA, A.; PAL, M. **Effect of Mn and Ni codoping on ion dynamics of nanocrystalline cobalt ferrite: a structure property correlation study**. Electrochimica Acta, v. 184, p. 70-79, 2015.
- [39] GÓMEZ, Carlos Andrés Palacio; MENESES, César Augusto Barrero; MATUTE, Arnaldo. **Structural parameters and cation distributions in solid state synthesized Ni-Zn ferrites**. Materials Science and Engineering: B, v. 236, p. 48-55, 2018.
- [40] MOTHÉ, Cheila Gonçalves; AZEVEDO, Aline Damico de. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, p. 113-115, 2002.
- [41] CAVALHEIRO, E. T. G. et al. **A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas**. Química Nova, v. 18, n. 3, p. 305-308, 1995.
- [42] BARSOUM, Michel W. **Series in Materials Science and Engineering Fundamentals of Ceramics**. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing Ltd, 2003.
- [43] PURNAMA, Budi et al. **Effect of calcination temperature on structural and magnetic properties in cobalt ferrite nano particles**. Journal of King Saud University-Science, v. 31, n. 4, p. 956-960, 2019.
- [44] OLAJIDE, ODEWALE ISIAKA. **The role of sintering in the production of ceramic materials**. Akanu Ibiam Federal Polytechnic, Unwana. National Conference/Exhibition SIT 2015.
- [45] BARBA, Antonio et al. **Sintering of (Cu<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.50</sub>) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite**. Journal of the American Ceramic Society, v. 87, n. 4, p. 571-577, 2004.

- [46] WANG, X.-H. et al. **Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO<sub>3</sub> and Ni–Cu–Zn Ferrite.** Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 2, p. 438-443, 2006.
- [47] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, VR Pai. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [48] XAVIER, Sheena et al. **Effect of samarium substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite.** Journal of Nanoscience, v. 2013, 2013.
- [49] YADAV, Raghvendra Singh et al. **Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method.** Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, v. 8, n. 4, p. 045002, 2017.
- [50] WAJE, Samaila Bawa et al. **X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering.** Applied Surface Science, v. 256, n. 10, p. 3122-3127, 2010.
- [51] IANOȘ, Robert; BOSCA, Marian; LAZĂU, Radu. **Fine tuning of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> properties prepared by solution combustion synthesis.** Ceramics International, v. 40, n. 7, p. 10223-10229, 2014.
- [52] COSTA, A. C. F. M. et al. **Synthesis, microstructure and magnetic properties of Ni–Zn ferrites.** Journal of magnetism and magnetic materials, v. 256, n. 1-3, p. 174-182, 2003.
- [53] PĘDZICH, Zbigniew et al. **Microstructure and properties of Mg–Zn ferrite as a result of sintering temperature.** Journal of the European Ceramic Society, v. 24, n. 6, p. 1053-1056, 2004.
- [54] RAFFERTY, Aran; Prescott, Tim; Brazbazon, Dermot. **Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic.** Ceramics International, v. 34, n. 1, p. 15-21, 2008.
- [55] YUE, Zhenxing et al. **Synthesis of nanocrystalline ferrites by sol–gel combustion process: the influence of pH value of solution.** Journal of magnetism and magnetic materials, v. 270, n. 1-2, p. 216-223, 2004.
- [56] CHOUDHURY, Biswajit; CHOUDHURY, Amarjyoti. **Ce<sup>3+</sup> and oxygen vacancy mediated tuning of structural and optical properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles.** Materials Chemistry and Physics, v. 131, n. 3, p. 666-671, 2012.
- [57] RANA, Kush et al. **Improved structural and magnetic properties of cobalt nanoferrites: influence of sintering temperature.** Ceramics International, v. 41, n. 3, p. 4492-4497, 2015.
- [58] ZĂLÎTE, Ilmārs et al. **Síntese, caracterização e sinterização de nanopós de ferrita de níquel e cobalto.** Ciência dos Materiais, v. 18, n. 1, p. 3-7, 2012.

- [59] ZHANG, Ru et al. **Dielectric and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by sol-gel auto-combustion method.** Materials Research Bulletin, v. 98, p. 133-138, 2018.
- [60] ABBAS, YM et al. **Caracterização da microestrutura e distribuição de cátions da ferrita de cobalto nanocristalina.** Revista de magnetismo e materiais magnéticos, v. 323, n. 22, p. 2748-2756, 2011.
- [61] JAMIL, M. T. et al. **Effect on structural and optical properties of Zn-substituted cobalt ferrite CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** Journal of Ovonic Research, v. 13, n. 1, p. 45-53, 2017.
- [62] GIRI, A. K. et al. **Photomagnetism and structure in cobalt ferrite nanoparticles.** Applied physics letters, v. 80, n. 13, p. 2341-2343, 2002.
- [63] SINGH, Simrjit; MUNJAL, Sandeep; KHARE, Neeraj. **Strain/defect induced enhanced coercivity in single domain CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 386: 69-73.
- [64] RAMING, T. P. et al. **The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 249, n. 2, p. 346-350, 2002.
- [65] NAIK, S. R.; SALKER, A. V. **Change in the magnetostructural properties of rare earth doped cobalt ferrites relative to the magnetic anisotropy.** Journal of Materials Chemistry, v. 22, n. 6, p. 2740-2750, 2012.
- [66] SHEMER, Gabriel et al. **Tuning a colloidal synthesis to control Co<sup>2+</sup> doping in ferrite nanocrystals.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 39, p. 14334-14338, 2007.
- [67] LIU, B. H.; DING, J. **Strain-induced high coercivity in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders.** Applied physics letters, v. 88, n. 4, p. 042506, 2006.
- [68] MOYET, Richard Perez et al. **Coercivity and superparamagnetic evolution of high energy ball milled (HEBM) bulk CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material.** Materials characterization, v. 61, n. 12, p. 1317-1325, 2010.
- [69] RAFIQUE, Muhammad Yasir et al. **Influence of NaBH<sub>4</sub> on the size, composition, and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by hydrothermal method.** Journal of Nanoparticle Research, v. 14, n. 10, p. 1189, 2012.
- [70] MOHAMED, R. M. et al. **Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 322, n. 14, p. 2058-2064, 2010.
- [71] VARMA, PC Rajath et al. **Magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study.** Journal of Alloys and Compounds, v. 453, n. 1-2, p. 298-303, 2008.
- [72] MARGABANDHU, M. et al. **Experimental investigation on heat transfer rate of Co-Mn ferrofluids in external magnetic field.** Materials Science-Poland, v. 34, n. 2, p. 427-436, 2016.
- [73] ZHAO, Lijun et al. **Magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite doped with rare earth ion.** Materials Letters, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2006.

[74] BENSEBAA, F. et al. **Microwave synthesis and characterization of Co-ferrite nanoparticles.** Journal of colloid and interface science, v. 277, n. 1, p. 104-110, 2004.

[75] SAJJIA, M. et al. **Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization.** Journal of Alloys and Compounds, v. 506, n. 1, p. 400-406, 2010.

[76] ZHAO, Lijun et al. **Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method.** Journal of Solid State Chemistry, v. 181, n. 2, p. 245-252, 2008.