

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ISADORA CONCEIÇÃO GONÇALVES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO DOPADA COM CÉRIO**

**RIO DE JANEIRO
2020**

ISADORA CONCEIÇÃO GONÇALVES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE
COBALTO DOPADA COM CÉRIO

Tese apresentada ao Programa de Pós graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Ronaldo Sergio de Biasi, Ph.D.
André Ben-Hur da S. Figueiredo, D.Sc.
Claudio Luiz de Oliveira, Ph.D.

Rio de Janeiro
2020

©2020

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Gonçalves, Isadora Conceição.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO DOPADA COM CÉRIO / Isadora Conceição Gonçalves. – Rio de Janeiro, 2020.

58 f.

Orientador(es): Ronaldo Sergio de Biasi, André Ben-Hur da S. Figueiredo e Claudio Luiz de Oliveira.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2020.

1. Ferrita. 2. Cobalto. 3. Cério. 4. DRX. 5. AMMM. i. Biasi, Ronaldo Sergio de (orient.) ii. Figueiredo, André Ben-Hur da S. (orient.) iii. Oliveira, Claudio Luiz de (orient.) iv. Título

ISADORA CONCEIÇÃO GONÇALVES
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO
DOPADA COM CÉRIO

Tese apresentada ao Programa de Pós graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Ronaldo Sergio de Biasi, André Ben-Hur da S. Figueiredo e Claudio Luiz de Oliveira.

Aprovada em Rio de Janeiro, 12 de novembro de 2020, pela seguinte banca examinadora:

Prof. **Ronaldo Sergio de Biasi** - Ph.D. do IME

Prof. **André Ben-Hur da S. Figueiredo** - D.Sc. do IME

Prof. **Claudio Luiz de Oliveira** - Ph.D. do IME

Prof. **José Brant de Campos** - D.Sc. da UERJ

Prof. **Pedro Luiz da Cruz Saldanha** - D.Sc. da UFF

Profa. **Simone Izabel Vieira de Santana** - D.Sc. do IME

Prof. **Wagner Anacleto Pinheiro** - D.Sc. do IME - Presidente

Rio de Janeiro
2020

RESUMO

As ferritas, em especial a ferrita de cobalto, são extremamente versáteis em suas funcionalidades devido as suas características únicas que as tornam candidatas ideais para várias aplicações tecnológicas, principalmente as que envolvem absorção de micro-ondas. O objetivo desse trabalho é realizar a síntese de uma ferrita de cobalto dopada com cério, estudar seu potencial de absorção de micro-ondas contrastando com as propriedades da ferrita de cobalto pura, a fim de verificar qual o principal fator responsável pelo aumento da absorção de micro-ondas nesse material. As amostras foram caracterizadas pelo método de difração de Raios X (DRX) e Rietveld, em que foi determinada a quantificação de fase, tamanho de cristalito e possível distribuição catiônica. Com os dados obtidos foi determinada a composição real das amostras e os valores de magnetização de saturação. Também foi realizada a análise de absorção de micro-ondas pelo método de Absorção de micro-ondas modulada magneticamente (AMMM). As amostras de ferrita dopada com cério apresentaram potencial de absorção de micro-ondas maior que a amostra de ferrita de cobalto pura, as amostras com dopagem de cério até um certo nível aumentaram a absorção gradativamente até o ponto em que o cério começa a formar uma grande quantidade de impurezas (CeO_2) que diminuem a absorção. Em geral, a presença de cério na estrutura da ferrita aumenta sua aplicabilidade de absorção, porém impurezas na amostra diminuem esse potencial.

Palavras-chave: Ferrita. Cobalto. Cério. DRX. AMMM.

ABSTRACT

Ferrites, especially cobalt ferrite, are extremely versatile in their functions due their unique characteristics that make them ideal candidates for various technological applications, especially those involving microwave absorption. The objective of this work is to carry out a synthesis of a cerium-doped cobalt ferrite, to study its microwave absorption potential contrasting with the properties of pure cobalt ferrite, in order to verify which is the main factor responsible for the increase in the absorption of microwave material in that. The samples were characterized by the X-ray diffraction (XRD) and Rietveld method, in which phase quantification, crystal size and possible cationic distribution were provided. With the data obtained, a real composition of the samples and the saturation magnetization values were provided. A microwave absorption analysis was also performed using the magnetically modulated microwave absorption method (MAMMA). Cerium-doped ferrite samples showed a higher microwave absorption potential than the pure cobalt ferrite sample, samples doped with cerium increased to a certain level the absorption gradually to the point where the cerium begins to form a large amount of impurities (CeO_2) that decrease the absorption. In general, the presence of cerium in the ferrite structure increases its absorption applicability, but impurities in the sample decrease this potential.

Keywords: Ferrite. Cobalt. Cerium. XRD. MAMMA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Alinhamento dos spins, com e sem campo aplicado, para os diferentes tipos de comportamento magnético (a) Diamagnetismo, (b) Paramagnetismo, (c) Ferromagnetismo, (d) Antiferromagnetismo, (e) Ferrimagnetismo.	15
Figura 2.2 – Exemplo de organização dos íons em uma célula unitária de ferrita (1).	17
Figura 4.1 – Difratoograma da amostra Ce0.	27
Figura 4.2 – Difratoograma da amostra Ce1.	28
Figura 4.3 – Difratoograma da amostra Ce2.	28
Figura 4.4 – Difratoograma da amostra Ce3.	29
Figura 4.5 – Difratoograma da amostra Ce4.	29
Figura 4.6 – Difratoograma da amostra Ce5.	30
Figura 4.7 – Comparação dos difratogramas das amostras (a) Ce0, (b) Ce1, (c) Ce2, (d) Ce3, (e) Ce4, (f) Ce5. Os picos referentes à fase $\text{CoCe}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ estão representados pelo símbolo "•" e os picos referentes a fase CeO_2 estão representados pelo símbolo "*".	30
Figura 4.8 – Comparação dos ajustes dos difratogramas das amostras (a) Ce0, (b) Ce1, (c) Ce2, (d) Ce3, (e) Ce4, (f) Ce5.	31
Figura 4.9 – Variação da fração mássica da ferrita mista com a fração molar nominal de cério. A reta é o resultado de um ajuste por mínimos quadrados (Equação 4.4) aos pontos experimentais.	33
Figura 4.10–Variação do tamanho médio dos cristalitos (d) com a fração molar real de cério na ferrita (f_{Ce}).	34
Figura 4.11–Variação da magnetização de saturação ambiente ($M_S(300)$) da ferrita mista com a fração molar real de cério (f_{Ce}). A reta é resultado de um ajuste por mínimos quadrados (Equação 4.19) aos pontos experimentais.	38
Figura 4.12–Absorção de micro-ondas de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ em função do campo magnético aplicado.	39
Figura 4.13–Absorção de micro-ondas em função da fração molar nominal de cério. A curva sobre posta é um ajuste dos resultados experimentais para a condição $f_n \leq 0,3$ dada pela Equação 4.20.	40
Figura 4.14–Fração mássica de CeO_2 ($f_m^{CeO_2}$) em função da fração nominal de Ce (f_n). A reta é um ajuste por mínimos quadrados dos resultados experimentais.	41
Figura 4.15–Fração molar de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos da ferrita $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ (f_{Fe}^A) em função da fração nominal de Ce (f_n). A reta é um ajuste por mínimos quadrados dos dados experimentais.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese de ferrita de cobalto dopada com cério.	24
Tabela 3.2 – Quantidades dos reagentes utilizados na síntese de ferrita de cobalto dopada com diferentes concentrações de cério.	24
Tabela 3.3 – Composição nominal das amostras.	25
Tabela 4.1 – Tamanhos médios dos cristalitos (d), parâmetros de rede (a), frações mássicas (f_m) da ferrita e do óxido de cério, e valores do GOF obtidos a partir de refinamentos de Rietveld.	32
Tabela 4.2 – Composição real e distribuição catiônica das amostras.	33
Tabela 4.3 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce0.	35
Tabela 4.4 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce1.	35
Tabela 4.5 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce2.	36
Tabela 4.6 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce3.	36
Tabela 4.7 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce4.	37
Tabela 4.8 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce5.	37
Tabela 4.9 – Magnetização de saturação estimada das amostras à temperatura ambiente ($M_S(300)$).	38
Tabela 4.10 – Absorção relativa de micro-ondas das amostras de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ (A) em função da fração de cério (f_{Ce}).	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMMM	Absorção de Micro-ondas Modulada Magneticamente
AMNR	Absorção de Micro-ondas não Ressonante
BSCCO	Óxido de cobre, bismuto, estrôncio e cálcio
CEPEL	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DRX	Difração de Raios X
GOF	Goodness of fit
ICSD	Inorganic Cristal Structure Database
IME	Instituto Militar de Engenharia
MAMMA	Magnetically Modulated Microwave Absorption
MARE	Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética
PVA	Polivinilacetato
RFM	Ressonância Ferromagnética
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
XRD	X-ray Diffraction
YBCO	Óxido de cobre, ítrio e bário

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fator de absorção
2θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda
μ_B	Magnéton de Bohr ($9,27 \times 10^{-24} A.m^2$)
ϕ	Função do perfil de reflexão
a	Parâmetro de rede
A	Absorção relativa de micro-ondas
A	Sítio tetraédrico
B	Sítio tetraédrico
d	Tamanho médio dos cristalitos
f_{Ce}	Fração molar real de cério na ferrita
f_n	Fração molar nominal de cério na ferrita
f_v	Fração volumétrica
F_K	Fator de estrutura
g	fator g do elétron
i	Índice contador
J	Momento angular orbital
k	Índices de Miller da família de planos responsável pelo pico de difração
L_k	Fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade
M_S	Magnetização de saturação
n_B	Número de magnétons de Bohr por íon
P_k	Função da orientação preferencial
r_A	Raio iônico do ânion
r_C	Raio iônico do cátion

s	Fator de escala
S	Número quântico de spin
S_y	Resíduo
u.a.	Unidade arbitrária
w_i	Inverso da intensidade observada no passo i
y_{bi}	Fator de absorção
y_{ci}	Intensidade calculada no passo i
y_i	Intensidade observada no passo i

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	JUSTIFICATIVA	13
1.2	ESCOLHA DO TEMA	13
1.3	OBJETIVOS	13
1.4	ORIGINALIDADE	13
1.5	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	MATERIAIS MAGNÉTICOS	15
2.1.1	TIPOS DE COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	15
2.1.2	FERRITAS	16
2.1.2.1	FERRITA DE COBALTO DOPADA COM CÉRIO	17
2.1.3	APLICAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS	18
2.1.4	MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA	19
2.1.4.1	O MÉTODO SOL-GEL COMBUSTÃO	20
2.1.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	21
2.1.5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	21
2.1.5.1.1	MÉTODO DE RIETVELD	21
2.1.5.2	ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS MODULADA MAGNETICAMENTE	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	SÍNTESE	24
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
3.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	25
3.2.2	ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS MODULADA MAGNETICAMENTE	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	27
4.1.1	REFINAMENTO POR RIETVELD	28
4.2	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO	34
4.3	ABSORÇÃO DE MICRO-ONDAS MODULADA MAGNETICAMENTE	38
4.4	DISCUSSÃO	38
5	CONCLUSÕES	42
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43

REFERÊNCIAS	44
APÊNDICE A – EXEMPLO DE ESTEQUIOMETRIA PARA UMA FERRITA DE COBALTO	48
APÊNDICE B – CÁLCULO DO NÚMERO DE MAGNÉTONS DE BOHR	49
ANEXO A – ICSD109044	50

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

A cada dia que passa são desenvolvidos novos nanomateriais e surgem novas aplicações para os já existentes, seja por inovação ou união de outras tecnologias (2). Um exemplo disso é o emprego de nanomateriais em diferentes áreas como química (3), eletrônica e, principalmente, na aplicação em absorção de micro-ondas, que também tem crescido consideravelmente (4).

No caso do trabalho apresentado aqui, a inovação é proveniente da modificação de um nanomaterial já bastante conhecido, a ferrita de cobalto, com adição do elemento cério, que entra na estrutura da ferrita de cobalto como substituinte de parte dos átomos de ferro.

1.2 Escolha do tema

Visto a vasta gama de aplicações da ferrita de cobalto, entre elas a absorção de micro-ondas, é interessante estudar seu comportamento, quando dopada por cério, na busca de obter mais informações a respeito dessa dopagem. Tendo em vista que, de acordo com alguns autores, ela contribui para o aumento da absorção de micro-ondas (5) (6) (7).

1.3 Objetivos

Levando em consideração os pontos destacados anteriormente, este trabalho trata da ferrita de cobalto dopada com cério. Os objetivos do trabalho são a síntese dessa ferrita, o estudo de seu comportamento do ponto de vista da absorção de micro-ondas utilizando a técnica de absorção de micro-ondas modulada magneticamente (AMMM) e a comparação das propriedades dessa ferrita mista com as propriedades da ferrita de cobalto pura. Isso é feito a fim de verificar que mudanças ocorrem com a dopagem por cério e determinar qual o principal fator responsável pelo aumento da absorção de micro-ondas em relação à absorção de micro-ondas da ferrita de cobalto pura.

1.4 Originalidade

Esta pesquisa é considerada original no sentido de que não foram encontrados na literatura muitos trabalhos que abordassem o estudo das propriedades da ferrita de

cobalto dopada com cério e, em apenas um desses trabalhos foi investigada a absorção de micro-ondas por esse tipo de material (8).

1.5 Organização do trabalho

No capítulo 2 são relatados os conceitos básicos de materiais magnéticos, o método de síntese e os métodos de caracterização das ferritas utilizadas neste trabalho. No capítulo 3 são abordados os materiais e métodos utilizados. No capítulo 4 são discutidos os resultados obtidos. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões. Finalmente, no capítulo 6, são sugeridos futuros estudos relacionados ao tema deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais magnéticos

Magnetismo é um fenômeno em que um material exerce uma força de atração ou repulsão por outro. Essa força é chamada de momento magnético, ou momento de dipolo magnético, que é subdividido em momento magnético de spin, momento magnético orbital e momento magnético nuclear (9). Essas características estão presentes em materiais magnéticos que são subdivididos nos seguintes grupos, citados a seguir, de acordo com seu comportamento, e ilustrados na Figura 2.1.

2.1.1 Tipos de comportamento magnético

O diamagnetismo é uma forma fraca de magnetismo que existe apenas enquanto um campo magnético está sendo aplicado ao material. Ele é induzido por uma perturbação dos orbitais eletrônicos pelo campo magnético aplicado. Este momento magnético induzido é muito pequeno e tem o sentido oposto ao do campo aplicado (10).

O paramagnetismo é outra forma fraca de magnetismo, apresentada por materiais cujos átomos possuem um momento magnético permanente devido ao cancelamento incompleto do spin ou do momento magnético orbital dos elétrons. Na ausência de um campo magnético, os momentos magnéticos se arranjam aleatoriamente e se cancelam.

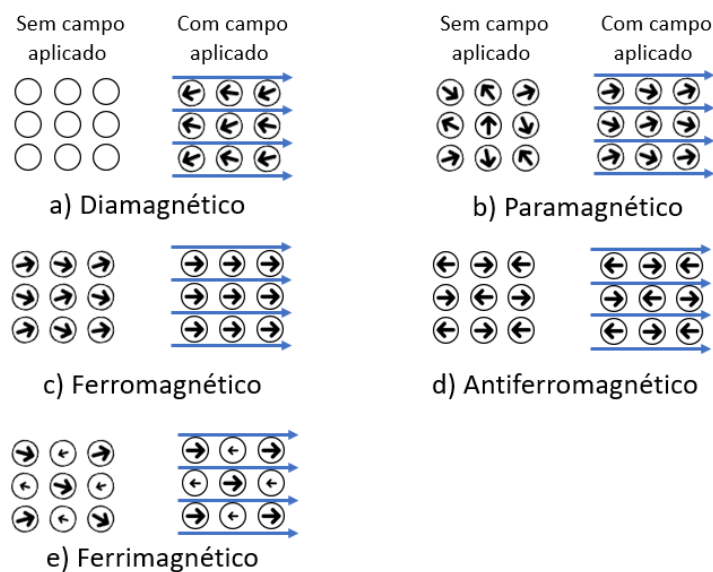


Figura 2.1 – Alinhamento dos spins, com e sem campo aplicado, para os diferentes tipos de comportamento magnético (a) Diamagnetismo, (b) Paramagnetismo, (c) Ferromagnetismo, (d) Antiferromagnetismo, (e) Ferrimagnetismo.

Quando um campo é aplicado, os momentos magnéticos se alinham parcialmente na direção do campo, mas, por causa da agitação térmica, o alinhamento só é grande em temperaturas muito baixas ou quando o material é submetido a campos magnéticos extremamente elevados. Por isso, este momento magnético induzido, que tem o mesmo sentido que o do campo aplicado, é geralmente muito pequeno (11).

Tanto os materiais diamagnéticos como os paramagnéticos são considerados não magnéticos porque só se magnetizam quando são submetidos a um campo magnético externo.

O ferromagnetismo é uma forma de magnetismo apresentada por materiais que apresentam momento magnético grande e permanente, devido a sua organização eletrônica que gera momentos que não se cancelam; ocorre um acoplamento entre átomos que faz com que os spins de átomos vizinhos se alinhem, mesmo na ausência de um campo magnético.

O antiferromagnetismo é uma forma de magnetismo apresentada por materiais nos quais, embora exista um forte acoplamento entre os spins de átomos vizinhos, eles se alinham antiparalelamente e se cancelam. Por esse motivo, os materiais antiferromagnéticos não apresentam magnetismo permanente (10).

O ferrimagnetismo é uma forma de magnetismo apresentada por materiais que apresentam um forte acoplamento entre os spins de duas ou mais sub-redes cristalinas. Como as magnetizações dessas sub-redes não se cancelam totalmente, os materiais ferrimagnéticos apresentam magnetismo permanente (12).

O superparamagnetismo é uma forma de magnetismo apresentada por um conjunto de partículas de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos de dimensões tão reduzidas que a agitação térmica torna aleatória a orientação magnética das partículas. A magnetização de um conjunto de partículas superparamagnéticas é zero na ausência de um campo magnético externo (13).

2.1.2 Ferritas

As ferritas, um exemplo de materiais magnéticos, são cerâmicas compostas de ferro, outros metais e oxigênio. Elas podem ser divididas em dois grupos com diferentes estruturas cristalográficas: as ferritas cúbicas e as ferritas hexagonais. As ferritas cúbicas apresentam a estrutura do espinélio, uma estrutura na qual os átomos de oxigênio se arranjam nas posições de uma rede cúbica de face centrada e os átomos dos metais se alocam nos espaços entre os átomos de oxigênio (14). Quando o íon metálico está cercado por quatro íons de oxigênio, o sítio é chamado de tetraédrico (A), pois se encontra no centro de um tetraedro formado por íons de oxigênio; quando o íon metálico está cercado por seis íons de oxigênio, o sítio é chamado de octaédrico (B), pois se encontra no centro de um octaedro formado por íons de oxigênio, como pode ser observado na Figura 2.2.

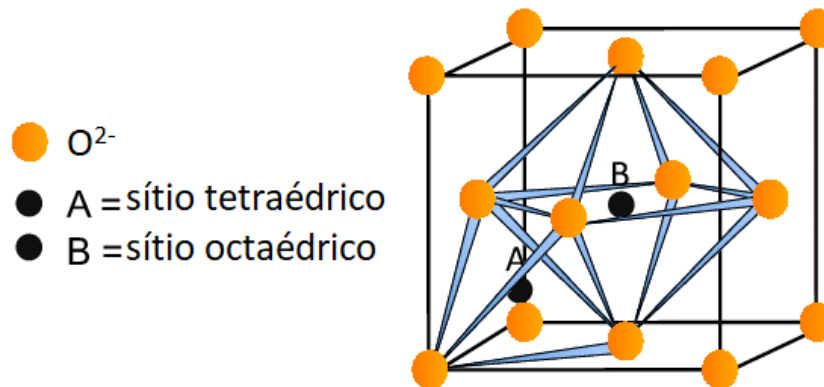


Figura 2.2 – Exemplo de organização dos íons em uma célula unitária de ferrita (1).

Os cátions das ferritas cúbicas podem apresentar três tipos diferentes de configuração: normal, invertida e parcialmente invertida. Na configuração normal, os cátions divalentes ocupam os sítios A e os cátions trivalentes ocupam os sítios B; na configuração invertida, metade dos cátions trivalentes ocupa os sítios A e a outra metade ocupa os sítios B, enquanto os cátions divalentes ocupam os sítios B. Na configuração parcialmente invertida, os cátions divalentes e trivalentes ocupam os sítios A e B em proporções indicadas por um parâmetro conhecido como grau de inversão (15).

Muitas ferritas são ferrimagnéticas devido a estrutura eletrônica de seus átomos e da interação entre os spins eletrônicos dos cátions. Essas interações ocorrem pela troca de spins entre um cátion e o átomo mais próximo, no caso o oxigênio, em que os orbitais eletrônicos interagem com os spins criando direções de alinhamento preferenciais. Os íons dos sítios A e dos sítios B pertencem a sub-redes com acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético. As interações entre as sub-redes da ferrita favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins, causando um comportamento antiferromagnético; porém, como o número de cátions nos sítios A e B é diferente, o comportamento global de uma ferrita é ferrimagnético (16).

2.1.2.1 Ferrita de cobalto dopada com cério

A ferrita de cobalto a cada dia ganha mais destaque devido a características únicas como alta temperatura de Curie, alta anisotropia magnetocristalina, alta coercividade, alta magnetização, alto coeficiente de magnetoestricção e alta estabilidade química, que a tornam uma excelente candidata para várias aplicações tecnológicas (17).

Sabe-se que as propriedades da ferrita de cobalto podem ser modificadas e, possivelmente, melhoradas quando os átomos de ferro são parcialmente substituídos por outros íons trivalentes. Ultimamente têm sido realizados estudos sobre a dopagem das ferritas de cobalto com íons trivalentes da família dos lantanídeos (18).

Estudos prévios sobre a dopagem da ferrita de cobalto com cério apontaram

mudanças nas propriedades físico-químicas do material. Hashhash e Kaiser(19) fabricaram nanopartículas de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07$ e $0,1$) pelo método de sol-gel combustão e observaram que o tamanho médio dos cristalitos variou de 16 a 31 nm e que o tamanho médio das partículas diminuiu com o aumento da concentração de Ce^{3+} . Um estudo realizado posteriormente por Hashhash et al.(20) revelou que a substituição de íons de ferro por íons de cério ocorre apenas nos sítios B e causa uma transferência parcial dos íons divalentes de cobalto dos sítios B para sítios A. Khandekar et al.(21) sintetizaram amostras de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,04$, e $0,08$) e provaram que a dopagem de cério melhorou a eficiência de sensores de gases como acetona, etanol, amônia, entre outros. Jing et al.(8) sintetizaram amostras de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) pelo método de sol-gel, com citrato como combustível, para analisar a influência da dopagem na capacidade do material de absorver micro-ondas. Eles constataram que a absorção de micro-ondas aumentou significativamente na faixa de frequências de 0 a 6 GHz, sendo que a maior absorção foi observada para uma fração molar de cério de $x = 0,3$. Kamran e Rehman(22) sintetizaram amostras de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$), mediram vários parâmetros dessas ferritas e concluíram que a substituição de ferro por cério levou a um aumento de condutividade em altas frequências das amostras com fração nominal de Ce menor ou igual a 0,3, o que atribuíram à diminuição da fração molar de íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos. A redução da condutividade em altas frequências para frações molares de Ce maiores que 0,3 foi atribuída à presença de CeO_2 , que, acima de uma certa fração volumétrica, produz uma redução da condutividade que não é mais compensada pela diminuição da fração molar de íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos.

2.1.3 Aplicações de nanopartículas de ferritas

As nanopartículas magnéticas apresentam aplicações em diferentes áreas como biologia, física e química devido a suas características e propriedades. Uma das principais aplicações é na área da ciência médica na forma de uma ferramenta de diagnóstico ou como alternativa de terapia (23).

Um exemplo de aplicação terapêutica envolvendo esses materiais é o controle de administração de fármacos. Graças à possibilidade de manipulação espacial por meio de campos magnéticos, esses materiais podem carregar drogas a uma determinada região do corpo e proporcionar uma liberação controlada do componente, evitando efeitos colaterais indesejados (24).

As nanopartículas magnéticas apresentam a capacidade de serem aquecidas quando expostas a um campo eletromagnético, o que permite a realização de terapia por hipertermia, que é uma técnica capaz de proporcionar o aumento de temperatura (para 41 °C ou 42 °C) de alguma região do corpo com intuito de eliminar células cancerígenas. Um efeito colateral desse procedimento é o comprometimento das células saudáveis; porém, devido à capacidade

das nanopartículas magnéticas de serem concentradas no local do tumor por um campo magnético constante, este efeito colateral é reduzido (25).

Alguns estudos também apontam a possibilidade do uso de nanopartículas magnéticas na manipulação de membranas celulares para a regulação de algumas funções celulares, como crescimento, proliferação, síntese proteica e manipulação genética, e devido a algumas características, pesquisas também apontam a possibilidade do emprego desses materiais na área de diagnóstico pela técnica de separação magnética, utilizando as propriedades adsorptivas do material e também na forma de agentes de contraste utilizados para obtenção de imagens em exames de ressonância magnética nuclear (26).

As ferritas são frequentemente aplicadas na área da eletrônica como dispositivo de armazenamento de energia e dados, conversão de energia, com destaque para aplicações relacionadas a micro-ondas (27).

As ferritas mais utilizadas nessas aplicações são de as do tipo espinélio, que devido ao seu caráter, na maioria das vezes, ferromagnético e a possibilidade de manipulação de algumas de suas propriedades ao adicionar diferentes elementos em sua estrutura, faz com que ferritas mistas sejam as mais utilizadas nas tecnologias de micro-ondas (28). Uma das principais aplicações dentro desse campo é atenuação ou absorção de micro-ondas, que devido ao alto valor de permeabilidade e resistividade e à presença de dipolos magnéticos e elétricos, as tornam um material indicado para aplicações em sistemas de telecomunicações, telefonia celular, segurança em fornos de micro-ondas e prevenção de interferência de sinal em sistemas de TV (29).

Além das aplicações citadas anteriormente, as ferritas também podem ser utilizadas como selantes e lubrificantes na forma de ferrofluidos, pois essas partículas podem ter sua viscosidade controlada por campos magnéticos (30), e também em tecnologias de separação de substâncias devido à capacidade de realizar adsorção e catálise, o que as torna ótimas candidatas para processos de tratamento de água (31).

2.1.4 Métodos de síntese de nanopartículas de ferrita

A síntese de nanopartículas de ferrita é um dos campos mais relevantes desse assunto, pois é nessa etapa que são controlados ou manipulados importantes aspectos desses nanomateriais, como: qualidade, pureza, formato, tamanho, distribuição de partículas, estabilidade e morfologia (32).

Apesar de ser um campo importante e recentemente terem sido categorizados novos métodos de síntese, ainda não foi encontrado um método universal para a produção das ferritas sendo que cada método possui vantagens e desvantagens. Dentre os métodos mais utilizados estão a coprecipitação, o método de estado sólido, a decomposição hidrotérmica e o método sol-gel combustão (27).

No método de coprecipitação, os sais dos metais desejados (cloretos ou nitratos) são diluídos em água deionizada formando uma solução que é submetida a agitação constante, à qual hidróxido de sódio é adicionado aos poucos até a solução alcançar um pH de 12. Em seguida são adicionadas gotas de ácido oleico, como surfactante, e a parte da solução que precipita é retirada e submetida a uma temperatura de 80 °C sob agitação constante por 1 h. O produto é então resfriado até a temperatura ambiente, e novamente, o precipitado é retirado e lavado com água destilada e etanol para remover alguma impureza remanescente. Por fim, para isolar o líquido supernatante o produto é centrifugado por 15 min a 3000 rpm e o precipitante é secado a 100 °C por 10 h (33). O método de coprecipitação tem várias vantagens, pois é bastante simples e possui um bom controle do tamanho e morfologia das nanopartículas formadas, porém é bastante demorado e geralmente a ferrita resultante possui baixa cristalinidade.

No método do estado sólido, quantidades estequiométricas de óxidos dos metais desejados são misturadas durante 4 h. O pó resultante é calcinado ao ar a 800 °C durante 2 h e triturado em seguida por 2 h. O material resultante é misturado com 2% em peso de aglutinante de polivinilacetato (PVA) e prensado uniaxialmente. A amostra finalmente é pré-aquecida para remover o PVA e sinterizada a 980 °C por 2 h (34).

No método de decomposição hidrotérmica, os metais desejados são dissolvidos em ácido clorídrico, formando uma solução, submetida a agitação constante, à qual é adicionado aos poucos hidróxido de sódio. A solução é transferida para uma autoclave (reator químico) e aquecida por 12 h a 180 °C. Posteriormente o produto é resfriado até a temperatura ambiente e lavado com água deionizada e acetona e secado em um forno a 80 °C por 5 h. Se parâmetros como temperatura, pressão e tempo de reação forem selecionados adequadamente é um método capaz de sintetizar nanopartículas de ferrita em larga escala (35).

2.1.4.1 O método sol-gel combustão

Neste método, geralmente conhecido como método sol-gel de autocombustão, a síntese transita por duas fases, "sol" e "gel", e comumente é realizada na atmosfera do ar sem a proteção de gases inertes.

Sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas num meio líquido em que as interações são governadas pelas forças de van der Waals e as partículas executam movimentos brownianos. Essa solução contém um combustível (uréia, glicina, ácido cítrico, entre outros) e nitratos de íons metálicos solúveis em água. A concentração relativa do combustível em relação aos nitratos pode afetar muito o tamanho das partículas formadas e suas propriedades.

Os nitratos metálicos são dissolvidos em uma certa quantidade de água destilada ou deionizada (por exemplo, 100 ml de água por 10 g de nitratos metálicos), misturados com

uma solução do combustível, e colocados em uma placa quente (a 100 °C) com agitação contínua.

Então ocorrem reações de hidrólise e condensação, e pelo processo de polimerização é construída uma grande molécula polimérica contendo os metais. Essa enorme molécula é composta por várias outras pequenas chamadas de monômeros, capazes de realizar pelo menos duas ou mais ligações, o que resulta na composição de uma molécula de tamanho ilimitado. Quando essa molécula atinge dimensões macroscópicas, a mistura se torna viscosa e é gerada uma substância denominada "gel".

Assim, o gel é um estágio da substância que contém uma estrutura sólida contínua (uma molécula macroscópica gigante), contida em uma fase líquida também contínua. Após a evaporação de todas as moléculas de água da mistura, o gel automaticamente entra no processo de decomposição e ignição em alta temperatura, até que todo o combustível seja consumido, o que é concluído em alguns minutos produzindo cinzas cristalinas denominadas precursoras, e por fim formando uma ferrita ou qualquer outro material cerâmico (36).

2.1.5 Técnicas de caracterização

Como já dito anteriormente, as aplicações das nanopartículas magnéticas são direcionadas de acordo com suas características, como propriedades magnéticas e tamanho de partícula, entre outros. Para entender e descobrir potenciais aplicações é necessário conhecer essas propriedades físico-químicas, o que só é possível utilizando técnicas apropriadas capazes de providenciar informações necessárias sobre esses materiais (37).

2.1.5.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização mais utilizadas, pois é capaz de identificar várias propriedades de uma amostra como composição do material, o tipo de célula unitária, o parâmetro de rede, a pureza da amostra e o tamanho médio dos cristalitos. Essa técnica relaciona características de um feixe de raio X incidente sobre átomos cristalinos, com os feixes difratados em direções, ângulos e intensidades diferentes, pela lei de Bragg, que formam um padrão de difração chamado de difratograma. A partir do difratograma são realizadas as análises das características das amostras como a identificação e quantificação de fases, tamanho dos cristalitos, entre outras (38).

2.1.5.1.1 Método de Rietveld

Este método foi proposto por Hugo Rietveld em 1969, inicialmente para aplicação em padrões de difração de nêutrons e com o tempo se tornou bastante utilizado também para análises de padrões de difratogramas de raios X. O refinamento é realizado com o auxílio de softwares como o TOPAS, um software da área de otimização com grande parte

de sua funcionalidade dada pelo uso da álgebra computacional. Sua arquitetura permite a fácil modificação de parâmetros do programa para adequação ao problema em questão (39).

A técnica leva em consideração vários aspectos do ensaio como instrumentos utilizados, estruturas e condições intrínsecas da amostra. Utiliza o método dos mínimos quadrados para ajustar uma curva teórica¹ ao difratograma experimental resultante da análise, e a diferença entre os valores teóricos e experimentais é dada pelo resíduo (S_y) (40).

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.1)$$

em que, $w_i = \frac{1}{y_i}$, y_i é a intensidade observada no passo i e y_{ci} é a intensidade calculada no passo i , que é dada por:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k \alpha + y_{bi} \quad (2.2)$$

em que, s é o fator de escala; k são os índices de Miller da família de planos responsável pelo pico de difração; L_K são os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade; F_K é o fator de estrutura; ϕ é a função do perfil de reflexão; 2θ é o ângulo de difração; P_k é a função da orientação preferencial; α é o fator de absorção e y_{bi} é a intensidade do ruído de background.

Um valor importante proveniente do refinamento de Rietveld é o goodness of fit (GOF), que relaciona os valores de y_i e y_{ic} ao número de variáveis analisadas e o número de vezes que o ajuste foi realizado. Ele é uma medida de quão satisfatório foi o ajuste e é considerado aceitável quando seu valor está entre 1,0 e 1,7 (41).

2.1.5.2 Absorção de micro-ondas modulada magneticamente

A ressonância magnética é uma técnica que examina as propriedades magnéticas de elétrons e núcleos atômicos e pode ser dividida em três tipos: Ressonância paramagnética eletrônica (RPE), ressonância ferromagnética (RFM) e ressonância magnética nuclear (RMN). Nesta última técnica, a amostra é submetida simultaneamente a um campo magnético constante e a um campo magnético alternado (42).

Uma técnica de análise que utiliza os mesmos equipamentos usados para obter espectros de ressonância magnética é a absorção de micro-ondas não ressonante (AMNR), que começou a ser utilizada em 1987 para detectar a transição entre o estado normal e supercondutor de supercondutores cerâmicos de alta temperatura de transição, como o YBCO e o BSCCO (43).

¹ Proveniente de uma ficha (cif) que contém dados cristalográficos da estrutura cristalina em questão.

Na AMNR, a derivada primeira da absorção de micro-ondas é medida em função da temperatura (nos estudos de supercondutores) ou em função do campo magnético (nos estudos de materiais absorvedores de micro-ondas). Essa última é conhecida como absorção de micro-ondas modulada magneticamente (AMMM), e é a técnica utilizada nesse trabalho para medir absorção de micro-ondas relativamente entre materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese

A técnica empregada para a síntese das ferritas de cobalto dopada com cério ($\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$) foi a de sol-gel combustão. Os reagentes utilizados para a preparação de 1 g de cada ferrita são mostrados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese de ferrita de cobalto dopada com cério.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Massa molecular (g/mol)	Fabricante
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0	291,03	Sigma-Aldrich
Nitrato de ferro	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,0	404,00	Alphatec
Nitrato de cério	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,5	434,23	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	192,12	Sigma-Aldrich
Água deionizada	H_2O	-	18,02	-

Tabela 3.2 – Quantidades dos reagentes utilizados na síntese de ferrita de cobalto dopada com diferentes concentrações de cério.

Estequiometria	Nit. de Cobalto	Nit. de Ferro	Nit. de Cério	Ác. Cítrico	Água
CoFe_2O_4	1,2407 g	3,4444 g	-	0,6142 g	15 mL
$\text{CoFe}_{1,9}\text{Ce}_{0,1}\text{O}_4$	1,1961 g	3,1551 g	0,1703 g	0,5922 g	15 mL
$\text{CoFe}_{1,8}\text{Ce}_{0,2}\text{O}_4$	1,1583 g	2,8926 g	0,3474 g	0,5733 g	15 mL
$\text{CoFe}_{1,7}\text{Ce}_{0,3}\text{O}_4$	1,1205 g	2,6416 g	0,5037 g	0,5547 g	15 mL
$\text{CoFe}_{1,6}\text{Ce}_{0,4}\text{O}_4$	1,0855 g	2,4118 g	0,6470 g	0,5398 g	15 mL
$\text{CoFe}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_4$	1,0506 g	2,1964 g	0,7859 g	0,5202 g	15 mL

A síntese foi realizada no Laboratório de Preparação de Nanomateriais do IME seguindo os seguintes passos:

1. Para síntese de cada amostra, primeiramente, é realizado um cálculo estequiométrico para definir a quantidade de reagentes necessários (apresentados na Tabela 3.2) em cada amostra de acordo com a composição nominal desejada. Um exemplo de cálculo estequiométrico é apresentado no Apêndice A deste trabalho;

2. Os reagentes são pesados em uma balança de precisão (Marca: Bioprecisa, Modelo: FA2104N), depositados em béqueres diferentes e diluídos em água deionizada;

3. As soluções são misturadas para formar uma única solução;

4. O béquer contendo a solução é posicionado em uma placa quente (Marca: Satra, Modelo: HJ-3), na atmosfera do ar, sob agitação constante e mantido a uma temperatura de aproximadamente 60 °C até se formar um gel;

5. A temperatura é aumentada para 80 °C, com a solução ainda em agitação constante, até o gel se tornar transparente;

6. A temperatura é aumentada para 200 °C para ocorrer a evaporação da água;

7. Quando toda a água evapora, o material entra em combustão. A combustão produz um pó, que é macerado em um almofariz;

8. Com o pó macerado é preparada uma pastilha, que é tratada a 1000 °C por 2 h em um forno mufla (Fornoço, potência 5,2 kW) ;

9. A pastilha é resfriada até a temperatura ambiente e macerada em um almofariz.

As amostras foram rotuladas de acordo com a composição nominal, como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Composição nominal das amostras.

Amostra	Composição Nominal
Ce0	CoFe ₂ O ₄
Ce1	CoFe _{1,9} Ce _{0,1} O ₄
Ce2	CoFe _{1,8} Ce _{0,2} O ₄
Ce3	CoFe _{1,7} Ce _{0,3} O ₄
Ce4	CoFe _{1,6} Ce _{0,4} O ₄
Ce5	CoFe _{1,5} Ce _{0,5} O ₄

3.2 Caracterização das amostras

3.2.1 Difração de Raio X

Os difratogramas foram obtidos nos difratômetros X Pert Pro Panalitical da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) e do Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL). Os equipamentos operavam com um alvo de cobre ($\lambda = 0,154$ nm) e os seguintes parâmetros: tensão da fonte de 40 kV, corrente da fonte de 40 mA, ângulo de varredura de 10° a 90°, incremento angular de 0,05° e tempo de contagem de 150 s. A análise dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software TOPAS, utilizando o método de Rietveld, a partir do ajuste da ficha cristalográfica ICSD109044 extraída do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

A partir do exame dos difratogramas foi possível determinar o tamanho de cristalito, a existência e concentração de fases presentes e, mais importante, após sucessivos ajustes dos dados, também foi realizável a definição da distribuição catiônica das amostras.

3.2.2 Absorção de micro-ondas modulada magneticamente

As medidas da derivada da curva de absorção de micro-ondas em função do campo magnético foram realizadas no laboratório de ressonância magnética do IME, em um espectrômetro de ressonância magnética Varian E-12 trabalhando na Banda X (9,5 GHz), com os seguintes parâmetros de operação: frequência de micro-ondas de 9,5 Hz e potência de micro-ondas de 10 mW.

Cada amostra foi medida individualmente, utilizando os mesmos parâmetros de funcionamento e a mesma folha de saída de dados para que fosse possível a análise relativa entre as amostras. Os espectros foram digitalizados através de softwares de conversão de dados para melhor visualização e exame das curvas, que serão apresentadas na Seção 4.3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raio X

Os difratogramas das amostras de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ são apresentados a seguir, da Figura 4.1 à Figura 4.6.

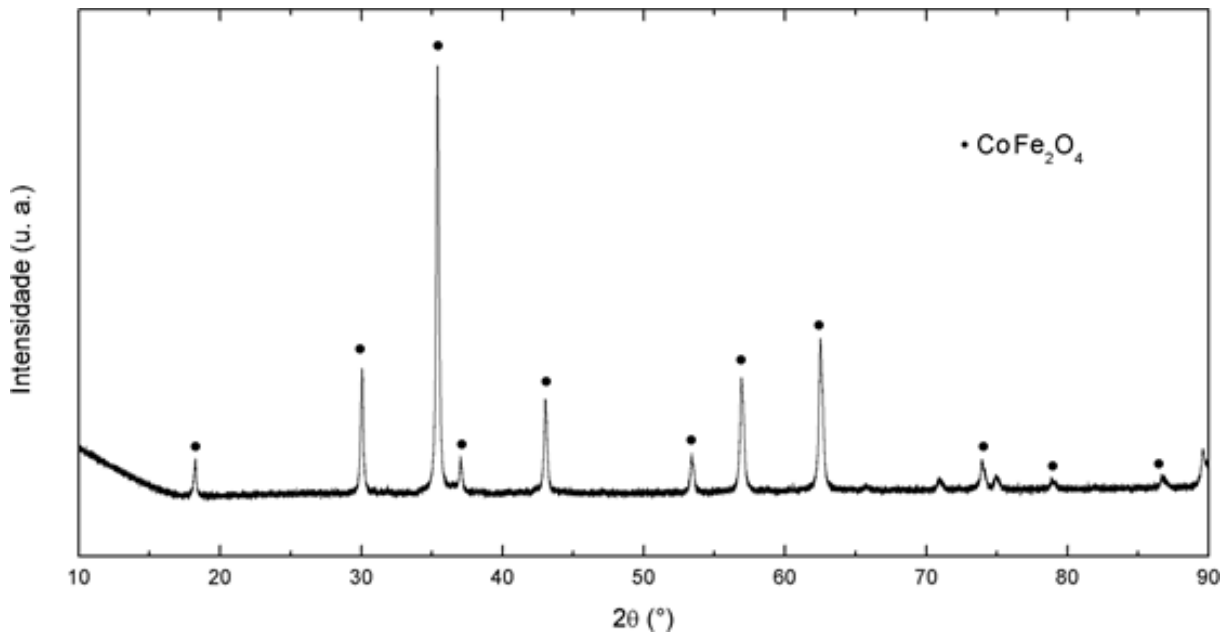


Figura 4.1 – Difratograma da amostra Ce0.

Na Figura 4.7 são apresentados os difratogramas agrupados para melhor comparação visual.

Observando os difratogramas das Figuras 4.1 a 4.6, podemos constatar que todos apresentaram um background irregular, devido, provavelmente, a algum desvio no alinhamento do difratômetro utilizado, o que dificulta a análise e pode gerar resultados com considerável margem de erro.

Em relação às amostras, analisando a Figura 4.7 pode-se concluir que em todas as amostras dopadas com cério, além da fase desejada, uma ferrita mista de cobalto e cério, está presente uma segunda fase, o óxido de cério. Isso significa que nem todos os átomos de cério foram incorporados às ferritas, ou seja, suas composições reais são diferentes das composições nominais. Para determinar a composição real dessas ferritas, é preciso usar a fração mássica de cério no CeO_2 , determinada a partir de refinamentos de Rietveld, como será discutido na Seção 4.1.1, para calcular a fração molar de Ce que foi perdida na síntese da ferrita.

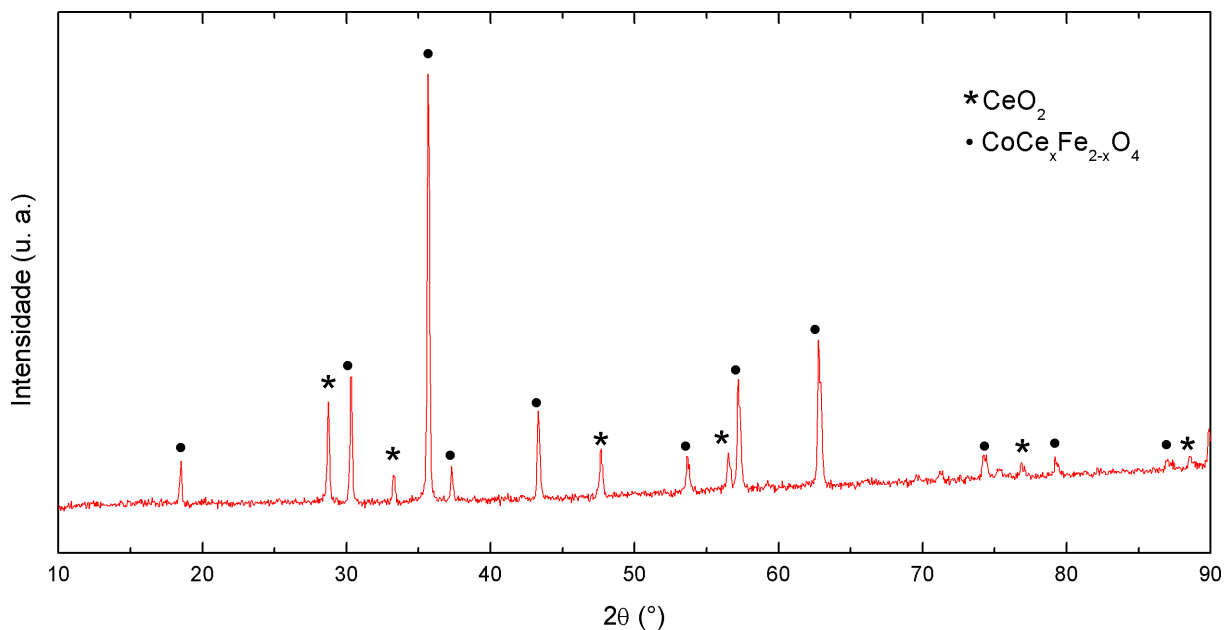


Figura 4.2 – Difratoograma da amostra Ce1.

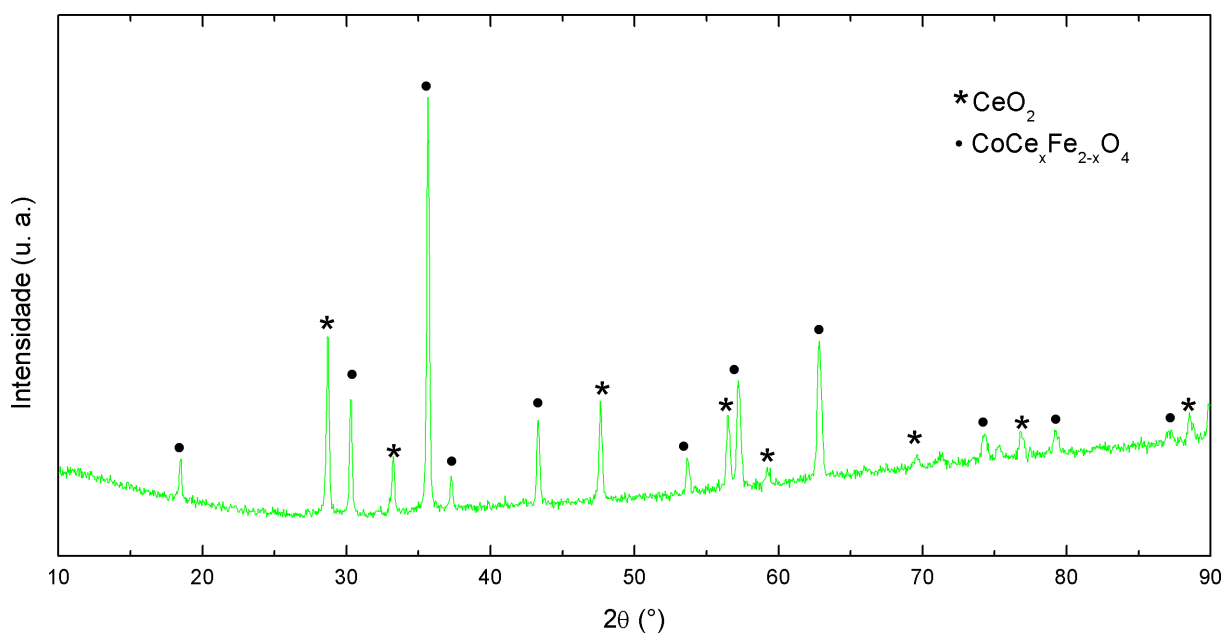


Figura 4.3 – Difratoograma da amostra Ce2.

4.1.1 Refinamento por Rietveld

O método de refinamento de Rietveld foi aplicado aos difratogramas com o auxílio do software TOPAS e o resultado é mostrado na Figuras 4.8, com os difratogramas experimentais na cor azul, os difratogramas ajustados na cor vermelha e as diferenças entre eles é representada por uma linha cinza abaixo das curvas. O ajuste permitiu determinar o tamanho de cristalito das partículas de ferrita, o parâmetros de rede da ferrita e as frações mássicas de ferrita e de óxido de cério em cada amostra.

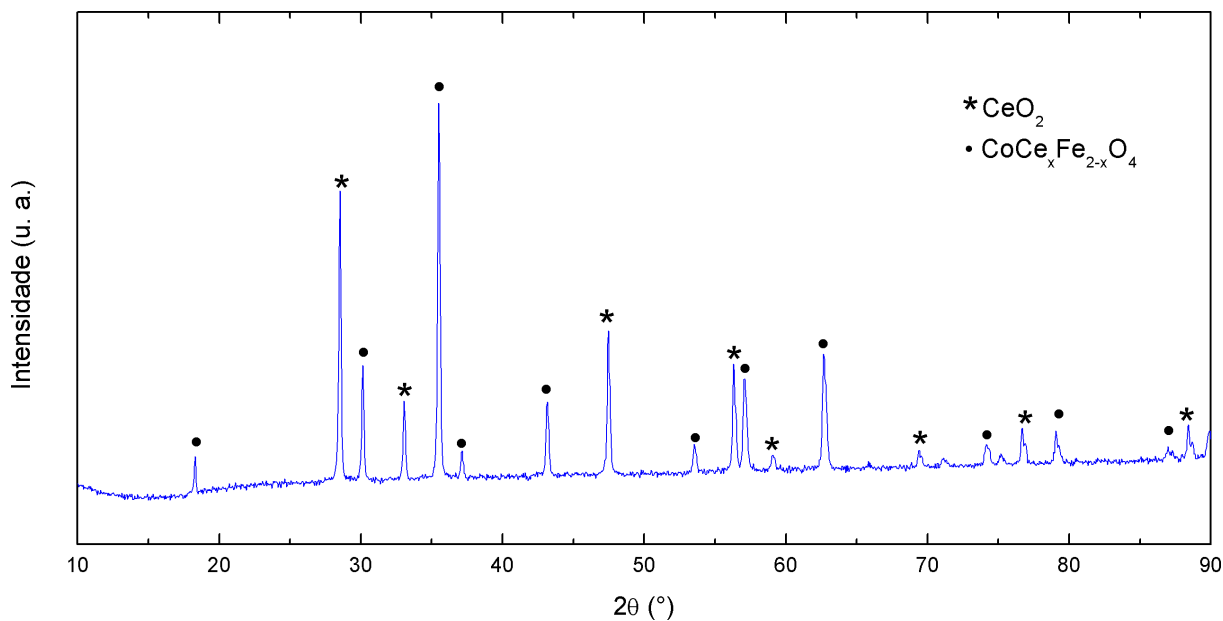


Figura 4.4 – Difratoograma da amostra Ce3.

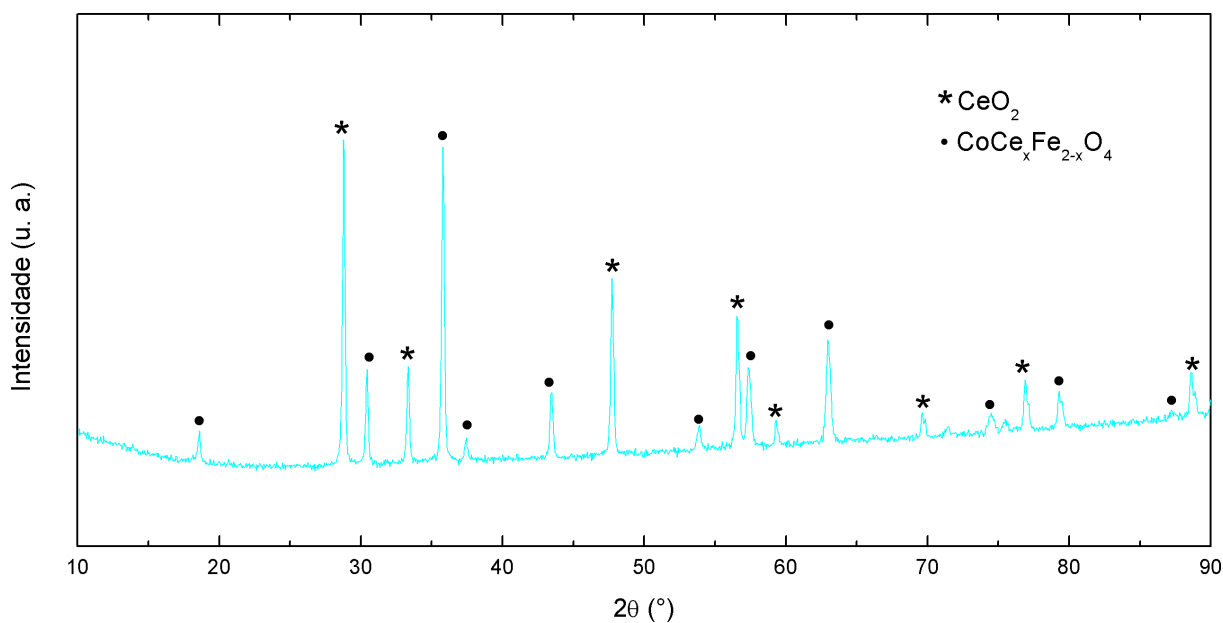


Figura 4.5 – Difratoograma da amostra Ce4.

O difratograma (a) da Figura 4.8 foi ajustado para uma ferrita de cobalto pura, com a ficha ICSD109044 (Anexo A) e a concordância foi boa, com um GOF de 1,2.

Os difratogramas (b) a (f) da Figura 4.8 foram ajustados pelo software TOPAS, com fichas de ferrita de cobalto dopadas com cério criadas a partir da ficha de amostra padrão cif ICSD109044 de ferrita de cobalto pura. Foram realizadas sucessivas modificações empíricas nos dados de distribuição catiônica na ficha cif para estabelecer quais seriam os valores reais de concentração estequiométrica das amostras, porém todos os ajustes experimentados retornaram altos valores de GOF, o que indicava que o ajuste estava longe

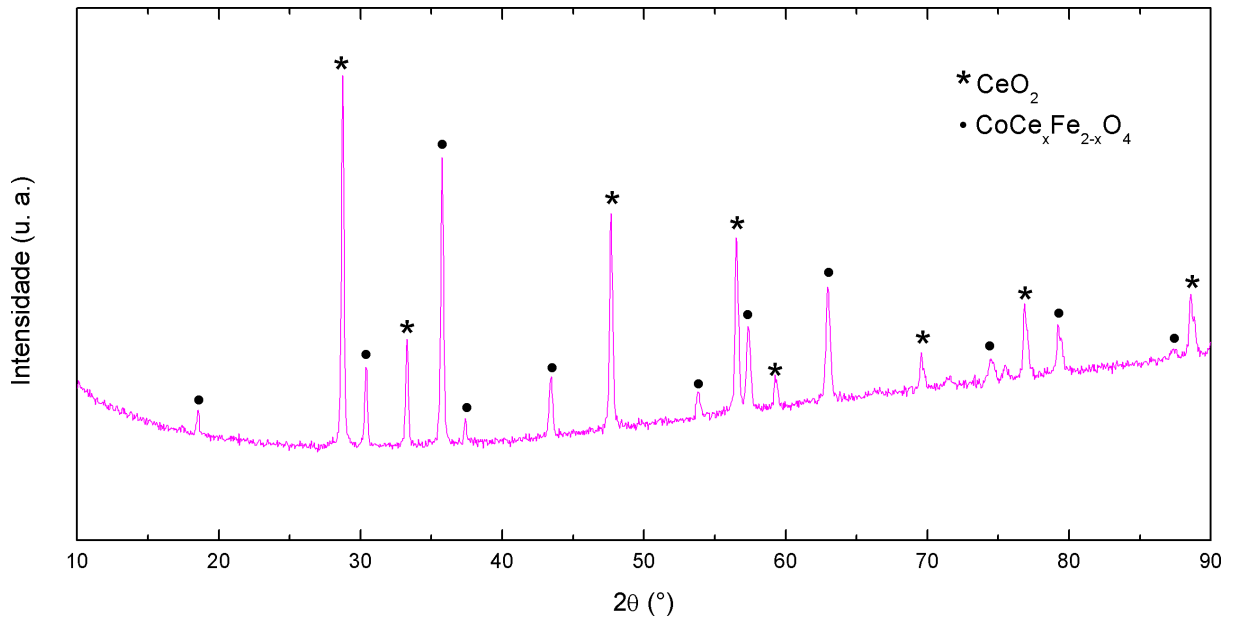


Figura 4.6 – Difratograma da amostra Ce5.

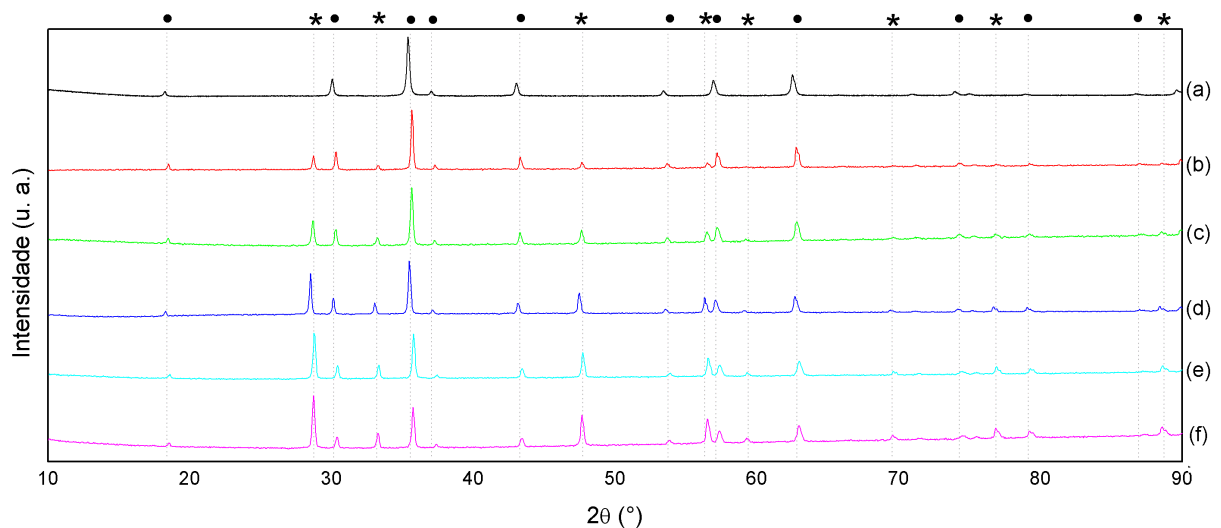


Figura 4.7 – Comparação dos difratogramas das amostras (a) Ce0, (b) Ce1, (c) Ce2, (d) Ce3, (e) Ce4, (f) Ce5. Os picos referentes à fase $\text{CoCe}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ estão representados pelo símbolo "•" e os picos referentes a fase CeO_2 estão representados pelo símbolo "*".

do ideal. Então foram adotados como base para a distribuição catiônica os resultados obtidos por Hashhash et al.(20), até que os valores de saída apresentassem um valor do GOF satisfatório e fossem compatíveis com as concentrações das fases presentes no material. Os valores finais do ajuste são apresentados na Tabela 4.1.

Para converter a fração mássica de CeO_2 em fração molar de Ce, foi usada a seguinte equação:

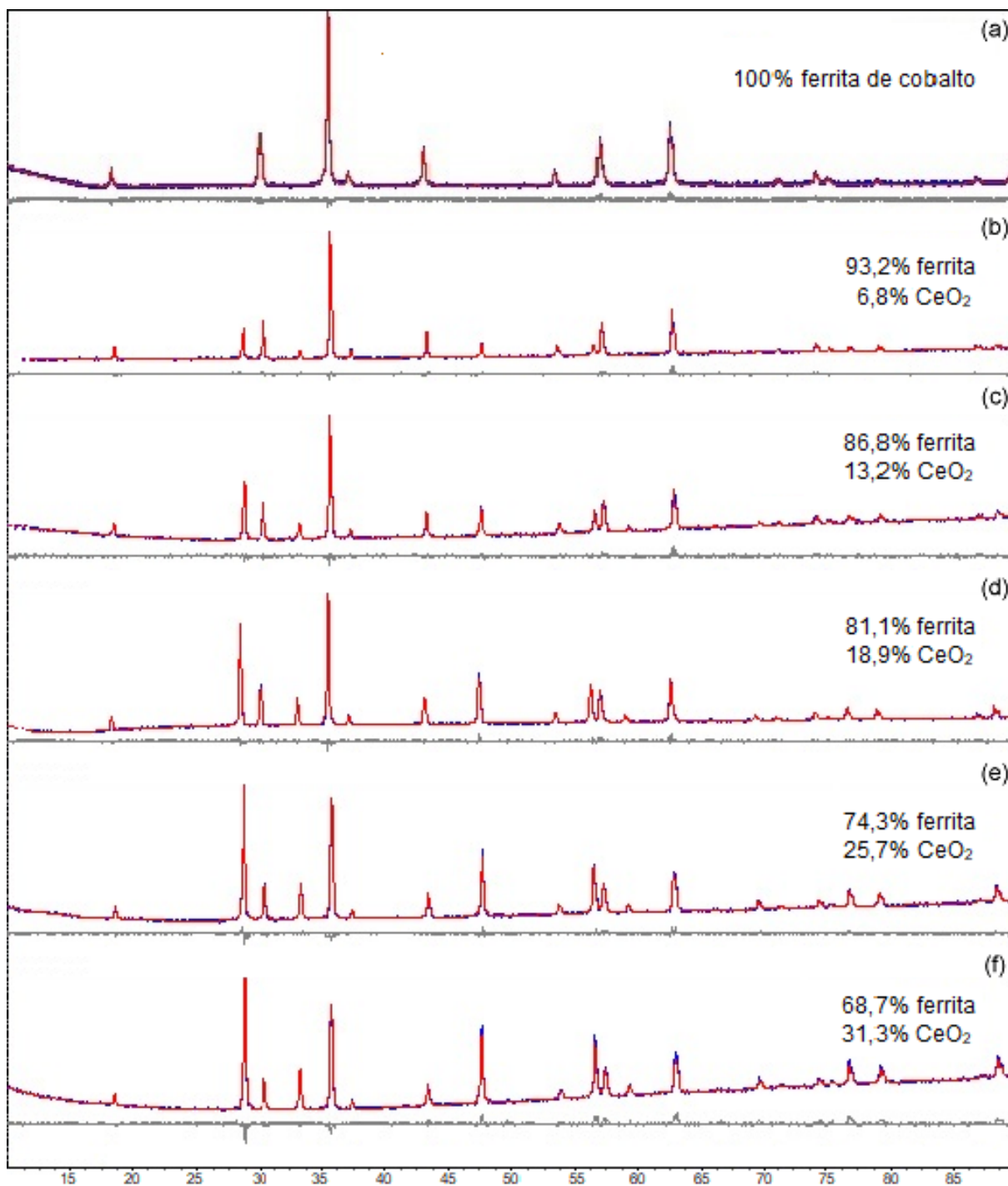


Figura 4.8 – Comparação dos ajustes dos difratogramas das amostras (a) Ce0, (b) Ce1, (c) Ce2, (d) Ce3, (e) Ce4, (f) Ce5.

$$C' = \frac{C_1 A_2}{C_1 A_2 + C_2 A_1} \quad (4.1)$$

Em que C' é a perda molar de Ce na ferrita, C_1 é a fração mássica de CeO_2 , C_2 é a fração mássica de ferrita, A_1 é a massa molar do CeO_2 e A_2 é massa molar da ferrita.

As massas atômicas envolvidas são as seguintes:

Tabela 4.1 – Tamanhos médios dos cristalititos (d), parâmetros de rede (a), frações mássicas (f_m) da ferrita e do óxido de cério, e valores do GOF obtidos a partir de refinamentos de Rietveld.

Amostra	d (nm)	a (nm)	f_m (%)		GOF
			CoFe _{2-x} Ce _x O ₄	CeO ₂	
Ce0	61	0,839	100,0	-	1,2
Ce1	121	0,839	93,2	6,8	1,2
Ce2	79	0,838	86,8	13,2	1,3
Ce3	87	0,837	81,1	18,9	1,7
Ce4	72	0,837	74,3	25,7	1,6
Ce5	68	0,836	68,7	31,3	1,8

$$\text{Co} = 58,933 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ce} = 140,120 \text{ g/mol}$$

$$\text{Fe} = 55,845 \text{ g/mol}$$

$$\text{O} = 15,999 \text{ g/mol}$$

Assim, por exemplo, a massa molar da amostra Ce2 (CoFe_{1,8}Ce_{0,2}O₄) é:

$1 \times 58,933 + 0,2 \times 140,120 + 1,8 \times 55,845 + 4 \times 15,999 = 251,474 \text{ g/mol}$, a massa molar do CeO₂ é $140,12 + 2 \times 15,999 = 172,118 \text{ g/mol}$ e, portanto, para a amostra Ce1, a fração molar de CeO₂ (ou de átomos de Ce) é dada por:

$$C'_{Ce2} = \frac{C_1 \times 251,474}{C_1 \times 251,474 + (1 - C_1) \times 172,118} = \frac{C_1 \times 251,474}{172,118 + C_1 \times 79,356} \quad (4.2)$$

De acordo com os resultados de DRX, C_1 , a fração mássica de CeO₂, é igual a 13,2%, logo:

$$C'_{Ce2} = \frac{0,132 \times 251,474}{172,118 + 0,132 \times 79,356} = 0,18179 \quad (4.3)$$

Assim, a concentração real de Ce na ferrita é $0,2 \times (1 - 0,18) = 0,16$.

Os resultados obtidos fazendo cálculos semelhantes para todas as amostras aparecem na Tabela 4.2. A distribuição catiônica foi determinada supondo que a concentração de íons de ferro nos sítios octaédricos atinge um valor de saturação de 1,20 para uma concentração de cério de 0,2 (20) e que os íons de Ce ocupam exclusivamente os sítios octaédricos, já que não existe espaço suficiente para eles nos sítios tetraédricos (19). Devido a razão entre os raios iônicos (r_C/r_A) de cério e oxigênio ser da ordem de 0,73 os cátions de cério só podem ser alocados estavelmente entre, no mínimo, 6 aníons de oxigênio.

A Figura 4.9 mostra a variação da fração mássica de ferrita com a concentração nominal de cério, que é praticamente linear. A reta mostra o resultado de um ajuste por

Tabela 4.2 – Composição real e distribuição catiônica das amostras.

Amostra	Composição Real	Sítio A		Sítio B		
Ce0	CoFe ₂ O ₄	Co _{0,20} ²⁺	Fe _{0,80} ³⁺	Co _{0,80} ²⁺	Fe _{1,20} ³⁺	Ce ₀ ³⁺
Ce1	CoFe _{1,91} Ce _{0,09} O ₄	Co _{0,29} ²⁺	Fe _{0,71} ³⁺	Co _{0,71} ²⁺	Fe _{1,20} ³⁺	Ce _{0,09} ³⁺
Ce2	CoFe _{1,84} Ce _{0,16} O ₄	Co _{0,36} ²⁺	Fe _{0,64} ³⁺	Co _{0,64} ²⁺	Fe _{1,20} ³⁺	Ce _{0,16} ³⁺
Ce3	CoFe _{1,78} Ce _{0,22} O ₄	Co _{0,42} ²⁺	Fe _{0,58} ³⁺	Co _{0,58} ²⁺	Fe _{1,20} ³⁺	Ce _{0,22} ³⁺
Ce4	CoFe _{1,74} Ce _{0,26} O ₄	Co _{0,46} ²⁺	Fe _{0,54} ³⁺	Co _{0,54} ²⁺	Fe _{1,20} ³⁺	Ce _{0,26} ³⁺
Ce5	CoFe _{1,71} Ce _{0,29} O ₄	Co _{0,49} ²⁺	Fe _{0,51} ³⁺	Co _{0,51} ²⁺	Fe _{1,20} ³⁺	Ce _{0,29} ³⁺

mínimos quadrados, de modo que a variação pode ser descrita com boa aproximação pela seguinte equação:

$$f_m^{ferrita} = 99,65 - 62,54f_n \quad (4.4)$$

Em que, $f_m^{ferrita}$ é a fração mássica de ferrita e f_n é a fração molar nominal de cério.

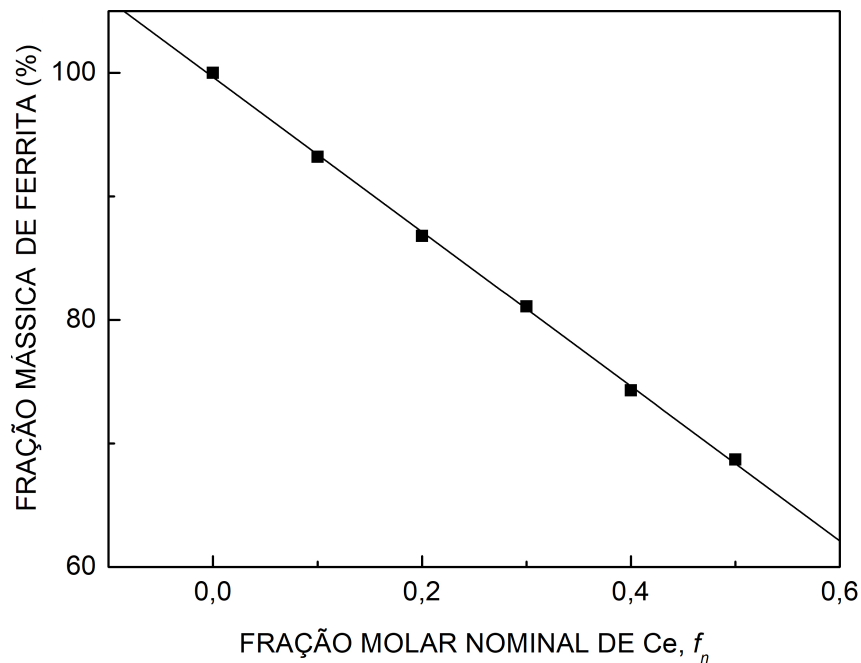


Figura 4.9 – Variação da fração mássica da ferrita mista com a fração molar nominal de cério. A reta é o resultado de um ajuste por mínimos quadrados (Equação 4.4) aos pontos experimentais.

A Figura 4.10 mostra a variação do tamanho médio dos cristalitos (d), determinado por DRX, em função da fração real de cério na ferrita (f_{Ce}). Este resultado mostra que não existe uma correlação entre a fração molar de cério e o tamanho de cristalito.

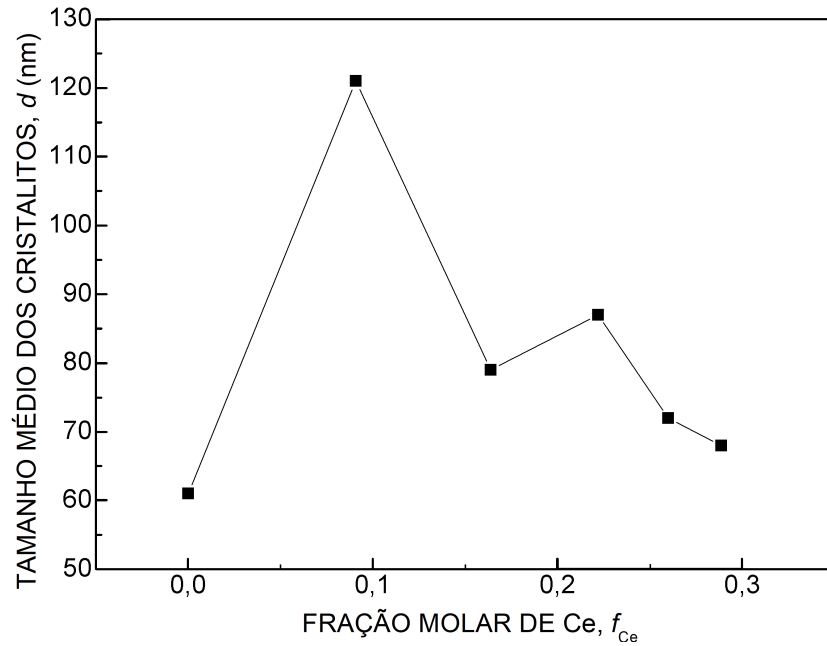


Figura 4.10 – Variação do tamanho médio dos cristalitoss (d) com a fração molar real de cério na ferrita (f_{Ce}).

4.2 Magnetização de saturação

A partir dos dados resultantes da análise de Rietveld é possível estimar a magnetização de saturação a 0 K das amostras utilizando a seguinte equação (12):

$$M_S(0) = \frac{8n_b\mu_b}{a^3} \quad (4.5)$$

Em que, n_B , é o número de magnétons de Bohr por íon, a é o parâmetro de rede e μ_B é o magnéton de Bohr dado por $9,27 \times 10^{-24} A.m^2$. De acordo com as regras de mecânica quântica, o número de magnétons de Bohr para os cátions Co^{2+} , Fe^{3+} e Ce^{2+} é, respectivamente, 3, 5 e 2,14 (veja o Apêndice B).

É possível calcular a magnetização de saturação a 300 K ($M_S(300)$), utilizando a seguinte relação, encontrada por Zhang et al.(44):

$$M_S(300) = 0,83M_S(0) \quad (4.6)$$

Sabe-se que n_B é dado pelo número de elétrons desemparelhados dos íons e sua fração ocupacional. Os cálculos dos números de magnétons de Bohr são apresentados nas Tabelas 4.3 a 4.8.

O número total de magnétons de Bohr é dado pela diferença entre o número de magnétons de Bohr presente nos sítios A e B, pois eles se encontram posicionados antiparalelamente.

Tabela 4.3 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce0.

Amostra Ce0	Sítio A		Sítio B		
	$\text{Co}_{0,20}^{2+}\text{Fe}_{0,80}^{3+}$		$\text{Co}_{0,80}^{2+}\text{Fe}_{1,20}^{3+}\text{Ce}_0^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$3 \times 0,20$	$5 \times 0,80$	$3 \times 0,80$	$5 \times 1,20$	$2,14 \times 0,00$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	4,60		8,40		
Número total de magnétons de Bohr	3,80				

Substituindo as variáveis relacionadas à amostra Ce0 na Equação 4.5, temos:

$$M_S(0) = \frac{8 \times 3,80 \times 9,27 \times 10^{-24}}{(8,39 \times 10^{-10})^3} = 4,77 \times 10^5 \text{ A/m} \quad (4.7)$$

Logo, para descobrir o valor da magnetização de saturação a 300 K, aplicamos o valor encontrado na Equação 4.7 na Equação 4.6 e obtemos:

$$M_S(300) = 0,83 \times 4,77 \times 10^5 = 3,96 \times 10^5 \text{ A/m} \quad (4.8)$$

Tabela 4.4 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce1.

Amostra Ce1	Sítio A		Sítio B		
	$\text{Co}_{0,29}^{2+}\text{Fe}_{0,71}^{3+}$		$\text{Co}_{0,71}^{2+}\text{Fe}_{1,20}^{3+}\text{Ce}_{0,09}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$3 \times 0,29$	$5 \times 0,71$	$3 \times 0,71$	$5 \times 1,20$	$2,14 \times 0,09$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	4,42		8,32		
Número total de magnétons de Bohr	3,90				

Realizando os mesmos procedimentos das Equações 4.7 e 4.8 para a amostra Ce1, temos:

$$M_S(0) = \frac{8 \times 3,90 \times 9,27 \times 10^{-24}}{(8,39 \times 10^{-10})^3} = 4,90 \times 10^5 \text{ A/m} \quad (4.9)$$

$$M_S(300) = 0,83 \times 4,90 \times 10^5 = 4,01 \times 10^5 \text{ A/m} \quad (4.10)$$

Realizando os mesmos procedimentos das Equações 4.7 e 4.8 para a amostra Ce2, temos:

Tabela 4.5 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce2.

Amostra Ce2	Sítio A		Sítio B		
	$\text{Co}_{0,36}^{2+}\text{Fe}_{0,64}^{3+}$		$\text{Co}_{0,64}^{2+}\text{Fe}_{1,20}^{3+}\text{Ce}_{0,16}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$3 \times 0,36$	$5 \times 0,64$	$3 \times 0,64$	$5 \times 1,20$	$2,14 \times 0,16$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	4,42		8,32		
Número total de magnétons de Bohr	3,90				

$$M_S(0) = \frac{8 \times 3,90 \times 9,27 \times 10^{-24}}{(8,39 \times 10^{-10})^3} = 4,90 \times 10^5 A/m \quad (4.11)$$

$$M_S(300) = 0,83 \times 4,90 \times 10^5 = 4,07 \times 10^5 A/m \quad (4.12)$$

Tabela 4.6 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce3.

Amostra Ce3	Sítio A		Sítio B		
	$\text{Co}_{0,42}^{2+}\text{Fe}_{0,58}^{3+}$		$\text{Co}_{0,58}^{2+}\text{Fe}_{1,20}^{3+}\text{Ce}_{0,22}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$3 \times 0,42$	$5 \times 0,58$	$3 \times 0,58$	$5 \times 1,20$	$2,14 \times 0,22$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	4,28		8,26		
Número total de magnétons de Bohr	3,98				

Realizando os mesmos procedimentos das Equações 4.7 e 4.8 para a amostra Ce3, temos:

$$M_S(0) = \frac{8 \times 3,98 \times 9,27 \times 10^{-24}}{(8,39 \times 10^{-10})^3} = 5,00 \times 10^5 A/m \quad (4.13)$$

$$M_S(300) = 0,83 \times 5,00 \times 10^5 = 4,15 \times 10^5 A/m \quad (4.14)$$

Realizando os mesmos procedimentos das Equações 4.7 e 4.8 para a amostra Ce4, temos:

$$M_S(0) = \frac{8 \times 4,10 \times 9,27 \times 10^{-24}}{(8,39 \times 10^{-10})^3} = 5,14 \times 10^5 A/m \quad (4.15)$$

$$M_S(300) = 0,83 \times 5,14 \times 10^5 = 4,27 \times 10^5 A/m \quad (4.16)$$

Tabela 4.7 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce4.

Amostra Ce4	Sítio A		Sítio B		
	$\text{Co}_{0,46}^{2+}\text{Fe}_{0,54}^{3+}$		$\text{Co}_{0,54}^{2+}\text{Fe}_{1,20}^{3+}\text{Ce}_{0,26}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$3 \times 0,46$	$5 \times 0,54$	$3 \times 0,54$	$5 \times 1,20$	$2,14 \times 0,26$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	4,08		8,18		
Número total de magnétons de Bohr	4,10				

Tabela 4.8 – Cálculo do número de magnétons de Bohr da amostra Ce5.

Amostra Ce5	Sítio A		Sítio B		
	$\text{Co}_{0,49}^{2+}\text{Fe}_{0,51}^{3+}$		$\text{Co}_{0,51}^{2+}\text{Fe}_{1,20}^{3+}\text{Ce}_{0,29}^{3+}$		
Número de magnétons de Bohr para cada íon	$3 \times 0,49$	$5 \times 0,51$	$3 \times 0,51$	$5 \times 1,20$	$2,14 \times 0,29$
Número de magnétons de Bohr em cada sítio	4,02		8,15		
Número total de magnétons de Bohr	4,13				

Realizando os mesmos procedimentos das Equações 4.7 e 4.8 para a amostra Ce5, temos:

$$M_S(0) = \frac{8 \times 4,13 \times 9,27 \times 10^{-24}}{(8,39 \times 10^{-10})^3} = 5,19 \times 10^5 A/m \quad (4.17)$$

$$M_S(300) = 0,83 \times 5,19 \times 10^5 = 4,31 \times 10^5 A/m \quad (4.18)$$

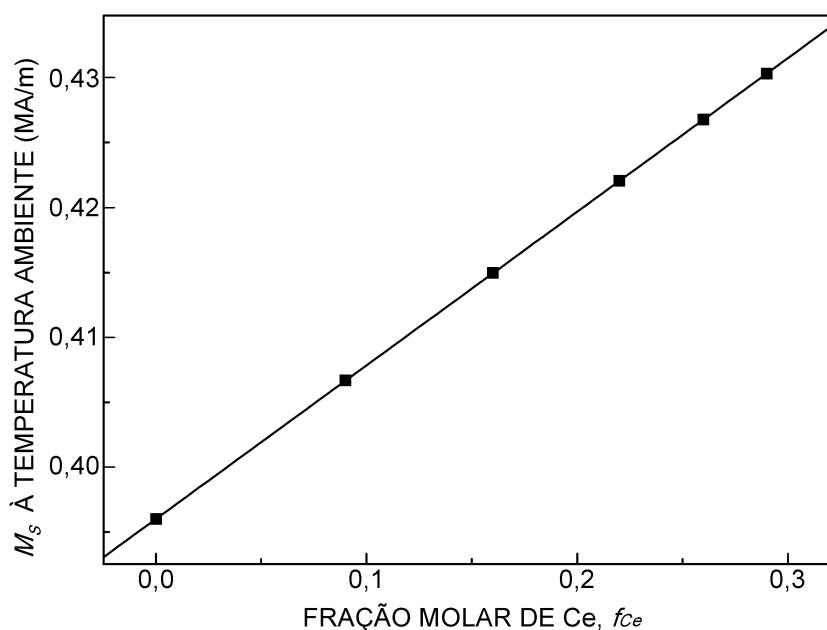
A magnetização de saturação das amostras à temperatura ambiente, estimada a partir da distribuição catiônica, é mostrada na Tabela 4.9, juntamente com a composição real e a fração molar real de cério (f_{Ce}) nas ferritas. A Figura 4.11 mostra a variação da magnetização das amostras à temperatura ambiente ($M_S(300)$) com a fração molar real de Ce (f_{Ce}). A variação é praticamente linear, o que indica que a magnetização é diretamente proporcional à fração molar de cério. A reta mostra o resultado de um ajuste por mínimos quadrados, segundo o qual a variação pode ser descrita com boa aproximação pela seguinte equação:

$$M_S(300) = 0,393 + 0,119f_n \quad (4.19)$$

Em que, $M_S(300)$ é a magnetização de saturação à temperatura ambiente da ferrita mista e f_n é a fração nominal de cério.

Tabela 4.9 – Magnetização de saturação estimada das amostras à temperatura ambiente ($M_S(300)$.)

Amostra	n_B	$M_S(0)$ (MA/m)	$M_S(300)$ (MA/m)
Ce0	3,80	0,477	0,396
Ce1	3,90	0,490	0,401
Ce2	3,98	0,500	0,415
Ce3	4,05	0,509	0,422
Ce4	4,09	0,514	0,427
Ce5	4,13	0,519	0,431

Figura 4.11 – Variação da magnetização de saturação ambiente ($M_S(300)$) da ferrita mista com a fração molar real de cério (f_{Ce}). A reta é resultado de um ajuste por mínimos quadrados (Equação 4.19) aos pontos experimentais.

4.3 Absorção de micro-ondas modulada magneticamente

A Figura 4.12 mostra a absorção não ressonante de micro-ondas conhecida como Absorção de Micro-ondas Modulada Magneticamente (AMMM) de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ à temperatura ambiente, obtida em um espectrômetro de ressonância magnética Varian E-12.

A intensidade relativa da absorção de micro-ondas (A) em função da concentração de cério (f_{Ce}) é mostrada na Tabela 4.10 e na Figura 4.13.

4.4 Discussão

Os resultados de absorção de micro-ondas mostram que a absorção é máxima para uma concentração de cério entre 0,16 (amostra Ce2) e 0,22 (amostra Ce3), como pode

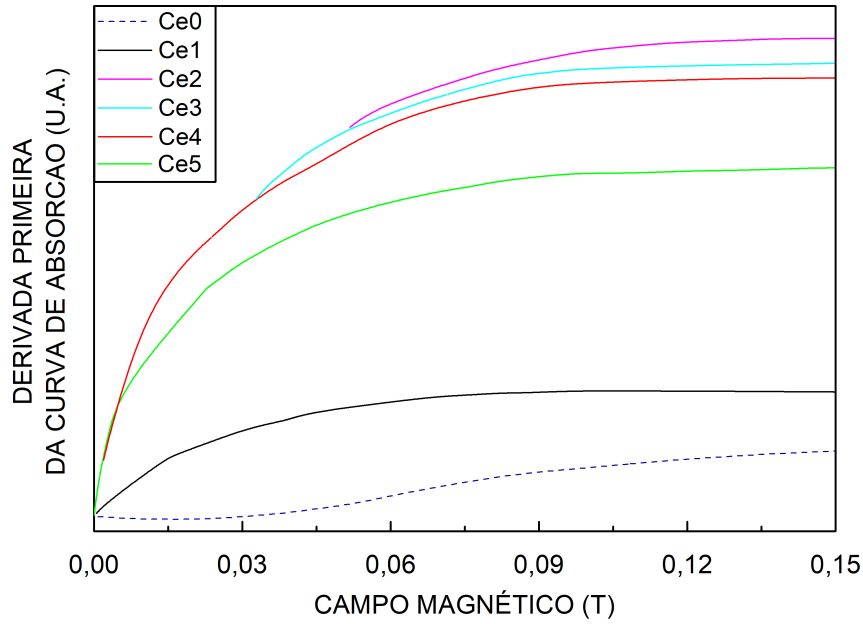


Figura 4.12 – Absorção de micro-ondas de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ em função do campo magnético aplicado.

Tabela 4.10 – Absorção relativa de micro-ondas das amostras de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ (A) em função da fração de cério (f_{Ce}).

Amostra	f_{Ce}	A
Ce0	0	0,16
Ce1	0,09	0,28
Ce2	0,16	1,00
Ce3	0,22	0,95
Ce4	0,26	0,92
Ce5	0,29	0,74

ser observado na curva de tendência apresentada na Figura 4.13 e está razoavelmente próximo dos resultados obtidos por Jing et al.(8). Quanto à causa do aumento da absorção de micro-ondas da ferrita mista em relação à ferrita pura de cobalto para frações de cério até 0,16 e uma redução da absorção para frações superiores a 0,16 (amostra Ce2), as medidas de tamanho de cristalito (d) e os cálculos de magnetização (M_S) parecem eliminar a possibilidade de que essas duas grandezas sejam responsáveis pela variação observada, já que não existe uma correlação entre o tamanho de cristalito (d) e a concentração de cério (f_{Ce}) (veja a Figura 4.10) e a magnetização de saturação calculada (M_S), além de apresentar uma variação relativamente pequena, da ordem de 10%, aumenta linearmente com a concentração de cério (f_{Ce}) até uma fração de cério de 0,4 (veja a Figura 4.11).

Os dados de condutividade em altas frequências, apresentados por Kamran e Rehman(22), mostram uma variação semelhante à da absorção de micro-ondas. Para analisar matematicamente este fenômeno, foram analisadas separadamente a variação

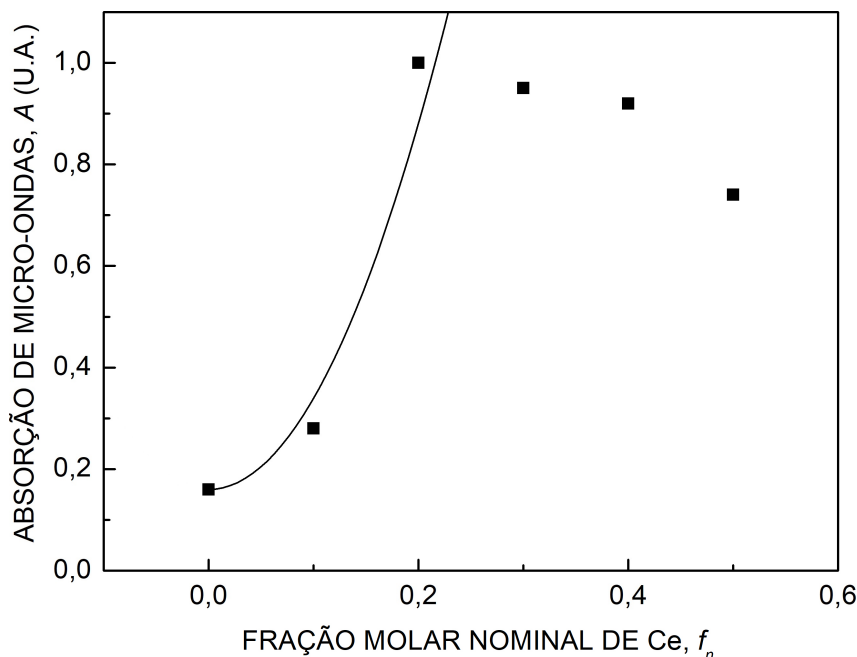


Figura 4.13 – Absorção de micro-ondas em função da fração molar nominal de cério. A curva sobre posta é um ajuste dos resultados experimentais para a condição $f_n \leq 0,3$ dada pela Equação 4.20.

da fração em mássica de CeO_2 ($f_m^{\text{CeO}_2}$) com a fração nominal de Ce (f_n) (Tabela 4.1 e Figura 4.14) e a variação da fração molar de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (f_{Fe}^A) com a fração nominal de Ce (f_n) (Tabela 4.2 e Figura 4.15). Nos dois casos, a variação é aproximadamente linear com a fração nominal de Ce (f_n), mas a variação da absorção de micro-ondas (A) com a fração de Ce (f_n) não é linear (Figura 4.13). Entretanto, é possível dividir a curva de absorção em duas regiões. Para uma fração de cério nominal até 0,3 ($f_n \leq 0,3$), a absorção é dominada pela redução da fração molar de Fe^{3+} , e consequentemente o acréscimo de Co^{2+} , em sítios tetraédricos (f_{Fe}^A), assim, aumentado a anisotropia do material, uma das principais características responsáveis pela capacidade de absorção de micro-ondas de uma ferrita (45). A relação da variação da capacidade de absorção (A) em relação a concentração de Fe^{3+} no sítio A pode ser descrita pela seguinte função normalizada de segundo grau:

$$A = 0,16 + 18f_n \quad (4.20)$$

Para uma fração nominal de cério maior que 0,3 ($f_n > 0,3$), a absorção é reduzida em virtude do aumento da fração mássica de CeO_2 ($f_m^{\text{CeO}_2}$) e a absorção tende a diminuir.

Os resultados mostram, portanto, que a fração nominal de Ce (f_n) para que a absorção de micro-ondas (A) seja máxima é da ordem de 0,2 a 0,3 e que, para frações nominais de Ce até 0,3, a absorção de micro-ondas nas amostras investigadas pode ser descrita por uma função razoavelmente simples, o que pode ser útil para futuras pesquisas.

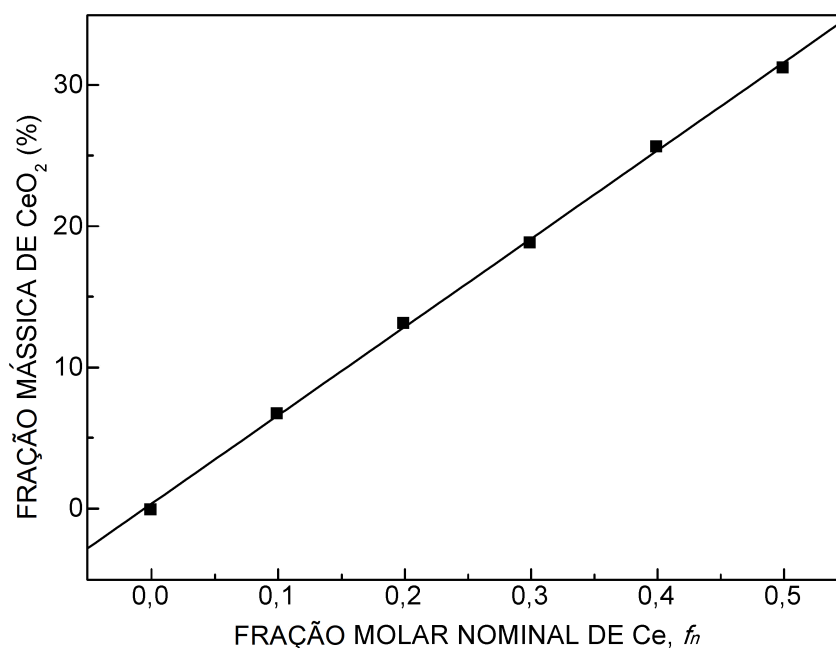


Figura 4.14 – Fração mássica de CeO_2 ($f_m^{CeO_2}$) em função da fração nominal de Ce (f_n). A reta é um ajuste por mínimos quadrados dos resultados experimentais.

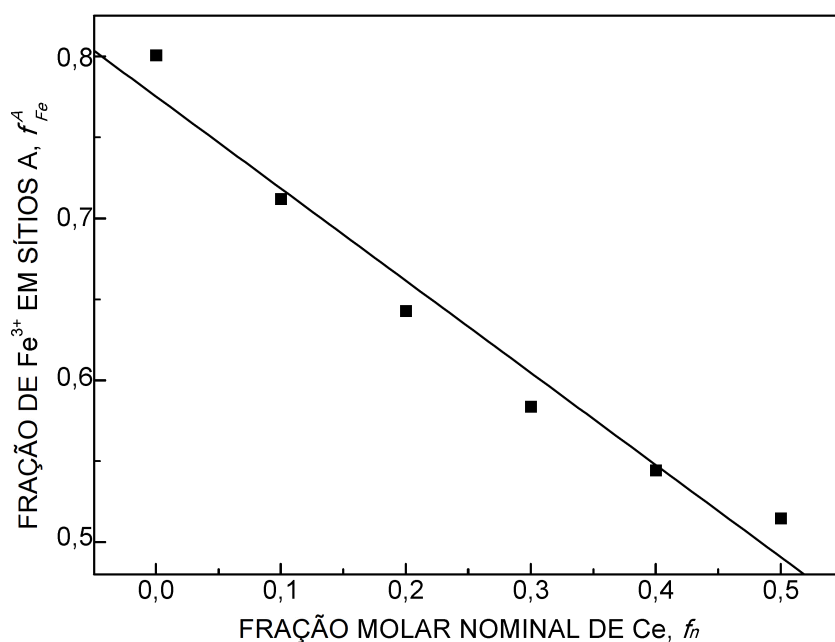


Figura 4.15 – Fração molar de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos da ferrita $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$ (f_{Fe}^A) em função da fração nominal de Ce (f_n). A reta é um ajuste por mínimos quadrados dos dados experimentais.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado o comportamento magnético de uma ferrita de cobalto dopada com cério em diferentes concentrações e foi determinada a causa do aumento da absorção de micro-ondas nesse material em relação à absorção de micro-ondas em uma ferrita de cobalto pura.

Os resultados mostraram que nem todos os átomos de cério foram incorporados à estrutura da ferrita das amostras dopadas, fazendo com que fosse produzida uma certa quantidade de CeO_2 , que aumenta linearmente com a fração molar nominal de cério. As amostras dopadas com cério apresentaram um valor de magnetização de saturação maior que da ferrita de cobalto pura, sendo a amostra Ce5 com maior valor.

Quanto à absorção de micro-ondas, todas as amostras de ferrita mista apresentaram absorção maior que a amostra Ce0, ferrita de cobalto pura. A amostra Ce2 foi a que apresentou a maior absorção. Os resultados sugerem que a absorção de micro-ondas aumentou com a concentração de Ce até 0,22, devido à redução da concentração de átomos de Fe^{3+} no sítio tetraédrico e conseqüente aumento de átomos de Co^{2+} no sítio tetraédrico, e diminuiu para concentrações maiores que 0,22 devido à grande fração mássica de CeO_2 . Não foi encontrada uma correlação significativa entre o tamanho de cristalito e a absorção de micro-ondas.

Então, pode-se concluir que o principal motivo pelo aumento da capacidade de absorção das amostras dopadas com cério se dá pelo aumento da anisotropia, que já era de se esperar, proveniente da concentração de Co^{2+} no sítio A.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuação do estudo realizado neste trabalho são apresentadas as seguintes sugestões:

- Sintetizar as amostras utilizando outras rotas e/ou outros combustíveis para obter produtos finais com menor concentração de CeO_2 .
- Caracterizar as amostras por Espectroscopia Mossbauer e Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons para confirmar a distribuição catiônica das ferritas para diferentes frações molares de cério.
- Utilizar outros métodos de caracterização de absorção de micro-ondas, como por exemplo a técnica MARE (Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética), para explorar um intervalo maior de frequências, tendo em vista o uso da ferrita mista de cobalto e cério como material absorvedor de radiação eletromagnética.

REFERÊNCIAS

- 1 KAISER, C. V.; HARDY, W. N.; BREWER, J. H.; SONIER, J. E. Complete nuclear dipolar line shapes for high transverse field μ sr. *Physics Procedia*, v. 30, p. 133–136, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.04.057>>.
- 2 DUMBRAVA, A.; BERGER, D.; MATEI, C.; PRODAN, G.; AONOFRIESEI, F.; RADU, M. D.; MOSCALU, F. New composite nanomaterials with antimicrobial and photocatalytic properties based on silver and zinc oxide. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 29, p. 2072–2082, 2019. 30 April 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10904-019-01166-4>>.
- 3 TEOU, Y. H.; MOHAMMAD, A. W. New generation nanomaterials for water desalination: A review. *Desalination*, v. 451, p. 2–17, 2017. 1 February 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.041>>.
- 4 ZHANG, X.-J.; GUO, A.-P.; WANG, G.-S.; YIN, P.-G. Recent progress in microwave absorption of nanomaterials: composition modulation, structural design, and their practical applications. *IET Nanodielectrics*, v. 2, p. 2 – 10, 2019. 21/09/2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1049/iet-nde.2018.0014>>.
- 5 YU, Z.; JIANMING, W.; TIANGUO, Z. Effect of doping cerium oxide on microwave absorbing properties of polyaniline/al-alloy foams composite materials. *Advanced Materials Research*, v. 893, p. 295–298, 2014. Disponível em: <10.4028/www.scientific.net/AMR.893.295>.
- 6 YIN, Q.; XING, H.; SHU, R.; JI, X.; TAN, D.; GAN, Y. Enhanced microwave absorption properties of ceo₂ nanoparticles supported on reduced graphene oxide. *NANO*, v. 11, p. 1–10, 2016. Disponível em: <10.1142/S1793292016500582>.
- 7 WANG, Z.; ZHAO, P.; HE, D.; CHENG, Y.; LIAO, L.; LI, S.; LUO, Y.; PENG, Z.; LI, P. Cerium oxide immobilized reduced graphene oxide hybrid with excellent microwave absorbing performance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, p. 14155–14165, 2018. Disponível em: <10.1039/C8CP00160J>.
- 8 JING, H.; GAO, M.; WANG, X.; PEI, W.; JIAO, W. Preparation and properties of ce-doped cobalt ferrite. *Chinese Journal of Materials Research*, v. 6, p. 449 –454, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.11901/1005.3093.2017.611>>.
- 9 COEY, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2009. 614 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>>.
- 10 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2. ed. Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc, 2008. 544 p. Disponível em: <10.1002/9780470386323>.
- 11 JILES, D. C. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. 3. ed. [S.l.]: CRC Press, 2015. 626 p.
- 12 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 9. ed. [S.l.]: LTC, 2016. 912 p.

- 13 JAKUBOVICS, J. P. *Magnetism and Magnetic Materials*. 2. ed. [S.l.]: The Institute of Materials, 1994. 165 p.
- 14 NARANG, S. B.; PUBBY, K. Nickel spinel ferrites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 519, p. 1–114, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>>.
- 15 GOLDMAN, A. *Modern Ferrite Technology*. 2. ed. Springer US, 2006. 438 p. Disponível em: <10.1007/978-0-387-29413-1>.
- 16 HYUN, S. W.; KIM, C. S. Superexchange interactions in inverse spinel lithium ferrites. *Physica Status Solidi (b)*, v. 12, p. 4586–4589, 2007. Disponível em: <10.1002/pssb.200777209>.
- 17 JAUHAR, S.; KAUR, J.; GOYAL, A.; SINGHAL, S. Tuning the properties of cobalt ferrite: a road towards diverse applications. *RSC Advances*, v. 100, p. 1–72, 2016. Disponível em: <10.1039/C6RA21224G>.
- 18 TSVETKOV, M.; MILANOVA, M.; IVANOVA, I.; NEOV, D.; CHERKEZOVA-ZHELEVA, Z.; ZAHARIEVA, J.; ABRASHEV, M. Phase composition and crystal structure determination of cobalt ferrite, modified with ce, nd and dy ions by x-ray and neutron diffraction. *Journal of Molecular Structure*, v. 1179, p. 233–241, 2018. 5 March 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.083>>.
- 19 HASHHASH, A.; KAISER, M. Influence of ce-substitution on structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Electronic Materials*, v. 45, p. 462–472, 2016. 28 October 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11664-015-4125-6>>.
- 20 HASHHASH, A.; BOBRIKOV, I.; YEHIA, M.; KAISER, M.; UYANGA, E. Neutron diffraction and mössbauer spectroscopy studies for ce doped cofe_2o_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 503, 2020. 1 June 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166624>>.
- 21 KHANDEKAR, M.; N.L.TARWAL; I.S.MULLA; S.S.SURYAVANSHI. Nanocrystalline ce doped cofe_2o_4 as an acetone gas sensor. *Ceramics International*, v. 40, p. 447–452, 2014. January 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.021>>.
- 22 KAMRAN, M.; REHMAN, M. A. ur. Enhanced transport properties in ce doped cobalt ferrites nanoparticles for resistive ram applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 822, 2020. 5 May 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153583>>.
- 23 AL-RAWI, N. N.; ANWER, B. A.; AL-RAWI, N. H.; UTHMAN, A. T.; AHMED, I. S. Magnetism in drug delivery: The marvels of iron oxides and substituted ferrites nanoparticles. *Saudi Pharmaceutical Journal*, v. 28, p. 876–887, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jsps.2020.05.003>>.
- 24 MUSHTAQ, M. W.; KANWAL, F.; BATOOL, A.; JAMIL, T.; HAQ, M. Z. ul; IJAZ, B.; HUANG, Q.; ULLAH, Z. Polymer-coated cofe_2o_4 nanoassemblies as biocompatible magnetic nanocarriers for anticancer drug delivery. *Journal of Materials Science*, v. 52, p. 9282–9293, 2017. Disponível em: <10.1007/s10853-017-1141-3>.

- 25 BAE, S.; LEE, S. W.; HIRUKAWA, A.; TAKEMURA, Y.; JO, Y. H.; LEE, S. G. Ac magnetic-field-induced heating and physical properties of ferrite nanoparticles for a hyperthermia agent in medicine. *IEEE*, v. 8, p. 86 – 94, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/TNANO.2008.2007214>>.
- 26 AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, p. 1–8, 2013. 1 January 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.09.003>>.
- 27 KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A.; MAMBA, B. B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering: B*, v. 215, p. 37–55, 2017. January 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>>.
- 28 PARDAVI-HORVATH, M. Microwave applications of soft ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 215–216, p. 171–183, 2000. 2 June 2000. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00106-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00106-2)>.
- 29 ABBAS, S. M.; DIXIT, A. K.; CHATTERJEE, R.; GOEL, T. C. Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite–polymer composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 309, p. 20–24, 2007. Disponível em: <[10.1016/j.jmmm.2006.06.006](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.06.006)>.
- 30 SINGH, R.; THIRUPATHI, G. Manganese-zinc spinel ferrite nanoparticles and ferrofluids. In: _____. *Magnetic Spinel - Synthesis, Properties and Applications*. IntechOpen, 2017. p. 139–160. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/66522>>.
- 31 FLORES, R. G.; ANDERSEN, S. L. F.; MAIA, L. K. K.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. de F. P. M. Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst. *Journal of Environmental Management*, v. 111, p. 53–60, 2012. 30 November 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.017>>.
- 32 SHAIKH, S. F.; UBaidULLAH, M.; MANE, R. S.; AL-ENIZI, A. M. Chapter 4 - types, synthesis methods and applications of ferrites. In: _____. *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*. Elsevier Inc., 2020. p. 51–82. Disponível em: <[10.1016/b978-0-12-819237-5.00004-3](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819237-5.00004-3)>.
- 33 HOUSHIAR, M.; ZEBHI, F.; RAZI, Z. J.; ALIDOUST, A.; ASKARI, Z. Synthesis of cobalt ferrite (cofe₂o₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 371, p. 43–48, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.059>>.
- 34 FRAJER, G.; SALAÜN, M.; DELETTE, G.; CHAZAL, H.; ; ISNARD, O. Study of magnetic properties of nznco ferrite synthesized by pechini method and solid-state reactions. *The American Institute of Physics*, v. 8, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4994035>>.
- 35 THAKUR, P.; CHAHAR, D.; TANEJA, S.; BHALLA, N.; THAKUR, A. A review on mnzn ferrites: Synthesis, characterization and applications. *Ceramics International*, v. 46, p. 15740–15763, 2020. 7 April 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.287>>.

- 36 SHIRSATH, S. E.; WANG, D.; JADHAV, S. S.; MANE, M. L.; LI, S. Ferrites obtained by sol-gel method. In: _____. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer International Publishing, 2018. p. 1–41. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_125-3>.
- 37 EBRAHIMI, M.; BOTELHO, M. G.; DOROZHKIN, S. V. Biphasic calcium phosphates bioceramics (ha/tcp): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. *Materials Science and Engineering C*, v. 71, p. 1293–1312, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.039>>.
- 38 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3. ed. [S.l.]: Pearson, 2001. 649 p.
- 39 COELHO, A. A. Topas and topas-academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in c++. *Journal of Applied Crystallography*, v. 51, p. 1–9, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>>.
- 40 YOUNG, R. A. *The Rietveld method*. 2. ed. New York, NY: Oxford University Press, 1993. 298 p.
- 41 SWATSITANG, E.; PUTJUSO, T. Very low loss tangent, high dielectric and non-ohmic properties of $\text{Ca}_{11.5x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by the sol-gel process. *J Mater Sci: Mater Electron*, v. 28, p. 18966–18976, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7850-1>>.
- 42 ALVAREZ, G.; ZAMORANO, R. Characteristics of the magnetosensitive non-resonant power absorption of microwave by magnetic materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 369, p. 231–234, 2004. Disponível em: <[10.1016/j.jallcom.2003.09.058](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.09.058)>.
- 43 YALÇIN, O. *Ferromagnetic Resonance: Theory and Applications*. [s.n.], 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/56134>>.
- 44 ZHANG, Y.; LIU, Y.; FEI, C.; YANG, Z.; LU, Z.; XIONG, R.; YIN, D.; SHI, J. The temperature dependence of magnetic properties for cobalt ferrite nanoparticles by the hydrothermal method. *Journal of Applied Physics*, v. 108, 25 October 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3499289>>.
- 45 DAFFÉ, N.; CHOUEIKANI, F.; NEVEU, S.; ARRIO, M.-A.; JUHIN, A.; OHRESSER, P.; DUPUIS, V.; SAINCTAVIT, P. Magnetic anisotropies and cationic distribution in CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 460, p. 243 – 252, 2018. Disponível em: <[10.1016/j.jmmm.2018.03.041](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.041)>.

APÊNDICE A – EXEMPLO DE ESTEQUIOMETRIA PARA UMA FERRITA DE COBALTO

O primeiro passo é calcular a massa molecular da ferrita desejada:

Átomo	Número de mols	Massa atômica		
Co	1	58,93	=	58,93
Fe	2	55,84	=	111,68
O	4	15,99	=	63,96
				<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 234,57 g/mol

Logo, 1 g de ferrita contém 4,263 mmols. A quantidade de nitratos a ser utilizada na síntese é dada pela multiplicação de suas massas moleculares pela molaridade referente à quantidade de ferrita desejada, no caso, 1 g.

Nitrato	Número de mols na estequiometria desejada	Massa molecular (g/mol)	Molaridade desejada (mmol)	Massa utilizada (g)
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	291,03	4,263	1,2407
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2	404,00	4,263	3,4444

A quantidade de combustível utilizada é dada pela multiplicação da massa molecular do combustível, a molaridade desejada e a razão entre mols de combustível e mols de ferrita, que foi mantida constante com uma relação combustível-nitratos de 0,75.

Combustível	Razão entre mols de combustível e ferrita	Massa molecular (g/mol)	Molaridade desejada (mmol)	Massa utilizada (g)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0,75	192,12	4,263	0,6142

APÊNDICE B – CÁLCULO DO NÚMERO DE MAGNÉTONS DE BOHR

Para metais de transição, como o ferro e o cobalto, devido ao fenômeno conhecido como cancelamento do momento angular orbital, o número de magnétons de Bohr (n_B) é dado pela seguinte equação (9):

$$n_B = g \times S \tag{B.1}$$

em que g é o fator g do elétron, igual a 2, e S é o número quântico de spin.

Logo, temos:

Cátion	fator g	S	n_B
Fe ³⁺	2	5/2	5
Co ²⁺	2	3/2	3

No caso das terras raras, é necessário levar em conta o momento angular orbital (J). Então o número de magnétons de Bohr é dado por:

$$n_B = g \times J \tag{B.2}$$

em que tanto g como J dependem do spin e do momento angular do elétron.

Cátion	fator g	J	n_B
Ce ³⁺	6/7	5/2	2,14

ANEXO A – ICSD109044

data_109044-ICSD

#©2008 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of

#Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

_database_code_ICSD 109044

_audit_creation_date 2007/04/01

_chemical_name_systematic 'Cobalt Diiron(III) Oxide'

_chemical_formula_structural 'Co Fe2 O4'

_chemical_formula_sum 'Co1 Fe2 O4'

_publ_section_title

;

The cation distribution in Co Fe2 O4

;

loop_

_citation_id

_citation_journal_abbrev

_citation_year

_citation_journal_volume

_citation_page_first

_citation_page_last

_citation_journal_id_ASTM

primary 'Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)' 1968 24 982 983 ACBCAR

_publ_author_name 'Rieck, G.D.;Thijssen, J.J.M.'

_cell_length_a 8.394

_cell_length_b 8.394

_cell_length_c 8.394

_cell_angle_alpha 90.

_cell_angle_beta 90.

__cell_angle_gamma 90.
__cell_volume 591.43
__cell_formula_units_Z 8
__symmetry_space_group_name_H-M 'F d -3 m S'
__symmetry_Int_Tables_number 227
loop_
__symmetry_equiv_pos_site_id
__symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'z+1/4, y+1/4, -x+1/4'
2 'y+1/4, x+1/4, -z+1/4'
3 'x+1/4, z+1/4, -y+1/4'
4 'z+1/4, x+1/4, -y+1/4'
5 'y+1/4, z+1/4, -x+1/4'
6 'x+1/4, y+1/4, -z+1/4'
7 'z+1/4, -y+1/4, x+1/4'
8 'y+1/4, -x+1/4, z+1/4'
9 'x+1/4, -z+1/4, y+1/4'
10 'z+1/4, -x+1/4, y+1/4'
11 'y+1/4, -z+1/4, x+1/4'
12 'x+1/4, -y+1/4, z+1/4'
13 '-z+1/4, y+1/4, x+1/4'
14 '-y+1/4, x+1/4, z+1/4'
15 '-x+1/4, z+1/4, y+1/4'
16 '-z+1/4, x+1/4, y+1/4'
17 '-y+1/4, z+1/4, x+1/4'
18 '-x+1/4, y+1/4, z+1/4'
19 '-z+1/4, -y+1/4, -x+1/4'
20 '-y+1/4, -x+1/4, -z+1/4'
21 '-x+1/4, -z+1/4, -y+1/4'
22 '-z+1/4, -x+1/4, -y+1/4'

- 23 $'-y+1/4, -z+1/4, -x+1/4'$
24 $'-x+1/4, -y+1/4, -z+1/4'$
25 $'-z, -y, x'$
26 $'-y, -x, z'$
27 $'-x, -z, y'$
28 $'-z, -x, y'$
29 $'-y, -z, x'$
30 $'-x, -y, z'$
31 $'-z, y, -x'$
32 $'-y, x, -z'$
33 $'-x, z, -y'$
34 $'-z, x, -y'$
35 $'-y, z, -x'$
36 $'-x, y, -z'$
37 $'z, -y, -x'$
38 $'y, -x, -z'$
39 $'x, -z, -y'$
40 $'z, -x, -y'$
41 $'y, -z, -x'$
42 $'x, -y, -z'$
43 $'z, y, x'$
44 $'y, x, z'$
45 $'x, z, y'$
46 $'z, x, y'$
47 $'y, z, x'$
48 $'x, y, z'$
49 $'z+1/4, y+3/4, -x+3/4'$
50 $'z+3/4, y+1/4, -x+3/4'$
51 $'z+3/4, y+3/4, -x+1/4'$
52 $'y+1/4, x+3/4, -z+3/4'$

- 53 'y+3/4, x+1/4, -z+3/4'
54 'y+3/4, x+3/4, -z+1/4'
55 'x+1/4, z+3/4, -y+3/4'
56 'x+3/4, z+1/4, -y+3/4'
57 'x+3/4, z+3/4, -y+1/4'
58 'z+1/4, x+3/4, -y+3/4'
59 'z+3/4, x+1/4, -y+3/4'
60 'z+3/4, x+3/4, -y+1/4'
61 'y+1/4, z+3/4, -x+3/4'
62 'y+3/4, z+1/4, -x+3/4'
63 'y+3/4, z+3/4, -x+1/4'
64 'x+1/4, y+3/4, -z+3/4'
65 'x+3/4, y+1/4, -z+3/4'
66 'x+3/4, y+3/4, -z+1/4'
67 'z+1/4, -y+3/4, x+3/4'
68 'z+3/4, -y+1/4, x+3/4'
69 'z+3/4, -y+3/4, x+1/4'
70 'y+1/4, -x+3/4, z+3/4'
71 'y+3/4, -x+1/4, z+3/4'
72 'y+3/4, -x+3/4, z+1/4'
73 'x+1/4, -z+3/4, y+3/4'
74 'x+3/4, -z+1/4, y+3/4'
75 'x+3/4, -z+3/4, y+1/4'
76 'z+1/4, -x+3/4, y+3/4'
77 'z+3/4, -x+1/4, y+3/4'
78 'z+3/4, -x+3/4, y+1/4'
79 'y+1/4, -z+3/4, x+3/4'
80 'y+3/4, -z+1/4, x+3/4'
81 'y+3/4, -z+3/4, x+1/4'
82 'x+1/4, -y+3/4, z+3/4'

- 83 'x+3/4, -y+1/4, z+3/4'
84 'x+3/4, -y+3/4, z+1/4'
85 '-z+1/4, y+3/4, x+3/4'
86 '-z+3/4, y+1/4, x+3/4'
87 '-z+3/4, y+3/4, x+1/4'
88 '-y+1/4, x+3/4, z+3/4'
89 '-y+3/4, x+1/4, z+3/4'
90 '-y+3/4, x+3/4, z+1/4'
91 '-x+1/4, z+3/4, y+3/4'
92 '-x+3/4, z+1/4, y+3/4'
93 '-x+3/4, z+3/4, y+1/4'
94 '-z+1/4, x+3/4, y+3/4'
95 '-z+3/4, x+1/4, y+3/4'
96 '-z+3/4, x+3/4, y+1/4'
97 '-y+1/4, z+3/4, x+3/4'
98 '-y+3/4, z+1/4, x+3/4'
99 '-y+3/4, z+3/4, x+1/4'
100 '-x+1/4, y+3/4, z+3/4'
101 '-x+3/4, y+1/4, z+3/4'
102 '-x+3/4, y+3/4, z+1/4'
103 '-z+1/4, -y+3/4, -x+3/4'
104 '-z+3/4, -y+1/4, -x+3/4'
105 '-z+3/4, -y+3/4, -x+1/4'
106 '-y+1/4, -x+3/4, -z+3/4'
107 '-y+3/4, -x+1/4, -z+3/4'
108 '-y+3/4, -x+3/4, -z+1/4'
109 '-x+1/4, -z+3/4, -y+3/4'
110 '-x+3/4, -z+1/4, -y+3/4'
111 '-x+3/4, -z+3/4, -y+1/4'
112 '-z+1/4, -x+3/4, -y+3/4'

- 113 $'-z+3/4, -x+1/4, -y+3/4'$
114 $'-z+3/4, -x+3/4, -y+1/4'$
115 $'-y+1/4, -z+3/4, -x+3/4'$
116 $'-y+3/4, -z+1/4, -x+3/4'$
117 $'-y+3/4, -z+3/4, -x+1/4'$
118 $'-x+1/4, -y+3/4, -z+3/4'$
119 $'-x+3/4, -y+1/4, -z+3/4'$
120 $'-x+3/4, -y+3/4, -z+1/4'$
121 $'-z, -y+1/2, x+1/2'$
122 $'-z+1/2, -y, x+1/2'$
123 $'-z+1/2, -y+1/2, x'$
124 $'-y, -x+1/2, z+1/2'$
125 $'-y+1/2, -x, z+1/2'$
126 $'-y+1/2, -x+1/2, z'$
127 $'-x, -z+1/2, y+1/2'$
128 $'-x+1/2, -z, y+1/2'$
129 $'-x+1/2, -z+1/2, y'$
130 $'-z, -x+1/2, y+1/2'$
131 $'-z+1/2, -x, y+1/2'$
132 $'-z+1/2, -x+1/2, y'$
133 $'-y, -z+1/2, x+1/2'$
134 $'-y+1/2, -z, x+1/2'$
135 $'-y+1/2, -z+1/2, x'$
136 $'-x, -y+1/2, z+1/2'$
137 $'-x+1/2, -y, z+1/2'$
138 $'-x+1/2, -y+1/2, z'$
139 $'-z, y+1/2, -x+1/2'$
140 $'-z+1/2, y, -x+1/2'$
141 $'-z+1/2, y+1/2, -x'$
142 $'-y, x+1/2, -z+1/2'$

- 143 '-y+1/2, x, -z+1/2'
144 '-y+1/2, x+1/2, -z'
145 '-x, z+1/2, -y+1/2'
146 '-x+1/2, z, -y+1/2'
147 '-x+1/2, z+1/2, -y'
148 '-z, x+1/2, -y+1/2'
149 '-z+1/2, x, -y+1/2'
150 '-z+1/2, x+1/2, -y'
151 '-y, z+1/2, -x+1/2'
152 '-y+1/2, z, -x+1/2'
153 '-y+1/2, z+1/2, -x'
154 '-x, y+1/2, -z+1/2'
155 '-x+1/2, y, -z+1/2'
156 '-x+1/2, y+1/2, -z'
157 'z, -y+1/2, -x+1/2'
158 'z+1/2, -y, -x+1/2'
159 'z+1/2, -y+1/2, -x'
160 'y, -x+1/2, -z+1/2'
161 'y+1/2, -x, -z+1/2'
162 'y+1/2, -x+1/2, -z'
163 'x, -z+1/2, -y+1/2'
164 'x+1/2, -z, -y+1/2'
165 'x+1/2, -z+1/2, -y'
166 'z, -x+1/2, -y+1/2'
167 'z+1/2, -x, -y+1/2'
168 'z+1/2, -x+1/2, -y'
169 'y, -z+1/2, -x+1/2'
170 'y+1/2, -z, -x+1/2'
171 'y+1/2, -z+1/2, -x'
172 'x, -y+1/2, -z+1/2'

173 'x+1/2, -y, -z+1/2'

174 'x+1/2, -y+1/2, -z'

175 'z, y+1/2, x+1/2'

176 'z+1/2, y, x+1/2'

177 'z+1/2, y+1/2, x'

178 'y, x+1/2, z+1/2'

179 'y+1/2, x, z+1/2'

180 'y+1/2, x+1/2, z'

181 'x, z+1/2, y+1/2'

182 'x+1/2, z, y+1/2'

183 'x+1/2, z+1/2, y'

184 'z, x+1/2, y+1/2'

185 'z+1/2, x, y+1/2'

186 'z+1/2, x+1/2, y'

187 'y, z+1/2, x+1/2'

188 'y+1/2, z, x+1/2'

189 'y+1/2, z+1/2, x'

190 'x, y+1/2, z+1/2'

191 'x+1/2, y, z+1/2'

192 'x+1/2, y+1/2, z'

loop_

__atom__type__symbol

__atom__type__oxidation__number

Co2+ 2

Fe3+ 3

O2- -2

loop_

__atom__site__label

__atom__site__type__symbol

__atom__site__symmetry__multiplicity

```
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
Co1 Co2+ 8 a 0 0 0 .36 0
Fe1 Fe3+ 8 a 0 0 0 .64 0
Co2 Co2+ 16 d 0.625 0.625 0.625 .32 0
Fe2 Fe3+ 16 d 0.625 0.625 0.625 .68 0
O1 O2- 32 e 0.376 0.376 0.376 1. 0
#End of data_109044-ICSD
```