



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio
sintetizadas pelos métodos: hidrotérmal assistido
por micro-ondas, precursores poliméricos, reação
no estado sólido e decomposição térmica*

Jefferson Maul de Andrade

JOÃO PESSOA
MARÇO DE 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio
sintetizadas pelos métodos: hidrotérmal assistido
por micro-ondas, precursores poliméricos, reação
no estado sólido e decomposição térmica*

Jefferson Maul de Andrade*

Dissertação apresentada ao
Centro de Ciências Exatas e da
Natureza, Universidade Federal
da Paraíba, em cumprimento às
exigências para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientadores : Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos
Prof. Dr. Dawy Keyson de Araújo Almeida

*Bolsista CAPES

JOÃO PESSOA
MARÇO DE 2012

A553f Andrade, Jefferson Maul de.

Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica / Jefferson Maul de Andrade.--

João Pessoa, 2012.

122f. : il.

Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Dawy

Keyson de Araújo Almeida

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Ferritas. 3. Hidrotermal de microondas.
4. Precursor polimérico. 5. Decomposição térmica.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

“Toda tentativa de empregar métodos matemáticos para o estudo de questões químicas, devem ser considerados profundamente irracionais e contrários ao espírito da química... se a análise matemática ocupar um lugar de destaque na química... uma aberração que felizmente é quase impossível... iria ocasionar uma rápida e generalizada degeneração dessa ciência”

Auguste Comte (1798-1857)

“...quando se pode medir aquilo de que se fala e expressá-lo em números, sabe-se alguma coisa sobre o mesmo; mas quando não se pode medi-lo, quando não se pode exprimi-lo em números, o conhecimento que se tem é de um tipo insuficiente e insatisfatório...”

Sir William Thompson, Lord Kelvin (1824-1907)

“Quando se trata de átomos, a linguagem pode apenas ser usada como na poesia. O poeta, também, não está tão preocupado em descrever fatos, mas em criar imagens.”

Niels Bohr (1885-1962)

“O importante na ciência não é tanto, obter novos fatos, mas sim novas maneiras de pensar neles”

Sir. William Lawrence Bragg (1890-1967)

Dedico este trabalho aos meus pais.

Título: Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica.

Autor: Jefferson Maul de Andrade

Orientadores: Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos and Prof. Dr. Dawy Keyson de Araujo Almeida

Resumo

As ferritas são materiais bastante estudados devido às diversas aplicações como: detector de gases, dispositivos ópticos, eletrônicos e magnéticos, catalisadores e pigmentos. Na síntese de materiais, essas propriedades são influenciadas pelo método de síntese. Neste trabalho, quatro métodos foram empregados na síntese das ferritas do tipo espinélio com composição $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$). Estes foram: o hidrotermal assistido por micro-ondas (HMO), o precursor polimérico (PP), reação no estado sólido (ES) e decomposição térmica (CA). As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), análise de área superficial pelo método de BET e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC). Nas sínteses realizadas pelas diferentes metodologias, resultados diferentes foram obtidos em todas as técnicas empregadas. A amostra de composição $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$ foi utilizada como composição padrão como comparação entre os métodos. Amostras obtidas pelo método hidrotermal apresentaram elevada área superficial ($128 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e utilizando o tamanho de partícula calculado pelo BET e o tamanho de cristalito calculado pela difração, pode ser estimado que praticamente há cerca de 1 cristalito por partícula. Todas as amostras apresentaram elevada desordem a curto e a longo alcance. A amostra sintetizada pelo método PP apresentou a maior cristalinidade, com elevada ordem a curto e longo alcance, gerando alta fotocondutividade, com área superficial intermediária, devido à sinterização entre partículas pequenas. O método CA, em geral, apresentou comportamento intermediário entre o método PP e ES. Os métodos PP, ES e CA, quando comparados ao método HMO, apresentaram pequena área superficial (não excedendo $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e cerca de 9 vezes mais cristalitos por partícula. De um modo geral, a formação do espinélio $ZnFe_2O_4$ foi alcançada por todos os métodos utilizados, enquanto a síntese do $CuFe_2O_4$ não foi possível em alguns meios reacionais ou em temperaturas mais baixas.

Palavras-chave: Ferritas, hidrotermal de microondas, precursor polimérico, reação no estado sólido, decomposição térmica.

Title: Spinel type copper and zinc ferrites synthesized by the methods: microwave assisted hydrothermal, polymeric precursor, solid state reaction and thermal decomposition.

Author: Jefferson Maul de Andrade

Advisers: Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos and Prof. Dr. Dawy Keyson de Araujo Almeida

Abstract

Ferrites are well studied materials due to their wide application as: gas detector, optical, electronic and magnetic devices, catalyst and pigments. In the synthesis of materials, the properties are extremely influenced by the synthesis method. In this work, four methods were used in the synthesis of spinel ferrites with composition $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$). These were: microwave assisted hydrothermal method (HMO), polymeric precursor (PP), solid state reaction (ES) and thermal decomposition (CA). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis), surface area analysis by the BET method e field emission scanning electronic microscopy (FE-SEM). The synthesis realized with different methods presented very distinct results according to the characterization methods. The sample with composition $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$ was selected as standard for comparison among the applied methods. Samples obtained by the hydrothermal method presented high surface area ($128 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) and using the particle size obtained by BET and crystallite size calculated from the XRD patterns, it was estimated that there is about 1 crystallite per particle. All samples had high short- and long-range disorder. The sample synthesized by de PP method presented the highest crystallinity, with high short and long range order, leading to a high photoconductivity, intermediary surface area due to the sintering among small particles. The CA method presented an intermediate characteristic between the PP and ES methods. Comparing to HMO method, the PP, ES and CA ones presented small surface areas (not exceeding $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), and about 9 times more crystallites per particle. Generally, the formation of $ZnFe_2O_4$ spinel was achieved by all methods applied, with the synthesis of $CuFe_2O_4$ was not possible depending on the reaction media or at lower temperatures.

Keywords: Ferrites, microwave assisted hydrothermal method, polymeric precursor, solid state reaction and thermal decomposition

Agradecimentos

Agradeço: Profundamente a Capes pela bolsa de estudos, sem a qual, este trabalho não seria possível.

Agradeço: Aos meus pais pela segunda fonte de renda.

Agradeço: Ao Ilmo. Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, por me deixar pesquisar em seu laboratório.

Agradeço: Aos Profa. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos e ao Prof. Dr. Dawy Keyson pela orientação.

Agradeço: Aos Prof. Ary da Silva Maia pela ajuda.

Agradeço: A Carlos Lima e sua esposa Poliana Epaminondas pelas caronas e auxílio.

Agradeço: A Anderson Reis, Allan Reis e Geórgia Soares pelo auxílio.

Agradeço: Aos demais membros do LACOM, em especial, aos que me ajudaram na caracterização dos materiais, Guilherme Leocadio, Kleber Figueiredo, Arnayra Brito, João Jarllys, Augusto Dantas e Lúcia Braga.

Agradeço: A professora Dra. Maria Gardênnia da Fonseca e ao professor Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, coordenadores do LCCQS, por permitirem o uso de seu equipamento de absorção atômica, e aos demais membros do LCCQS pelo apoio, em especial os que me ajudaram em caracterizações, Haryane Morais, Geórgia Batista, Jacqueline Bueno e Iran Ferreira.

Agradeço: A banca, Profa. Dra. Maria Gardênnia, Prof. Dr. Fernando Volpi, Profa. Dra Ieda Garcia e a Profa. Dra. Fabiana Motta (UFRN) pelas contribuições substanciais a este trabalho.

Agradeço: Ao Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano (UNESP-BAURU) pelo incentivo.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	2
2.1.	Objetivo geral.....	2
2.2.	Objetivos específicos.....	2
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
3.1.	Ferritas	3
3.2.	ZnFe ₂ O ₄	8
3.3.	CuFe ₂ O ₄	10
3.4.	Zn _{1-x} Cu _x Fe ₂ O ₄	13
3.5.	Técnicas utilizadas para realização das sínteses	15
3.5.1.	Hidrotermal assistida por micro-ondas (HMO).....	15
3.5.2.	Precursores poliméricos (PP)	20
3.5.3.	Reação no estado sólido (ES).....	21
3.5.4.	Decomposição térmica (CA)	24
4.	METODOLOGIA	26
4.1.	Materiais utilizados	26
4.2.	Métodos de síntese	28
4.2.1.	Síntese hidrotermal assistida de micro-ondas (HMO).....	28
4.2.2.	Síntese pelo método dos precursores poliméricos. (PP)	30
4.2.3.	Síntese por reação do estado sólido. (ES).....	32
4.2.4.	Síntese realizada através da decomposição térmica dos sais. (CA)	34
4.3.	Técnicas de caracterizações utilizadas.....	36
4.3.1.	Difração de raios-X. (DRX).....	36
4.3.2.	Espectroscopia na região do infravermelho. (IV).....	37
4.3.3.	Espectroscopia Raman. (Raman).....	37
4.3.4.	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível. (UV-Vis).....	38
4.3.5.	Espectrometria de absorção atômica. (AAS)	38
4.3.6.	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC).....	38
4.3.7.	Análise de área superficial foi realizada utilizando a equação de BET.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.3.	Sistema Zn _{1-x} Cu _x Fe ₂ O ₄ sintetizado pelo método HMO	42
5.4.	Estudo do sistema Zn _{1-x} Cu _x Fe ₂ O ₄ pelo método PP.....	60
5.5.	Estudo do sistema Zn _{1-x} Cu _x Fe ₂ O ₄ pelo método ES.....	70
5.6.	Estudo do sistema Zn _{1-x} Cu _x Fe ₂ O ₄ pelo método CA.....	78
5.7.	Estudo comparativo entre os métodos para o sistema Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄	85

6.	CONCLUSÃO	91
7.	SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS.....	93
8.	REFERENCIAS	94
9.	ANEXOS	105
9.1.	TABELA PERIÓDICA ATUALIZADA 2011	105
9.2.	DIREITOS AUTORAIS.....	106
9.3.	DIREITO AUTORAL PESSOAL E INSTITUCIONAL.....	109

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Representação clássica do espinélio ($MgAl_2O_4$), de forma convencional e com a demonstração dos poliedros, gerada utilizando dados do The American Mineralogist Crystal Structure Database (Downs e Hall-Wallace, 2003).</i>	3
<i>Figura 2: Ilustração do uso de nanopartículas de óxido de ferro em ressonância magnética (HUH et al., 2005) autorização para reprodução em anexo.</i>	6
<i>Figura 3: Representação do $ZnFe_2O_4$, considerando um espinélio normal perfeito.</i>	8
<i>Figura 4: Ilustração do transporte de carga da ferrita de zinco e seu suporte (LI et al., 2011) autorização para reprodução e modificação em anexo.</i>	10
<i>Figura 5: Representação do $CuFe_2O_4$, com estrutura (a) cúbica e (b) tetragonal, considerando um espinélio inverso perfeito.</i>	11
<i>Figura 6: Representação do efeito Jahn-Teller para a configuração d^9 do íon cobre.</i>	12
<i>Figura 7: Representação do sistema $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$, considerando todo o zinco em sítio tetraédrico e todo o cobre em sítio octaédrico.</i>	14
<i>Figura 8: Ilustração demonstrando de forma simplificada a diferença entre o aquecimento convencional e o auxiliado por micro-ondas.</i>	16
<i>Figura 9: Estabilização relativa de um estado transição mais polar, Figura adaptada de [MS 28].</i>	17
<i>Figura 10: Ilustração das etapas que ocorrem na reação dos precursores poliméricos.</i>	20
<i>Figura 11: Ilustração do processo reação do estado sólido.</i>	22
<i>Figura 12: Ilustração do processo de decomposição térmica, partindo do oxalato de cálcio, para a formação do óxido de cálcio.</i>	25
<i>Figura 13: Representação teórica da temperatura com relação ao tempo das sínteses HMO, PP, ES, e CA.</i>	27
<i>Figura 14: Ilustração síntese das ferritas de cobre e zinco pelo método HMO.</i>	29
<i>Figura 15: Ilustração simplificada do processo de decomposição térmica (CA).</i>	35
<i>Figura 16: Legenda geral cor vs. composição.</i>	39
<i>Figura 17: Figura representando os picos padrões de um sistema cúbico e um tetragonal para ferritas $CuFe_2O_4$.</i>	40
<i>Figura 18: Observação da Lei de Vegard para amostras calculadas JCPDS-ICDD.</i>	41
<i>Figura 19: Difratomogramas das amostras HMO sintetizadas em NaOH.</i>	42
<i>Figura 20: Difratomogramas da região principal das amostras HMO sintetizadas em NaOH.</i>	43
<i>Figura 21: Observação da Lei de Vegard para as amostras sintetizadas pelo HMO em NaOH.</i>	45
<i>Figura 22: Difratomogramas das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH.</i>	46
<i>Figura 23: Difratomogramas da região principal das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH.</i>	47
<i>Figura 24: Difratomogramas das amostras HMO sintetizadas em NaOH + PEG.</i>	48
<i>Figura 25: Difratomogramas da região principal das amostras HMO sintetizadas em NaOH + PEG.</i>	49
<i>Figura 26: Difratomogramas das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH + PEG.</i>	50
<i>Figura 27: Difratomogramas da região principal das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH + PEG.</i>	51
<i>Figura 28: Espectros IV das amostras HMO sintetizadas em NaOH.</i>	54
<i>Figura 29: Espectros IV das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH.</i>	55
<i>Figura 30: Espectros Raman das amostras HMO sintetizadas em NaOH.</i>	57
<i>Figura 31: Espectros Raman das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH(* modos referentes à hematita).</i>	58
<i>Figura 32: Espectros UV-Vis das amostras HMO sintetizadas em NaOH.</i>	59

<i>Figura 33: Espectros UV-Vis das amostras HMO sintetizadas em NH₄OH.</i>	60
<i>Figura 34: Difractogramas dos precursores das amostras PP.</i>	61
<i>Figura 35: Estruturas das possíveis fases secundárias A) Cu₂O B) CuFeO₂ e C) Cu.</i>	62
<i>Figura 36: Difractogramas da região principal dos precursores das amostras PP.</i>	62
<i>Figura 37: Difractogramas das amostras PP calcinadas a 1073 K.</i>	63
<i>Figura 38: Difractogramas da região principal das amostras PP calcinadas a 1073 K.</i>	64
<i>Figura 39: Difractogramas das amostras PP calcinadas a 1273 K.</i>	64
<i>Figura 40: Difractogramas da região principal das amostras PP calcinadas a 1273 K.</i>	65
<i>Figura 41: Observação da Lei de Vegard para as amostras sintetizadas pelo PP a 1273 K.</i>	66
<i>Figura 42: Espectros IV das amostras PP calcinadas a 1273 K.</i>	67
<i>Figura 43: Espectros Raman das amostras PP calcinadas a 1273 K.</i>	68
<i>Figura 44: Espectros UV-Vis das amostras PP calcinadas a 1273 K.</i>	69
<i>Figura 45: Difractogramas das amostras ES não calcinadas.</i>	70
<i>Figura 46: Difractogramas da região principal das amostras ES não calcinadas.</i>	71
<i>Figura 47: Difractogramas das amostras ES calcinadas a 1073 K.</i>	71
<i>Figura 48: Difractogramas da região principal das amostras ES calcinadas a 1073 K.</i>	72
<i>Figura 49: Difractogramas das amostras ES calcinadas a 1273 K.</i>	73
<i>Figura 50: Difractogramas da região principal das amostras ES calcinadas a 1273 K.</i>	73
<i>Figura 51: Observação da Lei de Vegard para as amostras sintetizadas pelo ES a 1273 K.</i>	75
<i>Figura 52: Espectros IV das amostras ES calcinadas a 1273 K.</i>	76
<i>Figura 53: Espectros Raman das amostras ES calcinadas a 1273 K.</i>	77
<i>Figura 54: Espectros UV-Vis das amostras ES calcinadas a 1273 K.</i>	78
<i>Figura 55: Difractogramas das amostras CA calcinadas a 1073 K.</i>	79
<i>Figura 56: Difractogramas da região principal das amostras CA calcinadas a 1073 K.</i>	79
<i>Figura 57: Difractogramas das amostras CA calcinadas a 1273 K.</i>	80
<i>Figura 58: Difractogramas da região principal das amostras CA calcinadas a 1273 K.</i>	80
<i>Figura 59: Observação da Lei de Vegard para as amostras sintetizadas pelo CA a 1273 K.</i>	82
<i>Figura 60: Espectros IV das amostras CA calcinadas a 1273 K.</i>	83
<i>Figura 61: Espectros Raman das amostras CA calcinadas a 1273 K (* modos referentes à hematita).</i>	84
<i>Figura 62: Espectros UV-Vis das amostras CA calcinadas a 1273 K.</i>	85
<i>Figura 63: Micrografia da ferrita Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe₂O₄ sintetizada pelo método HMO com NaOH.</i>	89
<i>Figura 64: Micrografia da ferrita Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe₂O₄ sintetizada pelo método HMO com NH₄OH.</i>	89
<i>Figura 65: Micrografia da ferrita Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe₂O₄ sintetizada pelo método HMO com NaOH e PEG.</i>	90
<i>Figura 66: Micrografia da ferrita Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe₂O₄ sintetizada pelo método HMO com NH₄OH e PEG.</i>	90

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Ferritas sintetizadas pelo método hidrotermal convencional e assistido por microondas.</i>	19
<i>Tabela 2: Ferritas de cobre e de zinco sintetizadas pelo método precursores poliméricos.</i>	21
<i>Tabela 3: Ferritas de cobre de zinco e de cobre e zinco, sintetizadas pelo método de reações de estado sólido.</i>	23
<i>Tabela 4: Reagentes utilizados para a síntese das ferritas de cobre e zinco.</i>	26
<i>Tabela 5: Equipamentos utilizados no presente trabalho.</i>	27
<i>Tabela 6: Volumes utilizados para a síntese das ferritas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.</i>	28
<i>Tabela 7: Composições das sínteses realizadas utilizando a técnica HMO com $T=423\text{ K}$ e $t=60\text{ min}$.</i>	30
<i>Tabela 8: Condições de aquecimento para as sínteses realizadas pelo método PP.</i>	31
<i>Tabela 9: Composições das sínteses realizadas utilizando a técnica PP.</i>	32
<i>Tabela 10: Condições de aquecimento para as sínteses realizadas pelo método ES.</i>	33
<i>Tabela 11: Composições das sínteses realizadas utilizando a técnica ES.</i>	33
<i>Tabela 12: Condições de aquecimento para as sínteses realizadas pelo método CA.</i>	34
<i>Tabela 13: Composições das sínteses realizadas utilizando a técnica CA.</i>	35
<i>Tabela 14: Fichas JCPDS – ICDD utilizadas na identificação das fases.</i>	39
<i>Tabela 15: Planos utilizados no estudo das intensidades.</i>	40
<i>Tabela 16: Intensidades e ângulos, observados nas cartas JCPDS-ICDD.</i>	40
<i>Tabela 17: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras HMO sintetizadas em NaOH.</i>	44
<i>Tabela 18: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH.</i>	47
<i>Tabela 19: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras HMO sintetizadas em NaOH + PEG.</i>	49
<i>Tabela 20: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH + PEG.</i>	52
<i>Tabela 21: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras PP a 1273 K.</i>	65
<i>Tabela 22: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras ES sintetizados a 1273 K.</i>	74
<i>Tabela 23: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras CA sintetizados a 1273 K.</i>	81
<i>Tabela 24: Área superficial e tamanho de partícula das ferritas com composição $\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$, calculados através do método de BET.</i>	86
<i>Tabela 25: Cálculo da largura a meia altura (FWHM) e do tamanho de cristalito das amostras com composição $\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.</i>	88

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- Å:** Ångström (unidade de comprimento, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
- BC:** Banda de condução
- BV:** Banda de valência
- CA:** Método de decomposição térmica
- E:** Energia
- EECC:** Energia de estabilização do campo cristalino
- ES:** Método de reação do estado sólido
- FWHM:** Do inglês *Full width at half maximum* (Largura a meia altura)
- HC:** Método hidrotermal convencional
- HCS:** Método hidrotermal convencional utilizando solvente diferente de água
- HMO:** Método hidrotermal assistido por micro-ondas
- K:** Temperatura em Kelvin
- Mⁿ⁺:** íon metálico de carga n+
- PP:** Método dos precursores poliméricos
- PTFE:** Politetrafluoretileno (comercialmente DuPontTM – Teflon[®])
- rpm:** Rotações por minuto no SI ($1 \text{ rpm} = 0,1 \text{ rad.s}^{-1}$)
- TCC:** Teoria do Campo Cristalino
- ΔG:** Variação da energia de Gibbs
- ΔH:** Variação da entalpia
- Δm:** Variação da massa
- ΔS:** Variação da entropia
- ΔT:** Variação da temperatura
- λ:** Comprimento de onda
- v:** Número de onda

1. INTRODUÇÃO

Diversos materiais são desenvolvidos com diversas finalidades, por diferentes métodos. As variações no método de síntese influenciam diretamente nas propriedades dos materiais, geralmente devido ao rearranjo catiônico. Nas ferritas essas influências refletem diretamente nas propriedades magnéticas, entre outras (GOMES *et al.*, 2011).

Materiais cerâmicos que possuem estrutura espinélio, AB_2O_4 (A sendo composto de cátions divalentes e B de trivalentes), vêm se tornando objeto de grande interesse científico e tecnológico devido à capacidade em acomodar diferentes cátions em sua estrutura, permitindo diferentes tipos dopagens assim permitindo a obtenção de diferentes propriedades (HOSSEINI, 2008).

Sabendo da importância do método, foram empregados quatro formas de síntese: reação no estado sólido, precursores poliméricos, decomposição térmica e pelo método hidrotermal assistido pro micro-ondas. O último é usualmente empregado na nanotecnologia com finalidade desenvolver novas propriedades devido à escala nanométrica, que tem tomado bastante força desde a publicação de Iijima (1991).

A maioria das ferritas mistas envolvendo estritamente os elementos Cu, Zn e Fe, tem sido sintetizada utilizando métodos de reação de estado sólido e co-precipitação. Não foram encontradas referências quanto à ferritas mistas (Cu, Zn, Fe) sintetizadas pelo método hidrotermal de micro-ondas, bem como sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

No presente trabalho, foram estudadas as ferritas, que são óxidos utilizados, por suas propriedades magnéticas, entre outras, com fórmula $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) visando a observar principalmente a influência do método nas propriedades estruturais a curto e longo alcance.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar ferritas do tipo $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reações do estado sólido e decomposição térmica.

2.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos, temos:

- (i) Caracterizar as ferritas obtidas por técnicas de difração (DRX), espectroscópicas (infravermelho, Raman, UV-Vis), Microscópicas (MEV-EC) e quanto à área superficial (BET).
- (ii) Observar a influência do meio reacional (NaOH, NH_4OH e PEG), nas sínteses realizadas pelo método hidrotermal.
- (iii) Observar a influência da temperatura na formação das ferritas.
- (iv) Comparar de forma generalizada os resultados obtidos pelos métodos empregados.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Ferritas

Ferritas são materiais cerâmicos magnéticos. Na década de 1950, ferritas referiam-se a cristais com estrutura espinélio. No entanto, recentemente o termo se tornou mais amplo referindo-se a toda a família de óxidos de ferro, que inclui espinélios, granadas, hexaferritas e ortoferritas (SUZUKI, 2001). No presente trabalho as ferritas avaliadas são do tipo espinélio (Figura 1). A estrutura do tipo espinélio é nomeada devido ao mineral espinélio ($MgAl_2O_4$), cuja composição geral é AB_2O_4 , tendo empacotamento cúbico de face centrada pertencendo ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com oito unidades (de AB_2O_4) por célula (HOSSEINI, 2008). Segunda Claassen (1925) sua estrutura foi estabelecida por Bragg¹ e Nishikawa em trabalhos distintos, ambos em 1915, como sendo holohedral cúbica (grupo espacial O_h^7).

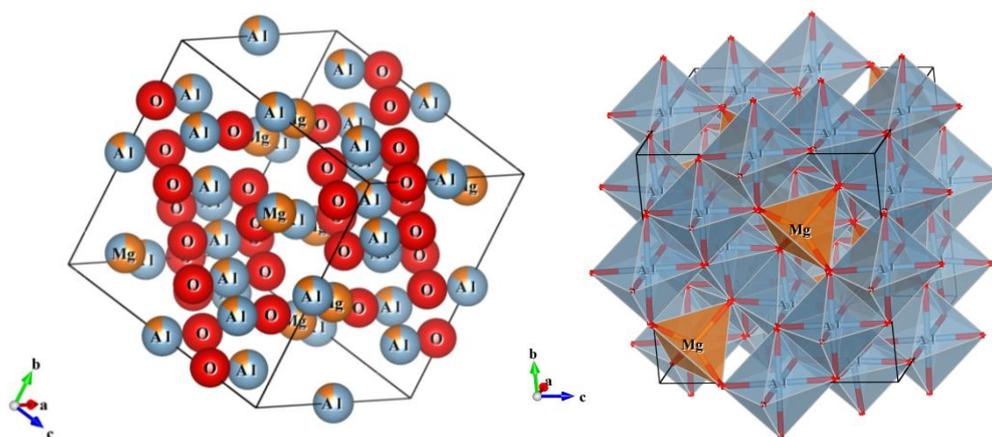


Figura 1: Representação clássica do espinélio ($MgAl_2O_4$), de forma convencional e com a demonstração dos poliedros, gerada utilizando dados do *The American Mineralogist Crystal Structure Database* (Downs e Hall-Wallace, 2003).

Nos espinélios mais comuns, e particularmente nas ferritas, os cátions A e B são divalentes e trivalentes, respectivamente. As ferritas podem ser consideradas normais e inversas, de acordo com a distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos. Assim, o espinélio é dito normal quando os cátions A^{2+} ocupam apenas os sítios tetraédricos e B^{3+} apenas sítios octaédricos. Segundo a revisão feita por Fairweather *et al.* (1952), os pesquisadores Barth e Posnjak em 1932 levantaram primeiramente esse questionamento,

¹ Sir. William Henry Bragg (1862-1942) – físico e químico britânico, recebeu o prêmio Nobel de física em 1915, o qual foi compartilhado com seu filho o australiano Sir. William Lawrence Bragg (1890-1971) o último é até o presente o mais jovem recipiente do prêmio. Esse prêmio foi concedido com a seguinte justificativa “*por seus serviços na análise da estrutura cristalina, por meio de raios-X*”

sendo que, os termos: normal e inverso foram cunhados por Verwey² e Heilmann³ (1947). Verwey e Heilmann também enfatizaram que, esses arranjos catiônicos, inverso e normal são apenas os limites, de uma faixa contínua de distribuições catiônicas possíveis, capazes de satisfazer a simetria espinélio. Dessa forma é possível deduzirmos uma fórmula geral $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$, no qual, os parêntesis representam o sítio tetraédrico e os colchetes os octaédricos.

A interação da troca entre os sítios A e B é negativa e forte entre os cátions, de modo que a magnetização líquida, vem da diferença de momento magnético entre os sítios A e B (SUZUKI, Y., 2001), dependendo, portanto, do grau de inversão.

No espinélio, existem 32 íons na célula unitária, gerando 96 interstícios entre os anions na célula unitária cúbica, no entanto, somente 24 são ocupados por cátions. Dos 64 interstícios tetraédricos, que existem entre os ânions, 8 estão ocupados por cátions. Os 16 cátions restantes ocupam metade dos 32 interstícios octaédricos. A subrede do ânion possui um arranjo espacial pseudo-cúbico compacto (pcc). Alguns espinélios possuem uma subrede (pcc) quase ideal. A estrutura do espinélio possui grande semelhança com a estrutura do diamante (HOSSEINI, 2008).

As posições dos íons A^{2+} são quase idênticas as posições ocupadas pelos átomos de carbono na estrutura do diamante e que isto pode explicar a alta dureza relativa e a alta densidade típica deste grupo. Os arranjos dos outros íons da estrutura também estão em conformidade com a simetria da estrutura do diamante.

As ferritas possuem diversas aplicações, por exemplo, como detector de gases, na área ambiental, biomedicina, dispositivos ópticos, eletrônica, catálise, pigmentos e dispositivos magnéticos, que serão descritas a seguir.

Em relação ao uso como sensor de gás, o requisito primordial para o seu desenvolvimento é a otimização das condições de preparação, temperatura de sinterização, temperaturas de funcionamento, concentração de dopantes, etc. Gadkari *et al.* (2011) fazem uma revisão geral sobre as ferritas e os gases adsorvidos, as ferritas utilizadas foram as de níquel, cobre, zinco, cádmio, cobalto, magnésio, manganês e ferritas com multi-componentes, elaboradas por vários métodos, empregadas em diversas substâncias como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), álcool etílico (C₂H₅OH), sulfureto

² John Evert Willem Verweij (ou Verwey) (1905-1981) – químico holandês que observou as transições magnéticas que ocorrem na magnetita, esse fenômeno recebeu o nome de transições Verwey em sua homenagem.

³ Em seu artigo de 1946, uma informação extra, foi adicionada sobre L. Heilmann; esta segue: “*deportado para um campo de concentração na parte leste da Alemanha (julho de 1944) do qual nunca mais voltou*”.

de hidrogênio (H_2S), ácido propanóico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$), , oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2), cloro (Cl_2), amônia (NH_3), butano (C_4H_{10}), ácido acético (CHCOOH), gasolina, acetileno, e gás liquefeitos petróleo (GLP).

Na área ambiental, Wang *et al.* (1996) simularam a síntese de ferritas em laboratório com o intuito de remover os cátions remanescentes dos drenos ácidos de minas que contaminam os efluentes. Eles utilizaram excesso de íons de ferro e um agente alcalizante, que quando adicionados a solução de metais (diversos metais que poderiam ser encontrados em minas), ocorria a formação de uma ferrita Quando a última era formada, a maior parte conseguia ser removida e os demais resíduos geralmente eram mais estáveis que os íons livres. Morgan *et al.* (2001) também conduziram experimentos semelhantes para tratamento de águas na África do Sul. Zade (2007) fala da estabilização de mercúrio, que é um dos descartes antropogênicos mais perigosos, através da formação de HgFe_2O_4 .

Komarneni *et al.* (1997) estudaram a decomposição de CO_2 utilizando NiFe_2O_4 nanométrica, para tanto utilizou H_2 para reduzir o ferro e formar vacância de oxigênio, garantindo um material mais reativo, e percebeu que além de decompor o CO_2 , no processo era formado CH_4 , que poderia ser usado na produção de energia. Eles também afirmaram que as ferritas sintetizadas possivelmente serviriam para o aprisionamento de H_2S , um poluente proveniente das usinas termoelétricas. Zhao *et al.* (2010) estudaram a ferrita de magnésio, para a remoção do SO_2 , tendo observado uma grande atividade.

Uma patente americana de maio de 2011 (GEDEVANISHVILI *et al.*, 2011), mostra a incorporação de ferritas na preparação de papel para a indústria de cigarro, para assim diminuir a emissão de CO provocada pelos mesmos. Um estudo que também deve ser mencionado é o de Shangguan *et al.* (1996) referente aos espinélios do tipo ferrita, cromita e manganita (Co, Mn, Ni, Cu e Mg) aplicadas como catalisadores para a remoção da fuligem, e de NO_x provenientes do diesel. Os autores concluíram que o desempenho catalítico dos espinélios dependia significativamente dos cátions metálicos constituintes, sendo que CuFe_2O_4 foi o melhor, apresentando maior seletividade. Também sugeriram que o estado de coordenação dos cátions foi de menor importância com relação ao desempenho do catalisador, o qual, foi determinado exclusivamente pelos cátions metálicos constituintes.

Na biologia muitas vezes são estudados os magnetosomos *in vivo*, que são cadeias de bactérias magnetotáticas, sendo as organelas procarióticas um dos exemplos mais estudados. As cadeias nos magnetosomos tem de 15 à 50 nm de comprimento de cristais de magnetita (Fe_3O_4) ou greigita (Fe_3S_4), que juntas formam uma espécie de agulha que age como uma

bússola alinhando-se ao campo magnético da terra. As propriedades distintas dos cristais nos magnetossomos tem chamado atenção devido ao seu potencial em aplicações em biotecnologia, bioremediação e geobiologia (KOMEILI *et al.*, 2006; FISCHER *et al.*, 2011; KASAMA *et al.*, 2006).

A biotecnologia tem se desenvolvido bastante nos últimos anos. As ferritas e outros materiais nanoparticulados magnéticos se tornaram uma fonte de estudo interessante para a biotecnologia. Os estudos são focados em liberação controlada de fármacos e em contraste para ressonância magnética (TAI *et al.*, 2011; WAMOCHA *et al.*, 2009; ARRUEBO *et al.*, 2007; ARRUEBO *et al.*, 2007; FERNÁNDEZ-PACHECO *et al.*, 2009; DAVE e GAO, 2009; GUPTA e GUPTA, 2005). O uso da magnetita em ressonância magnética foi estudado por Huh *et al.*, (2005), conforme mostra a Figura 2.

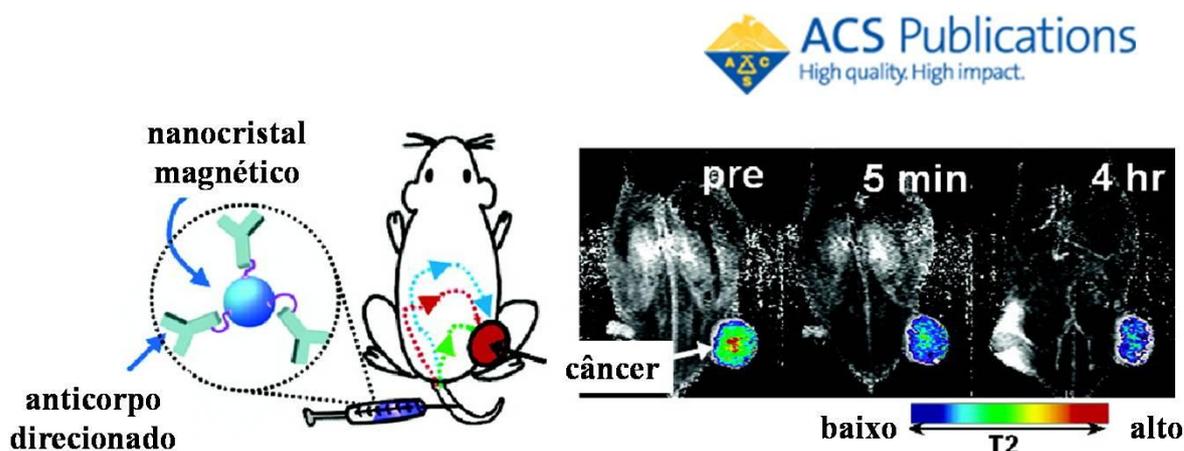


Figura 2: Ilustração do uso de nanopartículas de óxido de ferro em ressonância magnética (HUH *et al.*, 2005) autorização para reprodução em anexo.

Como catalisadores, as ferritas possuem emprego na área ambiental como já visto, e também podem participar de um processo muito importante industrialmente, a produção de H_2 . Essa reação ocorre, segundo Quadro *et al.* (1999), em estado gasoso a altas temperaturas $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$.

O gás hidrogênio também pode ser obtido por conversão termoquímica da radiação solar ao hidrogênio através de um ciclo de alta temperatura da “quebra” da água, descrita por Kodama e Gokon (2007). Este ciclo pode seguir as seguintes etapas: radiação solar → coletores ou heliostatos → receptor de calor → (fluido de trabalho) ou em reator → reagentes (H_2O , óxido metálico, etc) → regeneração dos reagentes, exceto para H_2O → extração de produtos combustíveis (H_2 , O_2). Singh *et al.* (2009) usaram nanocristais de ferritas de cobalto, cobre e níquel, a fim de melhorar as propriedades propelentes do perclorato de amônio e

encontraram a seguinte ordem $\text{CoFe}_2\text{O}_4 > \text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4$. Florea *et al.* (2009) estudaram a oxidação total do tolueno, com ferritas compostas de níquel, zinco e manganês, produzidas por diferentes métodos. Como conclusão eles obtiveram que as ferritas serviam para o processo e que aquelas com maior atividade eram compostas por misturas e não por ferritas puras.

A matriz das reações de estados sólido das ferritas é usualmente o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que é um pigmento inorgânico vermelho escuro largamente utilizado para várias aplicações industriais, por exemplo, tintas, plásticos e esmaltes, graças ao seu baixo preço, baixa toxicidade e alta estabilidade térmica e química. A cor vermelho-escuro deste mineral depende fortemente dos precursores ou rotas de síntese (PAILHÉ *et al.*, 2008a). Essas propriedades são interessantes pois, partindo-se de matrizes baratas, há a possibilidade de aplicações em larga escala desses materiais. Mas o que mais chama atenção nas aplicações das ferritas certamente é o fato de possuírem propriedades anti-corrosivas. Miszczyk e Darowicki (2011) trabalharam com as ferritas de níquel e zinco e concluíram que a melhor atividade anticorrosiva era obtida quando o revestimento era constituído de ferritas mistas contendo os dois cátions na rede. Abd El-Ghaffar *et al.* (2010) trabalharam com ferritas de zinco, magnésio e cálcio e observaram que o zinco exibia melhor propriedade, quando comparada com as que continham magnésio e cálcio, e também concluíram que as propriedades anticorrosivas provinham da criação de um ambiente alcalino. Comportamento similar foi descrito Ayana *et al.* (1997), que trabalhou com ferritas de zinco.

As ferritas chamam atenção para eletrônica, especialmente por suas características com relação à condutividade e a propriedades magnéticas. Revisões da literatura com relação à aplicação das ferritas foram conduzidas por Pardavi-Horvath (2000) e por Özgür em dois trabalhos (Özgür *et al.*, 2009 e Özgür *et al.*, 2010). Ambos exaltaram seu uso em dispositivos que empregam micro-ondas. Pardavi-Horvath (2000) colocou que as ferritas oferecem a melhor combinação disponível de materiais elétricos e magnéticos por possuir grande flexibilidade no controle de suas propriedades. Luders *et al.* (2006) falam em seu trabalho que a ferrita de níquel pode ser utilizada com sucesso na spintrônica (eletrônica baseada em spin).

3.2. ZnFe_2O_4

Os íons de zinco têm forte preferência pelo sítio tetraédrico e assim o ZnFe_2O_4 cristaliza em um espinélio do tipo normal (KAIDA *et al.*, 1975), como representada na Figura 3. Os elementos estão dispostos segundo a estequiometria $\{(\text{Zn}^{2+})[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4\}$ e foram geradas a partir da referência (Downs e Hall-Wallace, 2003).

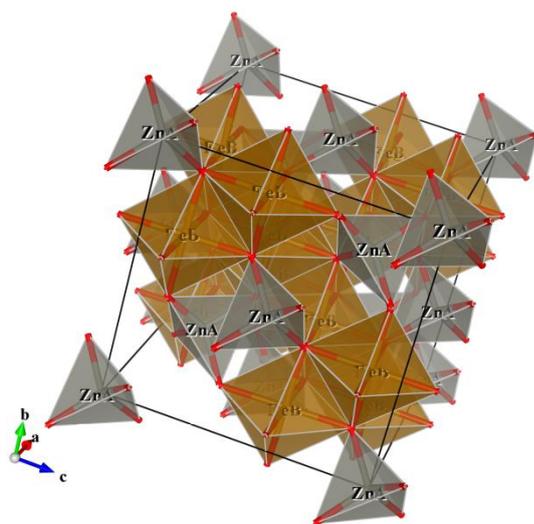


Figura 3: Representação do ZnFe_2O_4 , considerando um espinélio normal perfeito.

Segundo Gomes *et al.* (2011) a ocorrência da inversão parcial parece ser fortemente dependente do método utilizado para preparar o ZnFe_2O_4 . Métodos que usam tratamento de alta temperatura geralmente levam à estrutura espinélio ideal normal, e que técnicas mecanoquímica e em condições brandas “*chemie douce*” levam a um não-equilíbrio entre os sítios. Para as nanopartículas feitas por co-precipitação, foi encontrado grau de inversão de 0,33; valor obtido por refinamento Rietveld⁴. Popescu *et al.* (2010) também relataram a mesma influência quando sintetizaram o material por dois métodos, co-precipitação e hidrotermal, e concluíram que o método de síntese tem influência importante sobre a morfologia, estrutura e comportamento magnético das ferritas de zinco e no caso, o método hidrotermal levou a resultados magnéticos superiores.

Akhtar *et al.* (2009) utilizaram a espectroscopia da estrutura fina de absorção (EXAFS) como uma técnica poderosa para a caracterização estrutural de cada espécie atômica, incluindo distâncias de ligação, número de coordenação e tipo de vizinhos mais

⁴ Hugo M. Rietveld (1932 -) – cristalógrafo holandês, famoso pelo desenvolvimento de um método de refinamento cristalográfico, pelo qual recebeu diversos títulos.

próximos em torno do átomo central. E encontraram que 25% dos átomos de zinco estavam em sítios octaédricos. Observações similares com relação à técnica foram realizadas por Tanaka *et al.* (1998).

Usando a espectroscopia Mössbauer, Wang *et al.* (2004) encontraram parâmetros de inversão $\delta = 0,36$ e $\delta = 0,38$ para amostras sintetizadas pelo método sol-gel com diâmetro de partículas, 6 e 20 nm, respectivamente. Já Anantharaman *et al.* (1998) utilizando a técnica espalhamento de íons de baixa energia (LEIS) relataram que os sítios preferencialmente expostos na superfície do espinélio eram octaédricos, e também verificaram que a diminuição do tamanho da partícula aumentava o número de íons de zinco nos sítios octaédricos.

Blanco-Gutiérrez *et al.* (2011) que estudaram as ferritas de zinco por espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES), observaram que, com a diminuição do tamanho da partícula, uma maior troca entre os cátions Zn^{2+} nos sítios A e Fe^{3+} nos sítios B ocorre, e também notou que, para os dois métodos de síntese aplicados em seu trabalho (solvotermal e sol-gel), partículas com tamanhos similares, por métodos diferentes, tinham distribuição de sítios diferentes, e isso evidenciava a influência do método.

Tratando do emprego das ferritas, Lv *et al.* (2010) produziram ferritas de zinco com morfologia semelhante a flores e concluíram que o material possuía alta estabilidade fotocatalítica e que era um candidato à produção de H_2 . Sobre fotocatalise, é de extrema conveniência abordar o trabalho de Li *et al.* (2011) que utilizaram a ferrita de zinco suportada em nanotubos de TiO_2 (um dos fotocatalisadores mais utilizados) e observaram que a impregnação reforçava a resposta do material sob a luz ultravioleta. Concluíram que a recombinação dos portadores de carga fornecia um material com características eficientes para a fabricação de catalisadores que respondessem à luz visível ou fotocatalisadores de melhor desempenho. A Figura 4 apresenta uma representação gráfica do trabalho do Li *et al.* (2011)

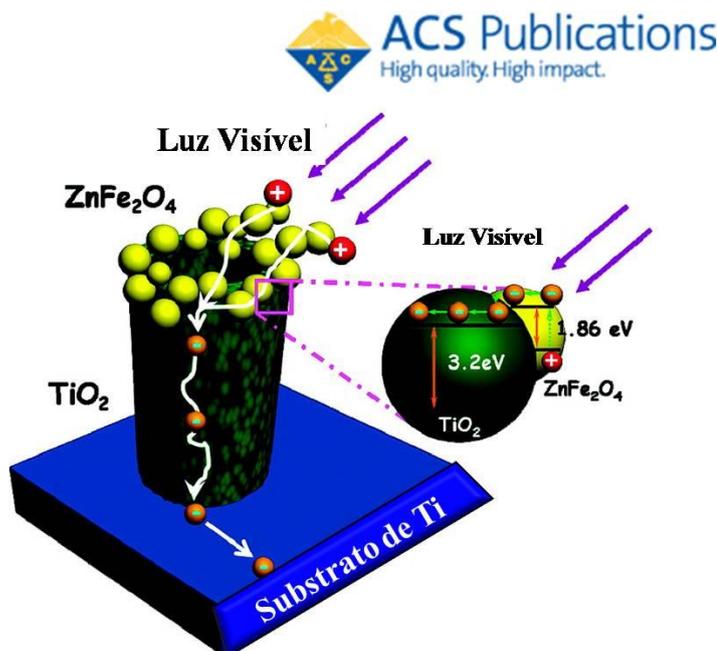


Figura 4: Ilustração do transporte de carga da ferrita de zinco e seu suporte (LI *et al.*, 2011) autorização para reprodução e modificação em anexo.

Modificações superficiais em ferritas também já foram trabalhadas, por exemplo, Liu *et al.* (2011) utilizaram ferrita de zinco sulfatada para catálise do corante diazo, Preto Reativo KN-GR, usando reações do tipo Fenton. Concluíram que a superfície sulfatada trazia benefícios com relação ao aumento da quantidade de sítios ativos, e também que suas amostras se ajustavam melhor às variações no pH (o que o torna muito atraente para aplicações industriais) e que o material pode possuir estabilidade a longo prazo. Ainda sobre a degradação de corante, Li *et al.* (2011) também observaram que nanoesferas de ZnFe₂O₄ demonstraram atividade catalítica excepcionalmente superior outras nanopartículas ZnFe₂O₄, na degradação do corante Rodamina B sob irradiação da lâmpada Xe.

Fan *et al.* (2009) observaram, para a decomposição do ácido laranja II, que os tamanhos de cristalito reduzidos de ZnFe₂O₄ podem levar ao aumento da atividade fotocatalítica, provenientes do efeito de confinamento quântico e da área superficial elevada.

3.3. CuFe₂O₄

A ferrita de cobre tem uma característica interessante que não é comum nas demais, ela pode ter estrutura tanto tetragonal ($I4_1/amd$) quanto cúbica ($Fd\bar{3}m$). Estas duas estruturas estão apresentadas na Figura 5, onde apenas estão apresentados os poliedros de ferro em sítio tetraédrico e cobre em sítio octaédrico. A metade dos íons ferro encontrados no sítio

octaédrico foram ocultados para melhor visualização. Os elementos estão dispostos segundo o sítio ocupado $\{(Fe^{3+})[Cu^{2+}Fe^{3+}]O_4\}$, e foram gerados da referência (Downs e Hall-Wallace, 2003).

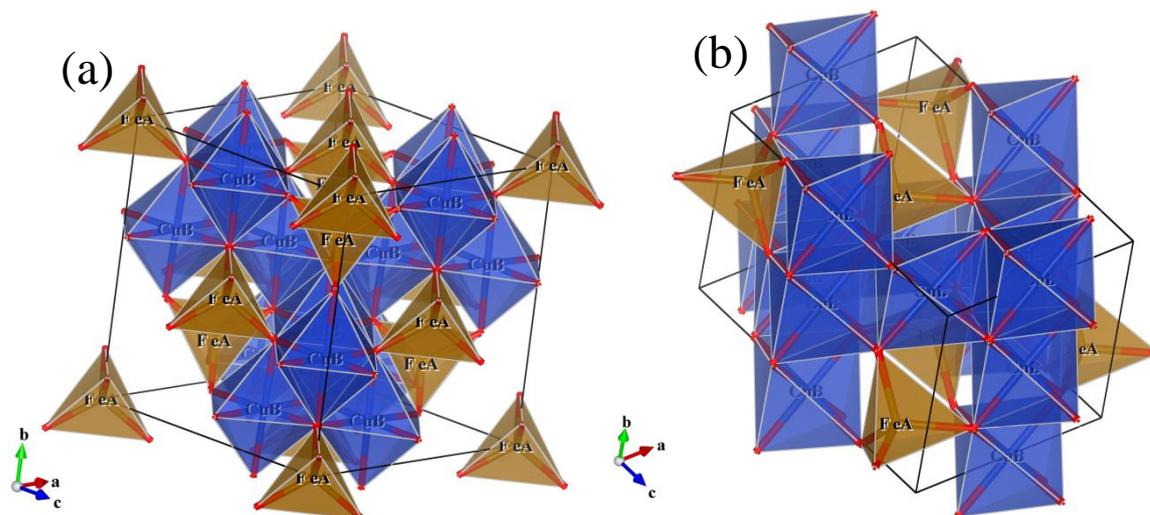


Figura 5: Representação do $CuFe_2O_4$, com estrutura (a) cúbica e (b) tetragonal, considerando um espinélio inverso perfeito.

A formação de uma dessas fases é estimulada usualmente pelo método de síntese. Em seu trabalho, Nedkov *et al.* (2006) colocaram que, quando sintetizado utilizando métodos clássicos (reações no estado sólido) o espinélio com fórmula $CuFe_2O_4$ tem uma estrutura tetragonal do tipo hausmanita, com parâmetros de rede $a \cong 8,20 \text{ \AA}$ e $c \cong 8,60 \text{ \AA}$, sendo $c/a \cong 1,05$. Assim a estrutura do $CuFe_2O_4$ é considerada como sendo de um espinélio deformado tetragonalmente ao longo da direção $\langle 011 \rangle$. Eles também relataram que a ferrita de cobre apresenta-se de forma cúbica ou tetragonal em função da temperatura, sendo que, acima de 675 K, a estrutura tetragonal transforma-se em cúbica, proposição também observada por Baubet *et al.* (2000), que observaram a migração dos íons cobre em suas amostras, que receberam tratamento térmico em temperaturas acima de 673 K. Um déficit de Cu^{2+} nos sítios B leva à ausência da distorção Jahn-Teller cooperativa de forma ativa, de forma que a cristalização preferencial da célula é cúbica. Robbins e Darcy (1966) relataram sobre o efeito Jahn-Teller e sua participação na mudança da estrutura, no entanto, colocaram que o efeito que acontecia para a ferrita de cobre não deveria ser tomado como um exemplo geral. O trabalho do Darul (2009) acrescenta ainda que a estrutura tetragonal ($I4_1/amd$) para o caso da ferrita de cobre pode ser melhor representada por uma deformada tetragonalmente, pertencente ao grupo ($F4_1/ddm$) que seria uma estrutura não-padrão de face centrada. Ele também colocou a partir do efeito Jahn-Teller, que um alongamento no eixo Z deixaria a

célula unitária com $c/a > 1$ e que uma contração neste levaria ao achatamento da célula $c/a < 1$. No entanto, é importante inferir que ele não trabalhou com ferritas que apresentavam planos tetragonais. A representação do efeito Jahn-Teller⁵, segundo a TCC, pode ser observada na Figura 6.

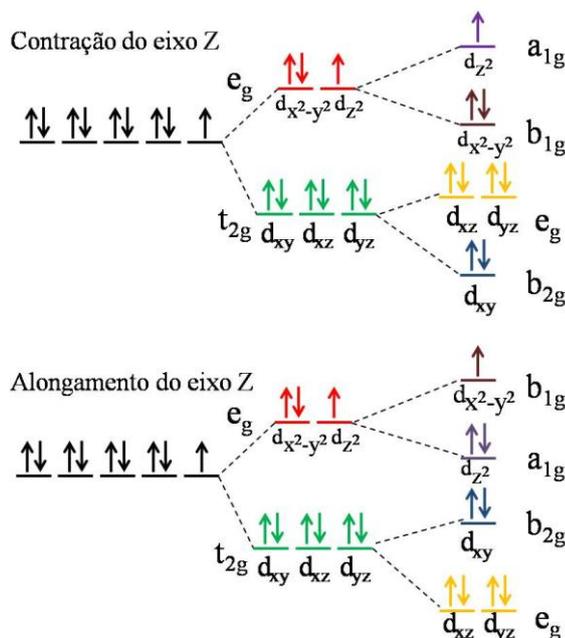


Figura 6: Representação do efeito Jahn-Teller para a configuração d^9 do íon cobre.

Em relação às aplicações, a ferrita de cobre pode ser utilizada na catálise. No trabalho de Liu e Fu (2010) os autores estudaram a ferrita de cobre como catalisador para a formação 2,3,5-trimetil-1,4-benzoquinona que é um dos precursores da síntese da vitamina E.

Na área ambiental, há diversos problemas com corantes, despejados por inúmeros setores industriais, conforme já apresentado a ferrita de zinco é utilizada nesse segmento, mas a ferrita de cobre também é utilizada. Zhang *et al.* (2007) observaram que a ferrita de cobre, suportada no carvão ativado, possuía relevante decomposição do corante Ácido Laranja II, bem como no trabalho de Wu *et al.* (2004), que testaram a ferrita pura (sem suporte) e observaram que, além de possuir grande capacidade adsorptiva do Ácido Vermelho B, também possuía grande atividade catalítica sobre este e ainda poderia ser reutilizado após reativação.

Rezlescu *et al.* (2007) estudaram algumas ferritas como sensores de gás e observaram que para gases redutores, em especial GLP, a ferrita de cobre possuía alto desempenho, mesmo sendo, do grupo testado por eles, a que possuía menor área superficial ($2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A alta sensibilidade, no entanto, não era acompanhada de alta seletividade. A explicação foi

⁵ O efeito Jahn-Teller, foi descoberto pelo químico britânico Hermann Arthur Jahn e pelo físico húngaro-americano Edward Teller. Foi anunciado pelos cientistas em 1937 no artigo intitulado “*Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I. Orbital Degeneracy*”.

atribuída pelos autores, à formação de Cu^+ durante a oxidação dos gases redutores. E a elevada condutividade em suas amostras estaria ligada aos seguintes processos de transferência de carga ($\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ e $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$).

Para aplicações magnéticas segundo Desari *et al.* (2002) a ferrita cúbica possui maior magnetização que a tetragonal por reação do estado sólido. A ferrita tetragonal possui uma magnetização de 1700 G, e a cúbica é difícil de estabilizar completamente. Em trabalhos prévios ao deles a magnetização máxima obtida foi de 2400 G, no entanto, em seu trabalho utilizando pulverização por rádio frequência conseguiu estabilizar a fase cúbica com resfriamento brusco de uma amostra a 1073 K e esta amostra apresentou magnetização de 3550 G e valor de coercitividade de 430 Oe⁶.

3.4. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

As ferritas mistas são extremamente comuns. O estudo quanto à dopagem e composições de materiais cerâmicos é um ponto fundamental desta área e áreas afins. Esse interesse se dá devido às propriedades trazidas pelos efeitos associados as perturbações eletrônicas provocadas pelos dopantes ou a massiva perturbação provocada nas composições, especialmente quando os íons possuem propriedades bastante distintas. Como os metais não possuem propriedades lineares, cada dopante ou composição modificam o material, alterando também as suas propriedades.

A inserção do cobre na ferrita de zinco é, então, um exemplo das modificações trazidas pela composição pois, a ferrita de zinco e a ferrita de cobre possuem, majoritariamente, estruturas do tipo normal e inversa, respectivamente. A Figura 7 apresenta a estrutura da composição $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, em que os elementos estão dispostos segundo o sítio ocupado $\{(\text{Zn}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+})[\text{Cu}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{1,5}^{3+}]\text{O}_4\}$. A Figura foi gerada a partir da referência (Downs e Hall-Wallace, 2003) e embora ocupem tanto os sítios A quanto o B, os poliedros dos íons ferro foram omitidos, para uma melhor visualização.

⁶ Hans Christian Ørsted (1777-1851) – físico e químico dinamarquês, famoso por descobrir que as correntes elétricas podem gerar campos magnéticos.

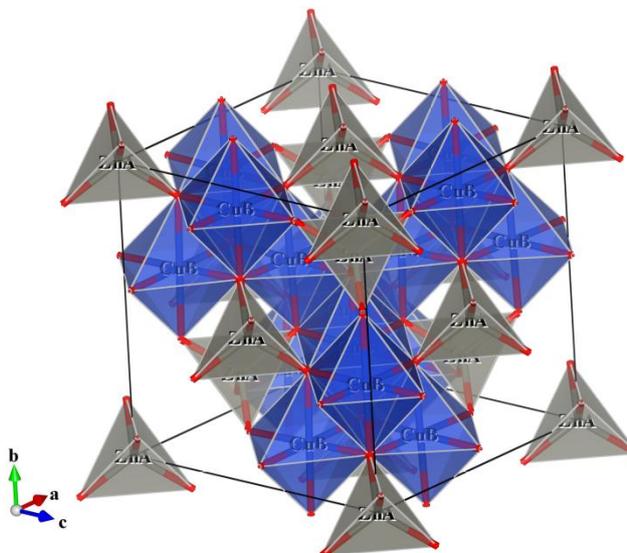


Figura 7: Representação do sistema $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$, considerando todo o zinco em sítio tetraédrico e todo o cobre em sítio octaédrico.

Sugimoto (1999) em seu trabalho estudou a história das ferritas e relatou que:

“em 1932 no Japão, Kato e Takei, que eram pesquisadores em química, fizeram, por acaso, duas grandes descobertas em relação às ferritas. A primeira que uma solução sólida de magnetita e ferrita de cobalto eram fortemente magnetizadas a 573 K e que a solução sólida tinha aplicações práticas. A segunda quando misturaram uma grande quantidade de uma ferrita do tipo espinélio normal que praticamente não apresentavam magnetização com uma ferrita do tipo espinélio inversa que apresentava forte magnetização. Por uma questão de comportamento, entendia-se que tal tentativa resultaria em uma diminuição notável na magnetização das ferritas mistas, e os físicos nunca haviam tentado tal mistura por considerá-la estranha. Inesperadamente, Kato e Takei descobriram que a permeabilidade das ferritas mistas tinha multiplicado mais do que algumas dezenas de vezes. Este foi o nascimento do núcleo magnético de ferrita comercial. Naquela época os mesmos avaliavam ferritas de cobre-zinco como o melhor material para núcleo, pois todas as ferritas foram queimadas a 1273 K em um forno com impossibilidade de elevar a temperatura além da citada”.

Ravinder (1999) estudou o efeito termoelétrico nas ferritas de cobre e zinco com composições variando de 0 a 1 com incremento de 0,2 , e usou para tal os coeficientes de Seebeck⁷. Em seu estudo observou que uma pequena quantidade de zinco aumentava consideravelmente o coeficiente Seebeck. Com o mesmo intento, Fayek *et al.*, (2009) substituíram em 25% Fe por Ga, e observaram em conjunto com a modificação de zinco na amostra, que o mecanismo de condução desse material era responsabilidade das interações [Cu-Cu] e [Fe³⁺-O²⁻-Fe³⁺].

Lipare *et al.* (2004) estudando as propriedades dielétricas da ferrita de cobre e zinco dopadas com LiCl, observaram que a variação dos parâmetros de rede respeitavam a lei de Vegard⁸.

3.5. Técnicas utilizadas para realização das sínteses

Como já vimos o método de síntese traz diversas modificações ao material. No presente trabalho, quatro métodos foram utilizados, entre eles: Hidrotermal assistido por microondas, precursores poliméricos, reação de estado sólido e decomposição térmica. Cada um desses métodos será descrito a seguir.

3.5.1. Hidrotermal assistida por micro-ondas (HMO)

A pesquisa hidrotérmica teve origem na Europa no final do século 19 e início do século 20. No início, a técnica vinha se tornando bastante popular, mas as autoclaves, necessárias para a elevação da pressão e retenção do solvente eram muito rudimentares, o que gerava muitos problemas (risco de explosões). A maioria dos trabalhos realizados no final do século 19 foi confinada à Europa na área de mineralogia, petrologia e geoquímica. (BYRAPPÀ e YOSHIMURA, 2001).

Com a introdução das autoclaves de aço, as pressões puderam ser elevadas para mais de 10 bar, tornando possível que novos materiais fossem desenvolvidos. Até então, a maioria dos trabalhos nessa área era direcionado para silicatos. Antes da utilização das autoclaves de aço, essa técnica era conhecida como “aquela que é utilizada na síntese de silicatos”.

⁷ Thomas Johann Seebeck (1770 – 1831) – físico letão, responsável pela descoberta do efeito termoelétrico em 1821.

⁸ Lars Vegard (1880 - 1963) – físico químico norueguês, mais conhecido pelos seus brilhantes trabalhos sobre a aurora boreal. Formulou uma lei sobre a linearidade em soluções sólidas, que leva o seu nome.

Inúmeros óxidos metálicos e outros componentes praticamente insolúveis em água até o ponto de ebulição da mesma mostram uma solubilidade apreciável quando a temperatura e a pressão são elevadas acima de 100°C e de 1 atmosfera, respectivamente. Esses materiais podem ser cristalizados pelo método hidrotermal. Óxidos são usualmente cristalizados a partir de soluções alcalinas e metais a partir de soluções ácidas (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001)

Byrappa e Yoshimura (2001) relatam para a síntese da hexaferritas de bário, que esta, pode ser realizada a partir da goetita e do hidróxido de bário em temperaturas de 473 a 573 K, utilizando o método hidrotermal convencional. A constante de desidratação aumentou com o aumento da área de superfície da partícula. Assim, a ferrita de bário se formou com a incorporação do bário no decorrer da desidratação. A formação da hexaferrita mostrou-se extremamente dependente da concentração de hidroxidos de ferro e de bário e essas dependem do agente alcalinizante NaOH. Isto tem como resultado o rendimento final da ferrita, o qual aumentou com a concentração do NaOH. Também observaram que quanto maior a quantidade de NaOH, menor o tamanho da partícula. Assim o material foi dito apresentar cristalização facilitada e menor crescimento da partícula sob condições mais alcalinas.

Embora, o processo hidrotermal convencional tenha mostrado bons resultados, a introdução de uma nova fonte de calor para realizar a este tipo de síntese vem tornando-a popular. Esta fonte se refere às micro-ondas, e a atração é principalmente devido à alta cinética agregada às micro-ondas que por muitas vezes vem reduzindo o tempo de síntese com relação ao método convencional (Figura 8).

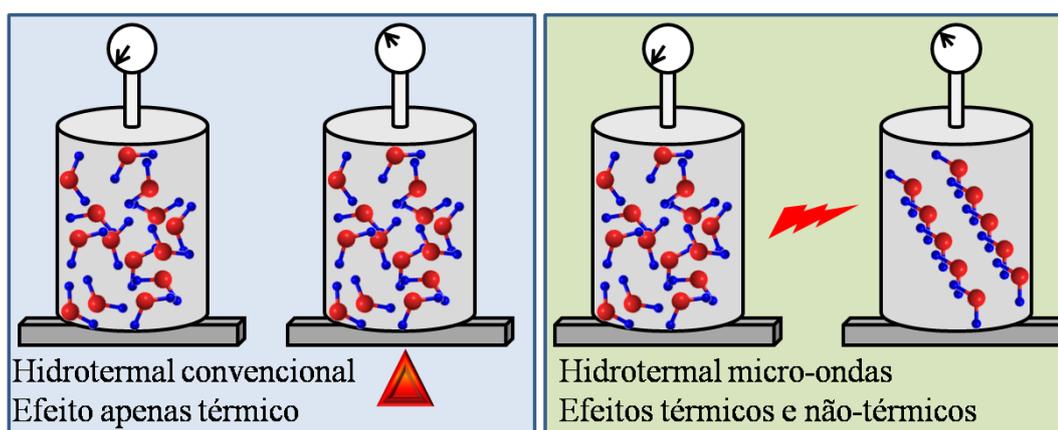


Figura 8: Ilustração demonstrando de forma simplificada a diferença entre o aquecimento convencional e o auxiliado por micro-ondas.

O aquecimento através das micro-ondas advém da interação do material com a radiação eletromagnética, devido ao fenômeno de polarização dipolar. Assim quanto maior a

polaridade, maior a interação com as micro-ondas (PERREUX e LOUPY, 2001). A Figura 9 apresenta uma ilustração da mesma reação ocorrendo sob a influência do aquecimento convencional e o aquecimento induzido por micro-ondas.

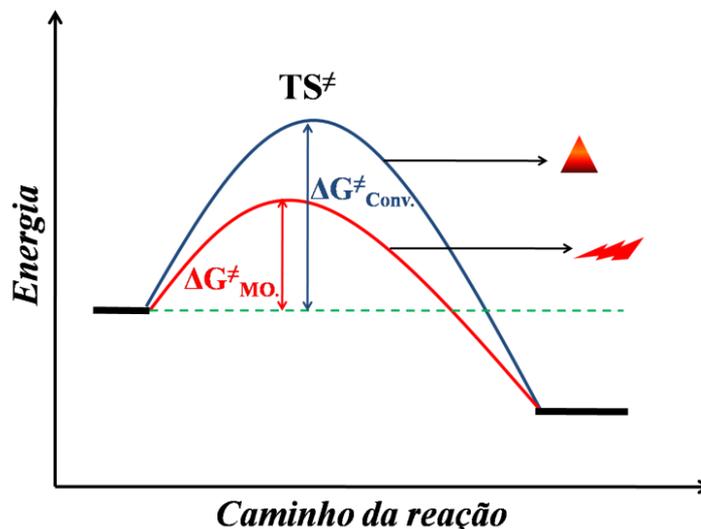


Figura 9: Estabilização relativa de um estado transição mais polar, Figura adaptada de [MS 28].

Perreux e Loupy (2001) propuseram que se considerada a equação de Arrhenius⁹ (Eq.1), é possível observar as nuances da influência das micro-ondas em seus fatores, por exemplo, o fator pré-exponencial A , que é uma relação empírica entre a temperatura e a velocidade de reação, usualmente associada à frequência de colisão, pode ser influenciado fortemente, pelo direcionamento mútuo em moléculas polares. Assim uma reação pode correr de forma mais eficiente mesmo sem afetar os demais fatores.

$$k = Ae^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em relação à energia de ativação, esta é dependente da entalpia, entropia e temperatura (Eq.2). A magnitude do termo $-T\Delta S^\ddagger$ é influenciada pelo aquecimento das micro-ondas, devido a sua “organização”, a qual induz a polarização dipolar, quando comparada com o aquecimento convencional.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (\text{Eq. 2})$$

⁹ Svante August Arrhenius (1859-1927) – físico e químico sueco, ganhou o Nobel de química em 1903 sob a justificativa “em reconhecimento pelos extraordinários serviços que tem prestado para o avanço da química por sua teoria da dissociação eletrolítica”. Os primeiros passos para a equação de Arrhenius foi dado por Jacobus Henricus van't Hoff Jr. (1852-1911) químico holandês, primeiro à receber o Nobel em química (1901) sob a justificativa “em reconhecimento pelos extraordinários serviços que tem prestado pela descoberta das leis da dinâmica química e da pressão osmótica em soluções”.

Sobre os fatores não térmicos também é possível observar no trabalho de Kennedy *et al.* (2011), que como conclusão do aquecimento por micro-ondas escreveram “Pela primeira vez, observou-se inversão fase líquido-líquido induzida por micro-ondas para misturas acetonitrila-ciclohexano: a camada de acetonitrila que inicialmente estava na parte inferior da mistura, depois de 10 seg de aquecimento sob micro-ondas, as fases inverteram e a acetonitrila tornou-se a fase superior da mistura, devido a diminuição da densidade. Isto não podia ser alcançado por meio de aquecimento convencional.”

Vários autores sintetizaram ferritas de cobre ou zinco pelo método hidrotermal/solvotermal, na forma convencional, conforme apresentado na Tabela 1. No entanto, nenhum trabalho com a ferrita mista com estequiometria restrita a cobre e zinco foi encontrado para esse método.

Sínteses para a produção de ferritas utilizando a técnica HMO foi realizada por KOMARNENI *et al.* (1998), as condições dessas sínteses estão expostos na Tabela 1. Em seu trabalho eles também tentaram sintetizar CuFe_2O_4 , no entanto nas condições que estavam tentando sintetizar, não conseguiram obter a fase.

Chen *et al.* (2011) sintetizou ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com ($x=0,1-0,4$) pelo método hidrotermal de micro-ondas a 453 K, para observar o efeito da inserção do cobre nessa ferrita, e (RAJU *et al.*, 2006) sintetizou ferritas contendo Mg-Cu-Zn pelo mesmo método com a adição de chumbo, a 433 K.

CONRAD *et al.* (2010) sintetizou pelo método hidrotermal assistido de micro-ondas galatos do tipo $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cu}$, com adição de cobre até 25% em um equipamento MARS5 com 2,45 GHz e potência de 1600 W.

Tabela 1: Ferritas sintetizadas pelo método hidrotermal convencional e assistido por microondas.

Síntese pelo método Hidrotermal						
Método	Reagente	t(h)	T(K)	Meio	Fases	Ref.
HC	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	473	NaOH	Cúbica	(POPESCU <i>et al.</i> , 2010)
HC	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O	30	373	Na ₂ C ₂ O ₄ , C ₁₉ H ₄₂ BrN	Cúbica	(LV <i>et al.</i> , 2010)
HCS (etileno glicol)	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	12	453	CH ₃ COONa	Cúbica	(LI <i>et al.</i> , 2011)
HC	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	12	393	NaBH ₄	Cúbica	(REDDY, M. P. <i>et al.</i> , 2010)
HCS (etanol)	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	12	453	óxido de grafeno	Cúbica	(FU e WANG, 2011)
HCS (etileno glicol)	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2 - 288	433 e 473	KOH	Cúbica	(BLANCO-GUTIÉRREZ <i>et al.</i> , 2010)
HCS (etileno glicol)	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2	473	KOH	Cúbica	(MAKOVEC <i>et al.</i> , 1999)
HC	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O e CuSO ₄ .5H ₂ O	12 -- 36	373-423	NaOH	Na maioria dos casos única (e cúbica)	(RASHAD <i>et al.</i> , 2012)
HCS (PEG/água)	CuCl ₂ e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	30	433	NaOH	Cúbica	(DU <i>et al.</i> , 2005)
HCS (etileno glicol)	ZnCl ₂ e FeCl ₃ .6H ₂ O	24-48	443-473	CH ₃ COONH ₄	Cúbica	(YAN <i>et al.</i> , 2008)
HMO	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2h	467	NH ₄ OH	Cúbica	
HMO*	Co(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2h	467	NH ₄ OH	Cúbica	(KOMARNENI <i>et al.</i> , 1998)
HMO*	Ni(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2h	467	NH ₄ OH	Cúbica	
HMO*	Mn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2h	467	NH ₄ OH	Cúbica	

3.5.2. Precursores poliméricos (PP)

O método dos precursores poliméricos, é derivado do método Pechini¹⁰, que por sua vez é um tipo do método sol-gel.

Esse método, de forma simplificada, está baseado na quelação dos metais com o ácido cítrico, e após esse processo, é feita a polimerização do citrato a partir da adição do etileno glicol. A reação de polimerização é endotérmica necessitando aquecimento (~373 K).

As limitações deste método recaem no controle do tamanho de partícula e da morfologia da partícula. A principal causa dessa limitação está ligada ao modo que os cátions estão presos no gel polimérico, que dessa forma reduzem a habilidade de crescimento controlado das partículas (Lalena e Cleary, 2010).

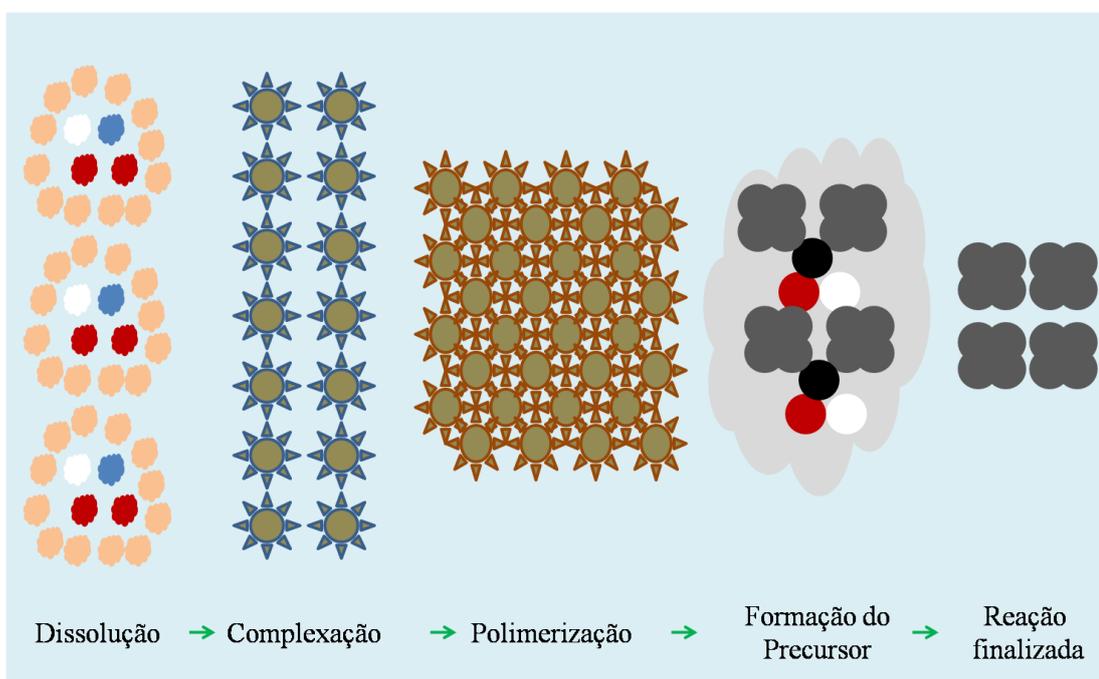


Figura 10: Ilustração das etapas que ocorrem na reação dos precursores poliméricos.

¹⁰ Maggio P Pechini (1923-) – inventor norte-americano, conhecido no meio dos pesquisadores que trabalham com síntese de materiais cerâmicos, pelo desenvolvimento de um método de síntese, U. S. Patent No. 3.330.697 (1967).

Tabela 2: Ferritas de cobre e de zinco sintetizadas pelo método precursores poliméricos.

Síntese pelo método dos precursores poliméricos						
Método	Reagente	t (h)	T (K)	Meio	Fases	Ref.
Método do nitrato (sem a adição de polietileno glicol)	Zn(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1	673 -1273	-	cúbica	(SINGH <i>et al.</i> , 2011)
Método Pechini	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	1073		cúbica	(PAILHÉ <i>et al.</i> , 2008)
Método do Citrato	CH ₂ Cu ₂ O ₅ + C ₆ H ₅ FeO ₇ . xH ₂ O	0,083- 0,5	573 - 1273	Acetona	cúbica	(THAPA <i>et al.</i> , 2010)
Método do Citrato	Cu(NO ₃) ₂ .nH ₂ O e Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	5	573 - 1173	-	cúbica e tetragonal	(DARUL, 2009)

3.5.3. Reação no estado sólido (ES)

A técnica de reação do estado sólido certamente é uma das mais difundidas e uma das mais antigas na preparação de óxidos mistos. Isso se dá devido à “grande facilidade” em sua preparação, pois ela consiste, basicamente, da mistura estequiométrica dos óxidos e em seguida da sua calcinação a altas temperaturas.

De forma minuciosa, existem alguns parâmetros que devem ser considerados para a realização desse tipo de síntese: i) a escolha apropriada dos materiais de partida, para definição da composição, considerando ainda que, a área superficial está diretamente ligada a sua reatividade; ii) pesagem do material, para manutenção da estequiometria; iii) homogeneização dos materiais de partida em almofariz ou em moinho; iv) compactação, prensagem ou pelotização; v) tratamento térmico, usualmente em altas temperaturas.

As amostras desse tipo de reação necessitam de temperaturas elevadas, para que haja interdifusão catiônica. Isso ocorre devido à grande estabilidade de óxidos e carbonatos, usados nesse tipo de reação. A reação primária é induzida pelo curto caminho de reação

(contato superficial), mas a completa reação é lenta devido à baixa mobilidade difusiva a longas distâncias. Devido a esse problema, alguns materiais podem necessitar de várias moagens e queimas, para obtenção de uma fase única (KAKIHANA, 1996).

Kakihana (1996) também relata alguns problemas do método, associados à não uniformidade da partícula e à perda de estequiometria por volatilização de um reagente, a altas temperaturas, entre eles o PbO (óxido de chumbo) e Tl_2O_3 (óxido de tálio). A Figura 11 traz uma ilustração do processo de formação de uma ferrita mista de cobre e zinco.

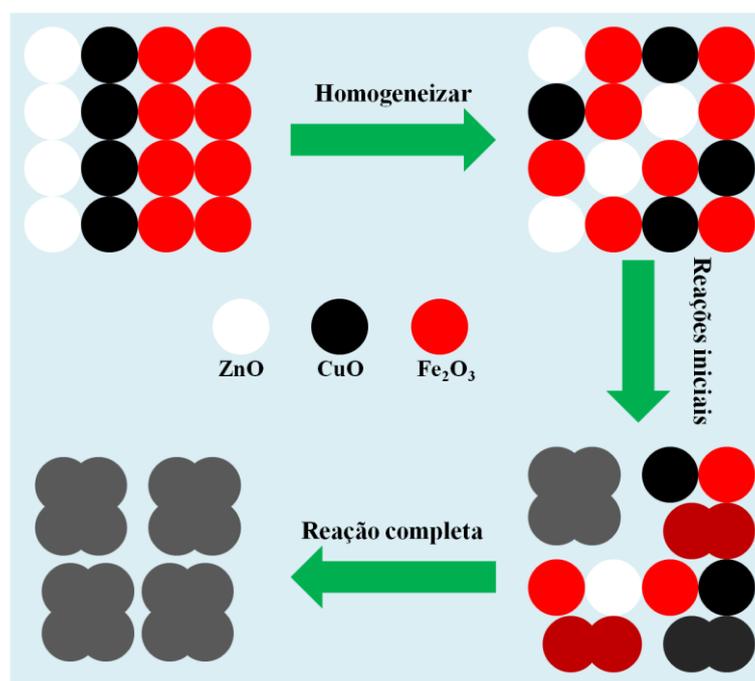


Figura 11: Ilustração do processo reação do estado sólido.

A Tabela 3 ilustra resultados da ferrita de zinco, cobre e mista, obtidas reação no estado sólido. No presente trabalho, este método foi utilizado como referência, por ser o único dos métodos abordados, há possuir mais referências de ferritas mistas de cobre e zinco.

Tabela 3: Ferritas de cobre de zinco e de cobre e zinco, sintetizadas pelo método de reações de estado sólido.

Síntese pelo método reações do estado sólido					
Reagente	t(h)	T(K)	Meio	Fases	Ref.
ZnO + Fe ₂ O ₃	48	1473	-	cúbica	(SINGH <i>et al.</i> , 2011)
ZnO + Fe ₂ O ₃	muitas horas	1223	-	cúbica	(ANANTHARAMAN <i>et al.</i> , 1998)
ZnO + Fe ₂ O ₃	3	1375	Na ₂ WO ₄ , WO ₃	cúbica	(WANG <i>et al.</i> , 2003)
ZnO + Fe ₂ O ₃	2	1273	-	cúbica	(SHIMADA <i>et al.</i> , 2004)
ZnO + Fe ₂ O ₃	~ 2	1473 - 1573	-	cúbica	(KAIDA <i>et al.</i> , 1975)
Zn + Fe ₃ O ₄	0,5	400 - 800	-	outras + ferrita	(BOTTA <i>et al.</i> , 2003)
ZnO + Fe ₂ O ₃	~ 1	1173	-	cúbica	(TANAKA <i>et al.</i> , 1998)
ZnO + Fe ₂ O ₃	~ 2	1473 - 1573	-	cúbica	(HANSSON <i>et al.</i> , 2012)
CuO + Fe ₂ O ₃	24	1223 - 1423	-	cúbica	(PARFENOV e NAZIPOV, 2002)
CuO + Fe ₂ O ₃	72	1173	-	tetragonal	(GOYA e RECHENBERG, 1998)
CuO + Fe ₂ O ₃	4	1473	-	tetragonal	(REZLESCU e REZLESCU, 1974)
ZnO+CuO + Fe ₂ O ₃		1473	-	cúbica	(RAVINDER, 1999)
ZnO+CuO + Fe ₂ O ₃	30	1223	-	cúbica	(LIPARE <i>et al.</i> , 2004)
ZnO+CuO + Fe ₂ O ₃	6	1273	-	-	(MARIA <i>et al.</i> , 2010)
ZnO+CuO + Fe ₂ O ₃	30	1223	CaCl ₂	cúbica	(LIPARE <i>et al.</i> , 2003)
ZnO+CuO + Fe ₂ O ₃	15	1373	-	cúbica	(MOUNKACHI <i>et al.</i> , 2011)
ZnO+CuO + Fe ₂ O ₃	8	1273-1473	-	cúbica e tetragonal	(ATA-ALLAH <i>et al.</i> , 2005)
ZnO+CuO + Fe ₂ O ₃	4	1403	-	cúbica	(AJMAL e MAQSOOD, 2008)

3.5.4. Decomposição térmica (CA)

O método de decomposição térmica consiste na queima dos precursores (no caso, sais metálicos), para formar o material de interesse. O processo é apenas controlado pelo conhecimento da espécie final que se deseja obter.

Na química analítica clássica, o método termogravimétrico é em princípio, um método de decomposição. A avaliação da síntese por essa técnica é válida quando o produto final é conhecido, pois só assim o tratamento estequiométrico pode ser elucidado. Embora seja uma técnica simples de ser entendida para óxidos simples, como CaO, CuO, ZnO, etc., não é uma técnica simples quando trata-se de óxidos compostos.

Isso ocorre porque, em óxidos simples, tem-se na matriz da amostra uma fonte do metal que se quer estudar, que é calcinado até que os outros constituintes sejam decompostos em suas formas gasosas e se desprendam da amostra, ou ainda que sejam facilmente separados. Assim, amostras com alto teor de carbono, formam no final do processo gases simples como CO_x, compostos de nitratos expõem gases como NO_x, dependendo, da atmosfera oxigênio.

O método dos precursores poliméricos, por exemplo, é um método de decomposição, no entanto, o seu tratamento inicial o coloca em uma categoria especial desse método.

O método da decomposição térmica recebe este nome, quando não é necessário nenhum tratamento prévio (elaborado) da amostra, tornando-o assim de simplicidade considerável. Uma ilustração para o processo pode ser observado na Figura 12, que apresenta a decomposição do oxalato de cálcio em óxido de cálcio (esse material é usualmente utilizado para calibrar, analisadores térmicos, por possuir um processo de decomposição bem definido).

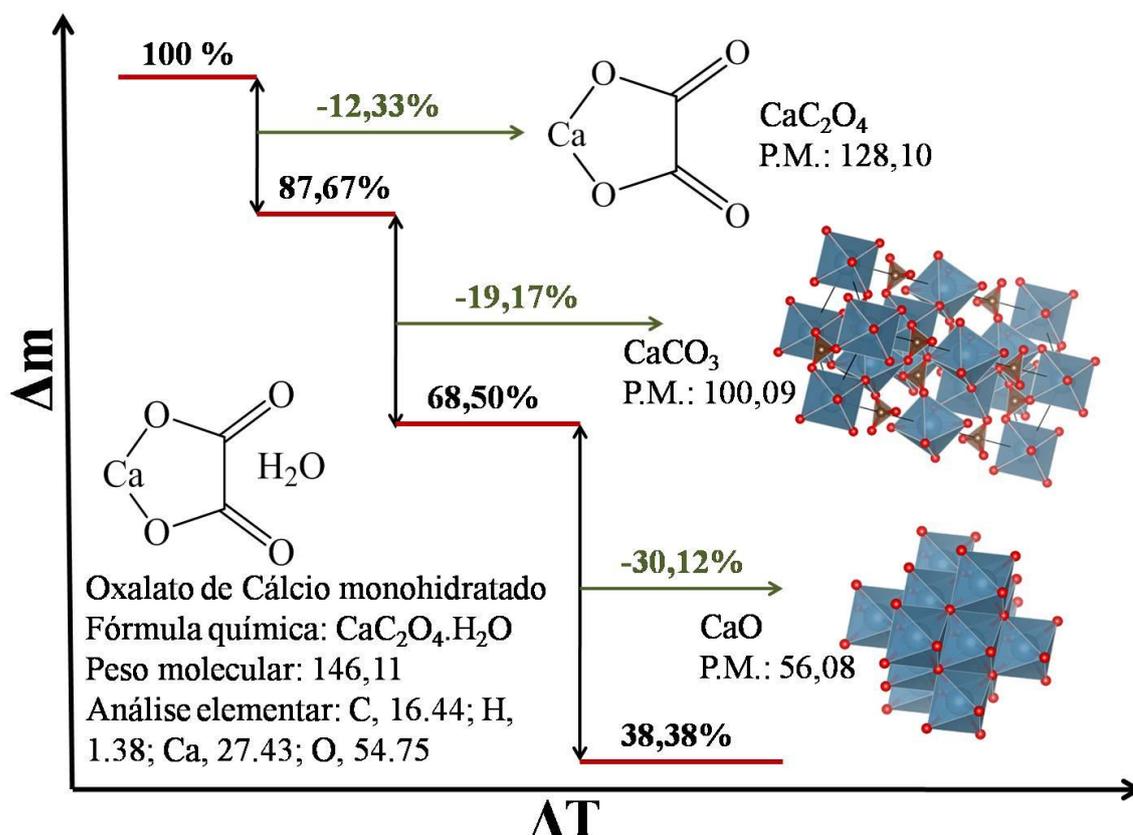


Figura 12: Ilustração do processo de decomposição térmica, partindo do oxalato de cálcio, para a formação do óxido de cálcio.

As ferritas já foram obtidas por este método. Blanco-Gutiérrez *et al.* (2011) utilizaram o método da decomposição para a síntese das ferritas de zinco. Eles misturaram uma quantidade estequiométrica de nitratos de ferro e zinco (colocando 5% a mais de zinco), moeram a mistura até homogeneização e a trataram termicamente a 1223 K em ar por 4 horas.

Já Farghali *et al.* (2007) sintetizaram a ferrita de cobre a partir dos acetato de ferro e cobre. Eles colocaram a mistura em um moinho de bolas por 6 h secaram em estufa e depois calcinaram a amostra a 1273 K por 2 h. Depois essas amostras foram pelletizadas a 973 K. Esta mesma ferrita também foi sintetizada por Murthy *et al.* (1987) que queimaram os nitratos de cobre e ferro a 973 K, com pós queima para pelletização de 1173 K. Foi verificado que a modificação estrutural através de tratamento térmico e rápido resfriamento da amostra, observando nos limites que amostra queimadas a 1173 K resfriadas lentamente e rapidamente geravam estruturas com $c/a = 1,062$ e $c/a = 1,000$, respectivamente.

4. METODOLOGIA

Todas as sínteses envolvidas no presente trabalho objetivaram conseguir a fórmula teórica $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$, com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$. Para tanto, quatro métodos de síntese foram avaliados HMO, PP, ES e o CA. Os parâmetros experimentais de cada método são descritos de forma mais detalhada em seus respectivos tópicos.

4.1. Materiais utilizados

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos de fábrica, sem purificação prévia. Estes estão descritos na Tabela 1 com seus respectivos graus de pureza, fórmula e abreviatura.

Tabela 4: Reagentes utilizados para a síntese das ferritas de cobre e zinco.

Reagentes Utilizados					
Reagente	Abreviação	Fórmula	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Origem	Pureza (%)
Acetato de Cobre	AcCu	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	199,64	Alfa Aesar	98 - 102
Acetato de Zinco	AcZn	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219,50	Vetec	P.A.
Nitrato Férrico Nonahidratado	NitFe	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00	Vetec	P.A.
Hidróxido de Sódio	-	NaOH	40,00	Vetec	P.A.
Hidróxido de Amônio	-	NH ₄ OH	35,05	Vetec	P.A.
Polietileno Glicol (600 Dalton)	PEG	$C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$	600,00	Acros Organics	99,99
Etileno Glicol	EG	$C_2H_6O_2$	62,07	Vetec	P.A.
Ácido Cítrico	AcCit	$C_6H_8O_7$	192,12	Cargill	-
Óxido de Cobre	-	CuO	79,54	Mallinckrodt	P.A.
Óxido de Zinco	-	ZnO	81,39	Synth	P.A.
Óxido de Ferro	-	Fe ₂ O ₃	159,69	Vetec	P.A.
Ácido Sulfúrico	-	H ₂ SO ₄	98,08	Vetec	95 - 98

Os dados dos equipamentos utilizados na síntese encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 5: Equipamentos utilizados no presente trabalho.

Equipamentos Utilizados na Síntese		
Nome do equipamento	Abreviação	Modelo / Fabricante
Equipamento Emissor de Micro-ondas	MO	RMW-1 Hidrothermal / IS-TEC
Centrífuga (500 RPM – 25°C)	-	himac CF 5RX / HITACHI
Estufa	-	315 SE / FANEM
Balança	-	B-TEC-U1000 / TECNAL
Agitador magnético e Chapa aquecedora	-	PC-420D / Corning
Mufla	-	EDGCON 3P 1800 / EDG
Mufla (USADA PARA O PRECURSOR)	-	EDG 3P 7000 / EDG
Mesa vibratória	-	Vibrotec CT025/ SERVITECH

Uma ilustração contendo as condições de tratamento térmico com relação ao tempo de síntese é apresentada na Figura 13 para um entendimento visual das diferenças nas sínteses.

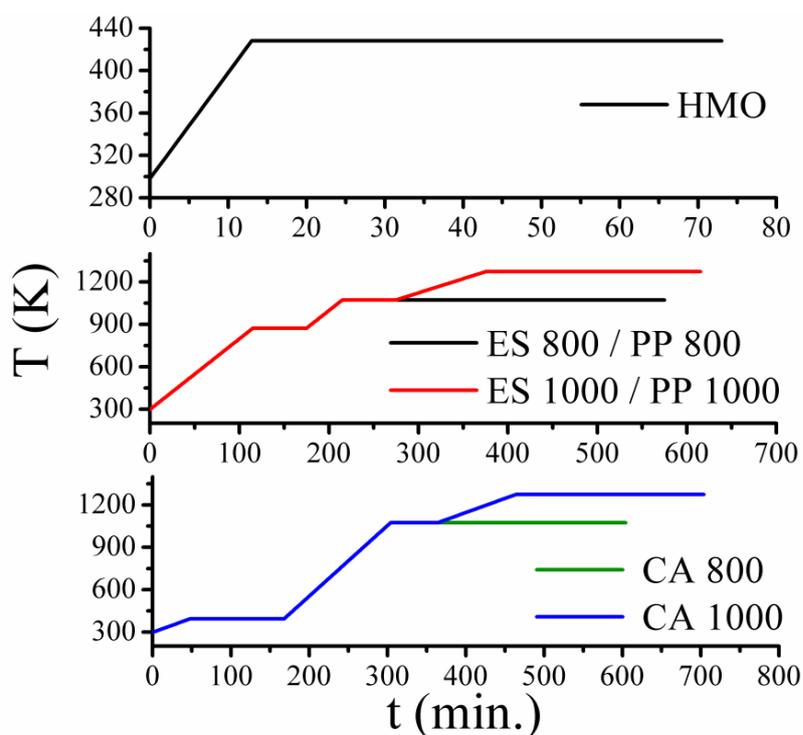


Figura 13: Representação teórica da temperatura com relação ao tempo das sínteses HMO, PP, ES, e CA.

4.2. Métodos de síntese

4.2.1. Síntese hidrotermal assistida de micro-ondas (HMO)

Para a síntese hidrotermal, foram feitas três soluções estoque cujas concentrações foram verificadas por AAS para melhor controle estequiométrico das sínteses composicionais os valores encontrados foram: para a solução do ferro $0,0511 \text{ mol.L}^{-1}$, para a solução de zinco $0,0619 \text{ mol.L}^{-1}$ e para a solução de cobre $0,0198 \text{ mol.L}^{-1}$. As soluções foram transferidas volumetricamente (bureta) para um béquer, em uma proporção que respeitasse a fórmula $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Os volumes utilizados encontram-se na tabela 6.

Tabela 6: Volumes utilizados para a síntese das ferritas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Composições	Solução de ferro (mL)	Solução de zinco (mL)	Solução de cobre (mL)
ZnFe_2O_4	48,9	74,0	0,0
$\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_5$	48,9	55,5	15,8
$\text{Zn}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_2\text{O}_6$	48,9	37,0	31,6
$\text{Zn}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_7$	48,9	18,5	47,3
CuFe_2O_4	48,9	0,0	63,1

A solução foi colocada sob agitação magnética e, após completa homogeneização, foi adicionado o agente alcalinizante. Para o caso alcalinizado com NaOH (5,0 mol/L), foi utilizado 5,0 mL desta solução, para o caso alcalinizado com NH_4OH (P.A.), foi utilizado 15,0 mL. A alcalinização fez com que o pH atingisse um valor por volta 13. Para os casos em que o direcionador (PEG 600) foi utilizado, ao final do passo anterior, foi colocado 0,5 g de PEG 600. Em seguida, a solução resultante foi colocada na autoclave de PTFE e acoplada ao MO. Após o processo o material foi lavado com água destilada por 7 vezes em uma centrífuga e seco em estufa por 8 h a 373 K. O pó foi então desaglomerado em almofariz de ágata, e foi passado por uma peneira de 200 mesh com o auxílio de uma mesa vibratória. A Figura 13 representa tanto os aparatos utilizados na síntese, quanto o equipamento.

A taxa de aquecimento utilizada foi a de 10 K/min., o tempo do patamar foi de 60 min. e a temperatura de 423K. A relação da temperatura e o tempo levando em consideração a taxa de aquecimento encontram-se na Figura 13.

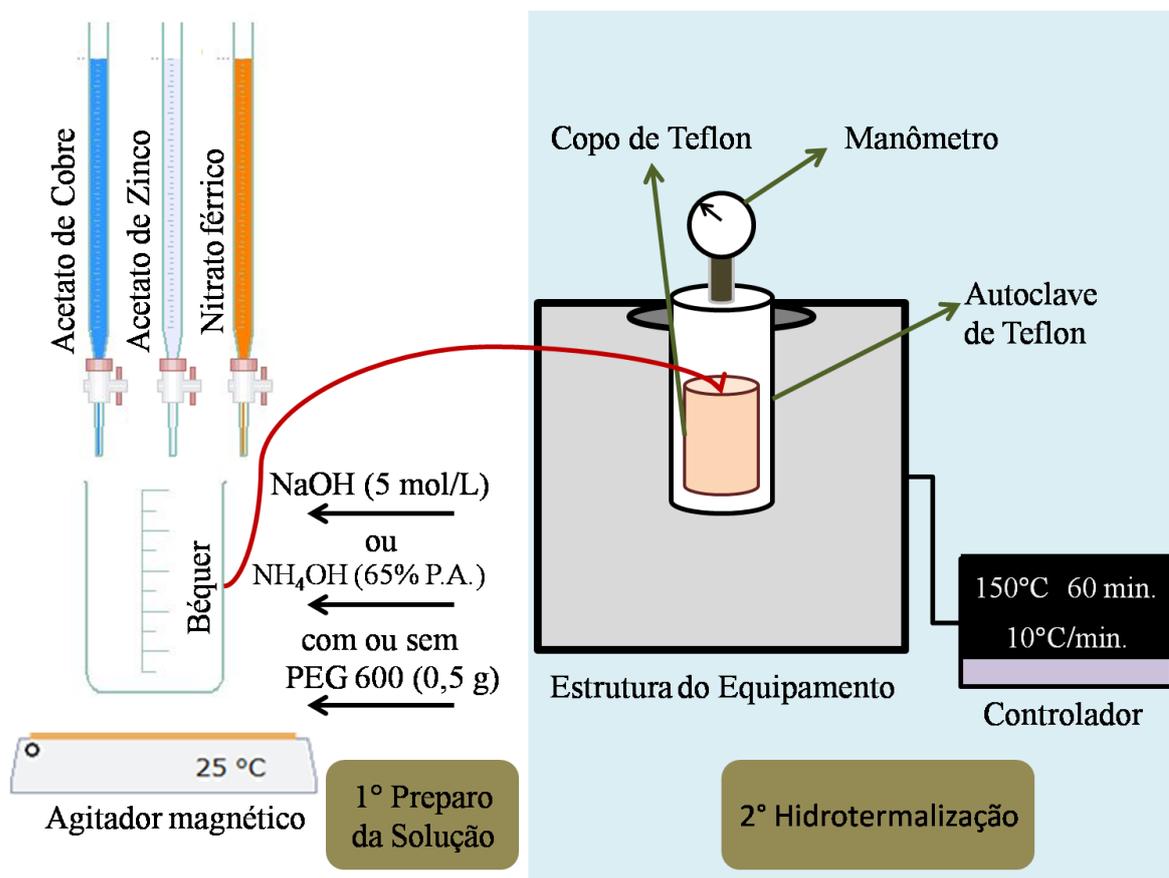


Figura 14: Ilustração síntese das ferritas de cobre e zinco pelo método HMO.

As sínteses realizadas por esse método foram idealizadas com uma concentração muito baixa, evitando assim o crescimento (maior que escala nanométrica) das partículas e também evitando excesso de fase secundária. Dessa forma, o rendimento por batelada foi muito baixo. Nas sínteses que ocorreram de forma completa (sem coloração no sobrenadante, indicativo de reação parcial), o rendimento não foi maior que 0,2 g por síntese.

As condições de síntese usadas nessa técnica estão dispostas na Tabela 7.

Tabela 7: Composições das sínteses realizadas utilizando a técnica HMO com $T=423\text{ K}$ e $t=60\text{ min.}$

Nome da Amostra	ID. Numérico	Meio
HMO_ZnFe ₂ O ₄ _NA	1	NaOH
HMO_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _NA	3	NaOH
HMO_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _NA	5	NaOH
HMO_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _NA	7	NaOH
HMO_CuFe ₂ O ₄ _NA	9	NaOH
HMO_ZnFe ₂ O ₄ _NH	11	NH ₄ OH
HMO_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _NH	13	NH ₄ OH
HMO_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _NH	15	NH ₄ OH
HMO_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _NH	17	NH ₄ OH
HMO_CuFe ₂ O ₄ _NH	19	NH ₄ OH
HMO_ZnFe ₂ O ₄ _NA_PEG	21	NaOH + PEG
HMO_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _NA_PEG	23	NaOH + PEG
HMO_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _NA_PEG	25	NaOH + PEG
HMO_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _NA_PEG	27	NaOH + PEG
HMO_CuFe ₂ O ₄ _NA_PEG	29	NaOH + PEG
HMO_ZnFe ₂ O ₄ _NH_PEG	31	NH ₄ OH +PEG
HMO_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _NH_PEG	33	NH ₄ OH +PEG
HMO_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _NH_PEG	35	NH ₄ OH +PEG
HMO_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _NH_PEG	37	NH ₄ OH +PEG
HMO_CuFe ₂ O ₄ _NH_PEG	39	NH ₄ OH +PEG

O ponto diferente em todas as sínteses foi o meio reacional.

4.2.2. Síntese pelo método dos precursores poliméricos. (PP)

A síntese pelo método dos precursores poliméricos foi realizada a partir dos mesmos sais utilizados para síntese HMO. Primeiramente, o AcCit foi colocado em um béquer com água destilada sob agitação de 250 rpm e temperatura de $\sim 343\text{ K}$. Após completa dissolução do ácido, foram adicionados os sais metálicos na seguinte ordem $\text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$. A proporção $\text{AcCit}:\text{M}^{\text{nt}}$ foi de 3:1 em mol. Após completa dissolução dos sais ($\sim 15\text{ min.}$), a temperatura foi elevada para $\sim 363\text{ K}$ e o etileno glicol foi adicionado com relação EG:AcCit

60:40 em massa. Então a mistura ficou mantida sob agitação até redução do volume em aproximadamente 25%.

Em seguida a mistura foi colocada em uma mufla para a calcinação primária (formação do precursor). Após o resfriamento, o mesmo foi desaglomerado em almofariz de porcelana e passado por uma peneira de 200 mesh. A partir do precursor foram feitas as calcinações. O esquema de aquecimento para essa síntese pode ser visto na Figura 13 e de forma quantitativa na Tabela 8.

Tabela 8: Condições de aquecimento para as sínteses realizadas pelo método PP.

Condições de síntese para as amostras PP			
Amostras	Condições de tratamento térmico		
	1° (K.min ⁻¹ /K/min.)	2° (K.min ⁻¹ /K/min.)	3° (K.min ⁻¹ /K/min.)
<i>Precursor</i>	2/573/60	-	-
PP 800	5/873/60	5/1073/60	5/1073/240
PP 1000	5/873/60	5/1073/60	2/1273/240

A síntese por esse método, não possui grande “economia de átomos” (diferença entre átomos iniciais e finais), devido principalmente à liberação do carbono na forma de CO_x. Assim uma massa polimérica inicial de praticamente 500g transformasse em um pó amorfo de 20 g. Desses 20 gramas, apenas 3 gramas eram queimados por vez, gerando um pó final, com massa de 1 g.

As taxas apresentadas na Tabela 8, forma mantidas em sua “essência” para comparação futura com os métodos ES e CA. As amostras sintetizadas por esse método podem ser vistas na Tabela 9.

Tabela 9: Composições das sínteses realizadas utilizando a técnica PP.

Amostras sintetizadas pelo método PP			
Nome da Amostra	ID. Numérica	t (min.)	T (K)
PP_ZnFe ₂ O ₄ _precursor	85	60	573
PP_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _precursor	86	60	573
PP_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _precursor	87	60	573
PP_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _precursor	88	60	573
PP_CuFe ₂ O ₄ _precursor	89	60	573
PP_ZnFe ₂ O ₄ _800	90	240	1073
PP_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _800	91	240	1073
PP_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _800	92	240	1073
PP_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _800	93	240	1073
PP_CuFe ₂ O ₄ _800	94	240	1073
PP_ZnFe ₂ O ₄ _1000	95	240	1273
PP_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _1000	96	240	1273
PP_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _1000	97	240	1273
PP_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _1000	98	240	1273
PP_CuFe ₂ O ₄ _1000	99	240	1273

4.2.3. Síntese por reação do estado sólido. (ES)

A síntese ES certamente possui maior simplicidade metodológica, pois nela há apenas a necessidade pesar de forma estequiométrica os óxidos de partida, que são estáveis e usualmente não sofrem grande variação de massa devido à umidade do ambiente. Em contraposição a essa facilidade, há a necessidade de moagem, pois sem a última o processo de difusão seria dificultado trazendo ineficiência ao processo. Em seguida o material foi colocado em cadinhos de porcelana, empacotado e colocado em uma mufla. O esquema de aquecimento para essa síntese pode ser visto na Figura 13 e de forma quantitativa na Tabela 10.

Tabela 10: Condições de aquecimento para as sínteses realizadas pelo método ES.

Condições de síntese para as amostras ES			
Amostras	Condições de tratamento térmico		
	1° (K.min ⁻¹ /K/min.)	2° (K.min ⁻¹ /K/min.)	3° (K.min ⁻¹ /K/min.)
ES 800	5/873/60	5/1073/60	5/1073/240
ES 1000	5/873/60	5/1073/60	2/1273/240

O procedimento para as queimas a 1073 K e 1273 K foi idêntico. As duas amostras, inclusive, partiram da mesma matriz evitando assim erros estequiométricos que afetariam a comparação. As amostras analisadas para este procedimento são apresentadas na Tabela 11

Tabela 11: Composições das sínteses realizadas utilizando a técnica ES.

Amostras sintetizadas pelo método ES			
Nome da Amostra	ID. Numérica	t (min.)	T (K)
ES_ZnFe ₂ O ₄ _0	70	-	-
ES_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _0	71	-	-
ES_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _0	72	-	-
ES_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _0	73	-	-
ES_CuFe ₂ O ₄ _0	74	-	-
ES_ZnFe ₂ O ₄ _800	75	240	1073
ES_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _800	76	240	1073
ES_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _800	77	240	1073
ES_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _800	78	240	1073
ES_CuFe ₂ O ₄ _800	79	240	1073
ES_ZnFe ₂ O ₄ _1000	80	240	1273
ES_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _1000	81	240	1273
ES_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _1000	82	240	1273
ES_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _1000	83	240	1273
ES_CuFe ₂ O ₄ _1000	84	240	1273

Pode ser observado que, similarmente ao caso anterior, todas as temperaturas e taxas foram mantidas, para uma devida comparação. As amostras *_0, ou seja, as matrizes sem calcinar, foram analisadas, para obter informações para avaliação das fases secundárias.

As amostras obtidas por esse método apresentaram a praticamente mesma massa inicial (reagentes) e final (produtos). Assim, 1 g de reagentes rendeu 1 g de produto.

4.2.4. Síntese realizada através da decomposição térmica dos sais. (CA)

A partir dos sais de partida utilizados nas sínteses tanto do HMO quanto do PP, foi feita a síntese CA, utilizada como quarto método comparativo, para observar a influência metodológica na síntese das ferritas estudadas. Primeiramente os sais de partidas foram pesados estequiometricamente e colocados no mesmo béquer, após isso foi adicionada água destilada aquecida em quantidade suficiente para diluição de todos os sais. Então, o material foi colocado para evaporar em torno de 20% de seu volume. Nenhum precipitado foi observado, então a solução foi colocada em um cadinho de porcelana e calcinado nas condições observadas na Figura 13 e quantificado na Tabela 12.

Tabela 12: Condições de aquecimento para as sínteses realizadas pelo método CA.

Condições de síntese para as amostras CA			
Amostras	Condições de tratamento térmico		
	1° (K.min ⁻¹ /K/min.)	2° (K.min ⁻¹ /K/min.)	3° (K.min ⁻¹ /K/min.)
CA 800	2/393/120	5/1073/60	5/1073/240
CA 1000	2/393/120	5/1073/60	2/1273/240

A maior diferença em relação às condições utilizadas entre as técnicas anteriores (PP e ES) e a CA certamente a temperatura do primeiro patamar, isso é devido a essas amostras entrarem na estufa na forma líquida. Dessa forma, um aquecimento um pouco mais abrupto, e sem patamar faria com que a amostra ebulisse a ponto de derramar no forno. Assim, a rampa utilizada foi escolhida com esse propósito.

Como esse método está baseado na perda de material volátil (decomposto → formação de gases) assim como o método PP, há significativa perda de massa, no entanto, esta é inferior devido a quantidade de carbono reduzida (já que não há polimerização como na síntese PP). O

Rendimento mássico é de aproximadamente 17% da massa dos reagentes. Assim 2 g de precursor gera 0,35g.

Uma ilustração da técnica do processo pode ser observada na Figura 15.

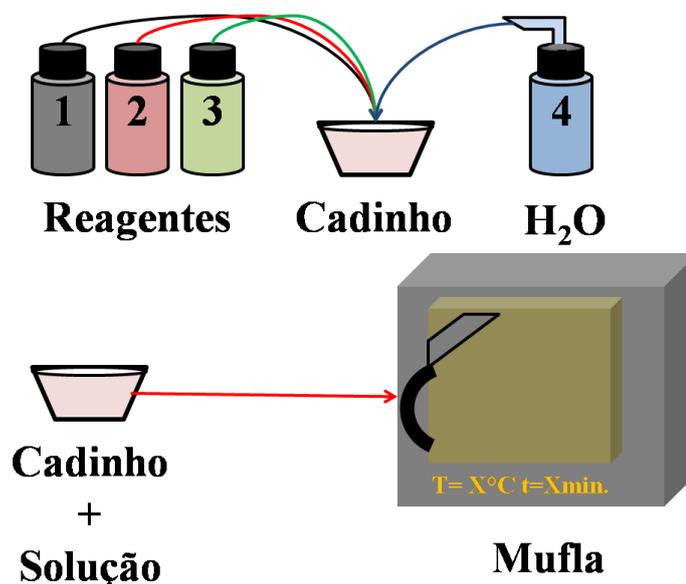


Figura 15: Ilustração simplificada do processo de decomposição térmica (CA).

As amostras sintetizadas por esse método podem ser encontradas na Tabela 13.

Tabela 13: Composições das sínteses realizadas utilizando a técnica CA.

Amostras sintetizadas pelo método CA			
Nome da Amostra	ID. Numérica	t (min.)	T (K)
CA_ZnFe ₂ O ₄ _800	100	240	1073
CA_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _800	101	240	1073
CA_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _800	102	240	1073
CA_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _800	103	240	1073
CA_CuFe ₂ O ₄ _800	104	240	1073
CA_ZnFe ₂ O ₄ _1000	105	240	1273
CA_Zn _{0,75} Cu _{0,25} Fe ₂ O ₄ _1000	106	240	1273
CA_Zn _{0,50} Cu _{0,50} Fe ₂ O ₄ _1000	107	240	1273
CA_Zn _{0,25} Cu _{0,75} Fe ₂ O ₄ _1000	108	240	1273
CA_CuFe ₂ O ₄ _1000	109	240	1273

4.3. Técnicas de caracterizações utilizadas.

Todas as técnicas de caracterização utilizadas tiveram como principal função identificar a formação do material, e as eventuais modificações causadas pelos métodos sintéticos empregados. As condições de análise estão descritas nos seus respectivos tópicos.

4.3.1. Difração de raios-X. (DRX)

As amostras foram analisadas XRD-6000 /SHIMADZU. Todas as amostras sólidas foram caracterizadas por DRX. Para a análise todos os materiais foram previamente passados por uma peneira de 200 mesh. Em seguida, compactados em um porta amostras, e colocados no equipamento. O equipamento possui um goniômetro vertical. O tubo utilizado foi o de cobre e o filtro de níquel foi utilizado para minimizar e/ou extinguir o efeito do $K\beta$ e $K\alpha_2$. A potência utilizada foi de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: de divergência 1° , de dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm. Foram feitas duas varreduras para todas as amostras devido à ausência de um monocromador, que dificultou a análise. Então, a primeira varredura foi feita explorando o intervalo de $5-90^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, avaliando a amostra de forma geral e identificando fases secundárias. A segunda varredura foi feita de $\sim 30-40^\circ$ para as amostras HMO, ES, PP e CA, para avaliação estrutural e de fases secundárias menos evidentes. Antes de fazer toda a série de amostras um padrão de silício fornecido pela Shimadzu foi analisado. Assim o cálculo estrutural para todas as amostras foi feito utilizando esse padrão (método do padrão externo).

Os tamanhos dos cristalitos das amostras analisadas pelo método de BET foram calculados empregando a equação de Scherrer¹¹ (Eq. 5).

$$TC = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta} \quad (\text{Eq. 3})$$

e

$$B^2 = B_a^2 - B_p^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

TC = tamanho do cristalito

¹¹ Paul Scherrer (1890-1969) – físico suíço, mais conhecido pelo método desenvolvido com seu orientador de doutorado Peter Joseph William Debye (1884-1966) Nobel em química de 1936, o método Debye-Scherrer para difração de raios-X.

λ = comprimento de onda

θ = ângulo de difração

B = largura a meia altura corrigida

B_a = é a largura a meia altura da amostra

B_p = é a largura a meia altura do Silício (padrão)

4.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho. (IV)

As amostras foram realizadas em um equipamento IRPRESTIGE-21 / SHIMADZU. As amostras avaliadas por essa caracterização, foram comprimidas em uma pastilha de KBr. Foi mantida a mesma proporção KBr:Amostra (100mg:1mg) para maior comparação entre a intensidade dos picos, no entanto, a coloração das amostras variam do vermelho ao preto, assim prejudicando a qualidade das pastilhas.

Para manipulação das amostras foi confeccionada um espátula de plástico, pois as amostras magnéticas eram atraídas fortemente em direção as de metal. As amostras foram maceradas com KBr em um almofariz de ágata, e comprimidas com um pistão à 80kN/mm². A varredura foi feita de 2000-400 cm⁻¹.

4.3.3. Espectroscopia Raman. (Raman)

As amostras foram analisadas em um equipamento inVIA Raman Microscope / RENISHAW. Nesta técnica, o laser utilizado foi de 516 nm. A potência foi variada, para avaliar as diferentes interações do laser com relação à fase principal as fases secundárias caso existissem. Assim foi variada assumindo os seguintes valores em porcentagem: 100%, 50%, 10%, 1%, 0,1% e 10⁻⁶%. A amostra foi colocada em uma lâmina de vidro e colocada, na placa onde um microscópio ajustou sua posição. O laser com a potência desejada foi então incidido, em todas as amostras a iluminação externa foi controlada para que não interferisse no sistema. No entanto, para algumas amostras, foi observado que o laser com 100 e 50% da potência, chegava a queimar a amostra, assim o que estava sendo analisado não representava as amostras sintetizadas. Para as potências abaixo de problema concerne ao magnetismo apresentado pelas amostras que em alguns casos, era atraída em direção a lente prejudicando a análise. A lente com o aumento 25 vezes foi testada para evitar esse problema, no entanto, a baixa resolução trazida nesse modo, levou ao descarte desses dados.

4.3.4. Espectroscopia na região do ultravioleta e visível. (UV-Vis)

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro UV-2550 / SHIMADZU, com as amostras no estado sólido, utilizando para isso um modo ISR (acessório de integração esférica). O padrão utilizado como referência foi o Corundum. As amostras foram analisadas de modo contínuo (variando o comprimento de onda) $\lambda = 190 \sim 900$ nm. A lâmpada de halogênio de 50 W e lâmpada de deutério, usando um monocromador do tipo Czerny-Turner.

4.3.5. Espectrometria de absorção atômica. (AAS)

As soluções metálicas foram analisadas, após a devida calibração do aparelho com soluções padrões de ferro, cobre e zinco. O equipamento utilizado foi um Shimadzu. Foram realizadas três análises para cada amostra e acetileno foi utilizado como gás propelente.

4.3.6. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)

As amostras sintetizadas pelo HMO foram analisadas em um equipamento Quanta 200 FEG, no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

4.3.7. Análise de área superficial foi realizada utilizando a equação de BET.

As amostras sólidas foram analisadas em instrumento de adsorção volumétrica BELSORP II / BEL. Inicialmente as amostras foram tratadas há 523 K por 2 horas em um Belprep II / BEL com fluxo de $N_{2(g)}$. No equipamento a sorção foi realizada com $N_{2(g)}$ e com padrão de He, em um Dewar contendo $N_{2(l)}$. O cálculo da área superficial (Eq.3) foi realizado utilizando o método de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, e Edward Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938) a partir dos dados de fisissorção de nitrogênio. A regressão linear é realizada a partir do gráfico de $1/v[(p/p_0)-1]$ vs (p/p_0) considerando a equação de BET (CLAUSEN e FABRICIUS, 2000)

$$\frac{1}{v[(p/p_0)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:

p/p_0 = pressão de vapor relativa do adsorbato, v = volume de gás adsorvido, v_m = volume de gás adsorvido em uma monocamada, v = constante relacionada à energia de adsorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os resultados do presente trabalho serão apresentados. Em todos os gráficos, foi mantido um padrão de cores, a fim de facilitar a visualização e interpretação dos dados. Assim, todas as composições e cores correspondentes estão dispostas na Figura 16, respeitando a fórmula geral $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$, com $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1$.

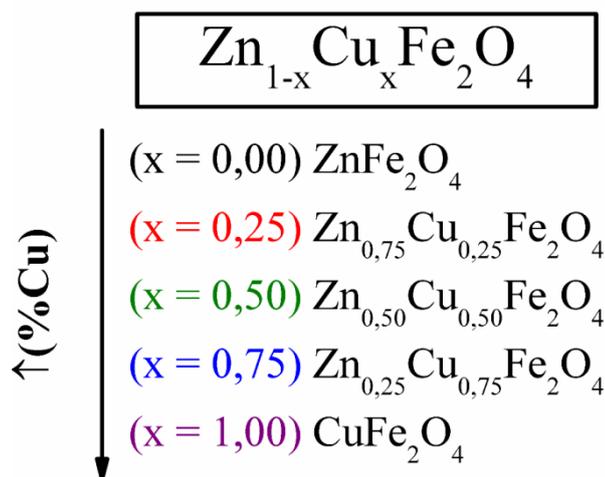


Figura 16: Legenda geral cor vs. composição.

Para a interpretação dos difratogramas, as cartas da Tabela 14 foram utilizadas.

Tabela 14: Fichas JCPDS – ICDD¹² utilizadas na identificação das fases.

CARTAS JCPDS – ICDD				
Número	Sistema	Grupo espacial	Material	Qualidade
33-0664	Romboédrica	R-3c	Fe ₂ O ₃	*
36-1451	Hexagonal	P63mc	ZnO	*
45-0937	Monoclínico	C2/c	CuO	*
34-0425	Tetragonal	I4 ₁ /amd	CuFe ₂ O ₄	*
51-0386	Cúbico	Fd3m	Zn _{0,5} Cu _{0,5} Fe ₂ O ₄	O
77-0010	Cúbico	Fd3m	CuFe ₂ O ₄	C
77-0012	Cúbico	Fd3m	Zn _{0,5} Cu _{0,5} Fe ₂ O ₄	C
89-1012	Cúbico	Fd3m	ZnFe ₂ O ₄	C

Qualidade - * (carta de melhor qualidade indexada), O (carta com qualidade duvidável), C (carta com qualidade calculada)

¹² JCPDS e ICDD são acrônimos que designam *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* e *International Centre for Diffraction Data* respectivamente. É uma organização científica sem fins lucrativos dedicado à coleta, edição, publicação e distribuição de dados de difração para a identificação de materiais cristalinos.

As indexações dos planos referentes às estruturas cúbica e tetragonal estão dispostas na Figura 16. As indexações foram realizadas para a ferrita de cobre, sendo que a ferrita de zinco exibe os mesmos planos.

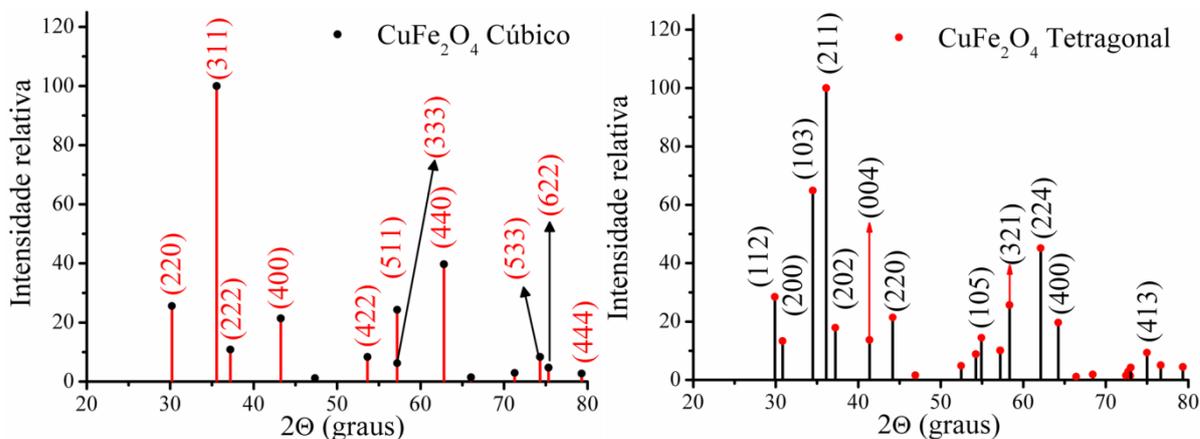


Figura 17: Figura representando os picos padrões de um sistema cúbico e um tetragonal para ferritas CuFe_2O_4 .

Os planos escolhidos para o estudo de intensidade nas ferritas, através dos DRX, podem ser visualizados na Tabela 15. A Tabela 16 apresenta os dados das Cartas JCPDS.

Tabela 15: Planos utilizados no estudo das intensidades.

Planos utilizados					
Estrutura	1	2	3	4	5
Cúbico	220	311	400	511	440
Tetragonal	112	103	211	321	224

Tabela 16: Intensidades e ângulos, observados nas cartas JCPDS-ICDD.

Ângulos e intensidades de amostras teóricas do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$							
Estrutura	Cu (%)	P	1	2	3	4	5
Cúbico	0	2 θ	29,945	35,27	42,861	56,671	62,225
		I/I	37,4	100	14,4	29,1	32,2
Cúbico	50	2 θ	30,098	35,451	43,085	56,979	62,569
		I/I	31,5	100	17,6	26,1	32,9
Cúbico	100	2 θ	30,176	35,544	43,2	57,137	62,746
		I/I	27,8	100	21,6	25,9	33,4
Tetragonal	100	2 θ	29,908	34,719	35,862	57,829	62,158
		I/I	32	53	100	24	40

P = Parâmetro; 1-5 planos selecionados; I = Intensidade; I/I = Intensidade Relativa

Segundo Denton e Ashcroft, (1991) a lei de Vegard é uma regra empírica que sustenta que: *uma relação linear existe, a uma temperatura constante, entre o parâmetro de rede cristalina de uma liga e as concentrações dos elementos constituintes.*

Sabendo que o parâmetro de rede influencia diretamente no posicionamento dos picos no difratograma, é fácil traçar um gráfico com relação à porcentagem do “dopante” e a posição do pico de um determinado plano. Segundo Cullity e Stock (2001), há certas discrepâncias referentes ao deslocamento no DRX com relação intensidade vs. ângulo. Assim, os cinco planos contidos na Tabela 15 foram utilizados. As amostras que apresentaram a estrutura tetragonal não foram incluídas, pois não se enquadra na lei, por se tratar de outro sistema cristalino.

A Figura 18 apresenta a lei de Vegard para as cartas JCPDS (dados calculados), já apresentadas. Pode ser observado que há um R^2 de 0,93. Como os dados são calculados, o erro é propagado linearmente para todas as amostras. Esse erro é provavelmente proveniente da quantidade de dados, pois tem-se apenas 3 pontos para ajustar em uma função linear, logo o erro aumenta.

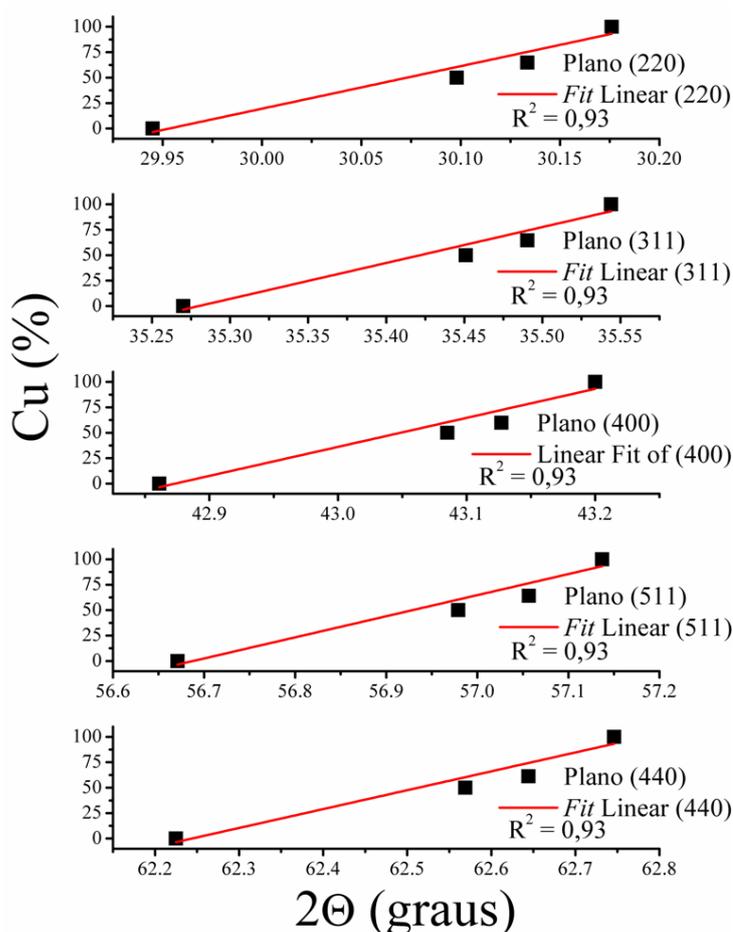


Figura 18: Observação da Lei de Vegard para amostras calculadas JCPDS-ICDD.

5.3. Sistema $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ sintetizado pelo método HMO

As ferritas sintetizadas pelo método HMO apresentaram mudança de comportamento conforme a mudança do meio utilizado durante a síntese. Como já exposto, a variação no meio foi realizada a partir do agente alcalinizante e do uso ou não do direcionador, sempre em meio aquoso.

A análise de difração de raios-X foi utilizada buscando identificar a fase, bem como observar fatores estruturais das amostras. Pode ser visto que todas as ferritas sintetizadas por esse método possuem picos alargados. Esse indício pode ser uma indicação da formação de cristalitos pequenos, já que o intento da técnica é produzir material nanométrico, ou de uma elevada concentração de defeitos a longo alcance.

Na Figura 19, estão dispostos os difratogramas referentes às amostras sintetizadas na presença de NaOH. Pode ser observado que, em todas as amostras, houve a formação da ferrita do tipo espinélio com estrutura cúbica. Também é facilmente observado que, com o aumento da concentração do cobre na solução, há formação da fase secundária referente à rede monoclinica do CuO.

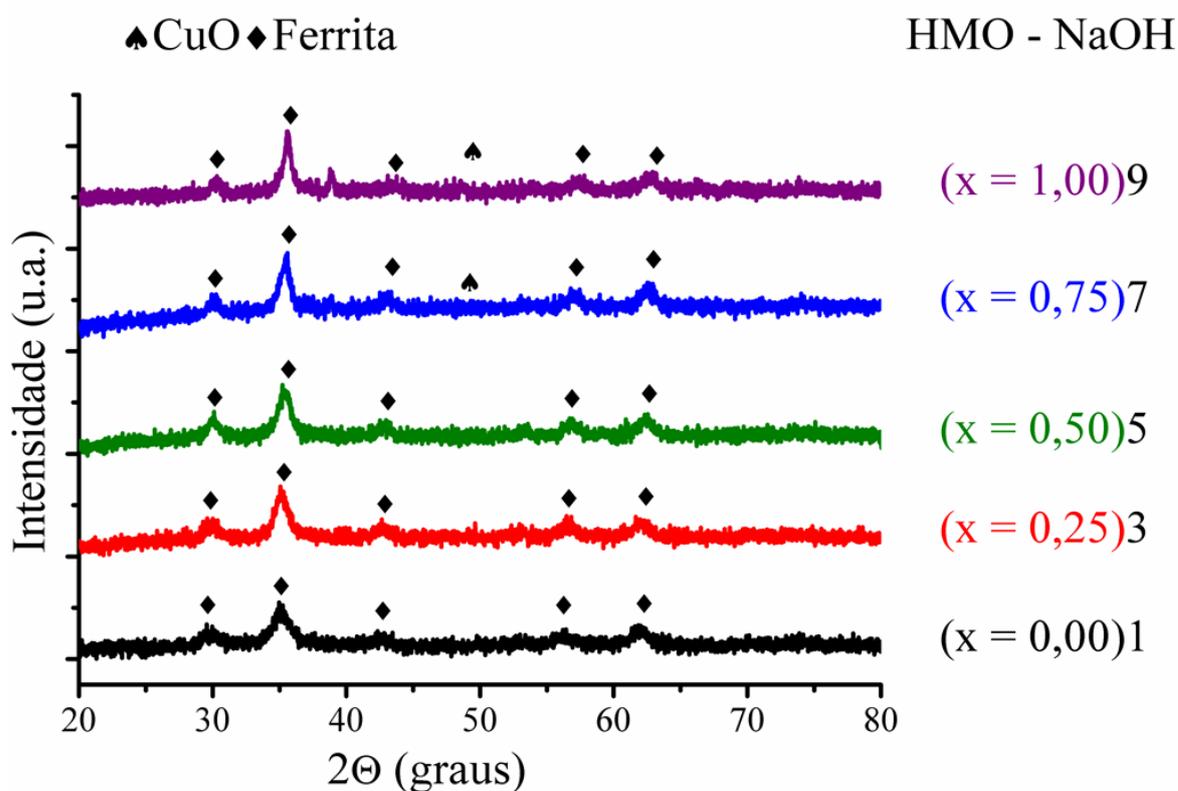


Figura 19: Difratogramas das amostras HMO sintetizadas em NaOH.

Dos picos referentes ao óxido cobre apenas o segundo pico mais intenso (91% da intensidade relativa) pode ser observado. Isso ocorre, pois o pico principal (100 %) do CuO é muito próximo do pico principal da ferrita, que está em maior quantidade e possui um largura considerável. Mesmo saindo da estequiometria da ferrita de cobre, devido à formação da fase CuO monoclinica, o Fe₂O₃ não foi detectado por DRX. A Figura 20 apresenta a região principal da formação da ferrita. Nesta região também são observadas as fases secundárias, comuns ao sistema, são elas: CuO, Fe₂O₃, ZnO. Nessa difração com um passo menor e velocidade de varredura reduzida, a visualização de fases secundárias é mais fácil de ser observada, e confirma o resultado da Figura 19.

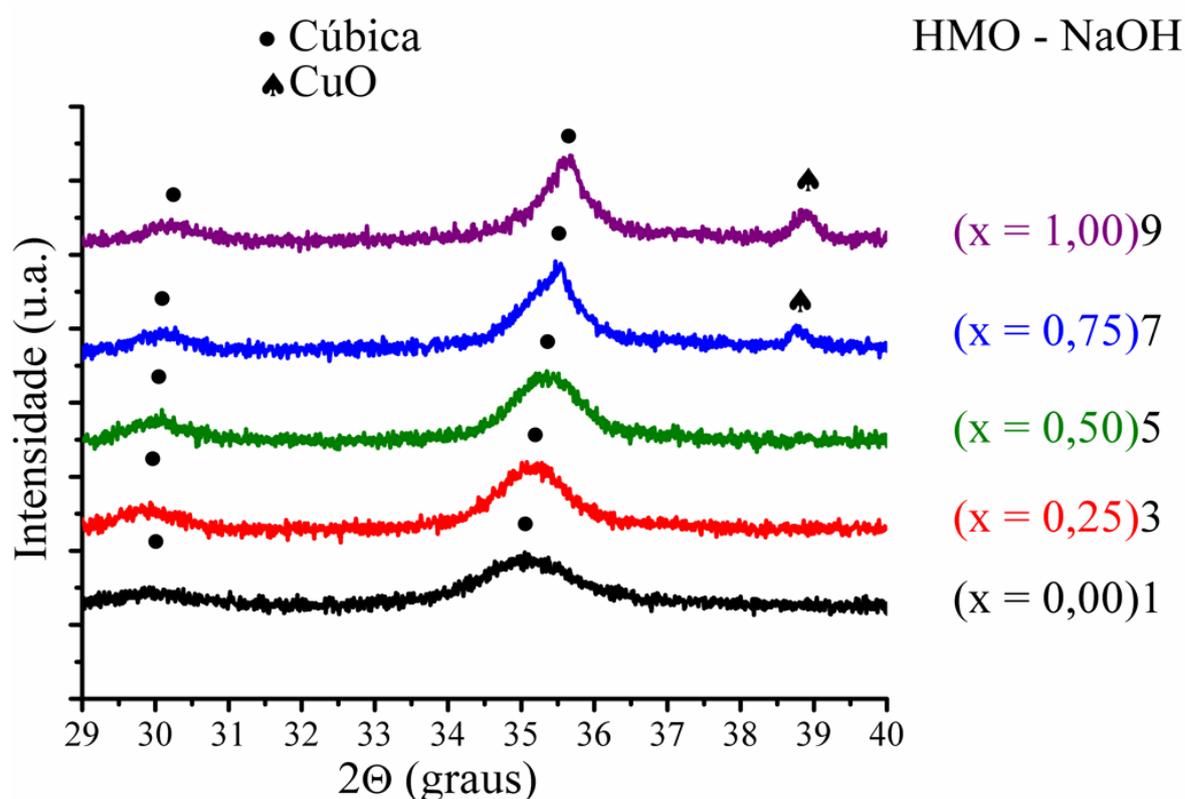


Figura 20: Difratomogramas da região principal das amostras HMO sintetizadas em NaOH.

Os valores referentes aos difratogramas apresentados na Figura 19 estão dispostos na Tabela 17. Dessa forma, observações quanto à intensidade de picos podem ser realizadas facilmente. A partir dessa Tabela também são retirados os dados para avaliação da modificação estrutural, provocada pelas composições. É possível observar o aumento da cristalinidade com adição de cobre na ferrita.

Tabela 17: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras HMO sintetizadas em NaOH.

Picos e intensidades do DRX pelo HMO (NaOH)							
Cu (%)	ID	P	1	2	3	4	5
0	1	2 Θ	29,84	35,13	42,49	56,09	61,88
		I	76	215	46	53	90
		I/I	35	100	21	25	42
25	3	2 Θ	29,83	35,12	42,65	56,62	62,02
		I	101	281	57	73	91
		I/I	36	100	20	26	32
50	5	2 Θ	29,99	35,34	42,91	56,80	62,28
		I	112	284	59	82	106
		I/I	39	100	21	29	37
75	7	2 Θ	30,04	35,37	43,05	56,95	62,41
		I	96	314	63	76	117
		I/I	31	100	20	24	37
100	9	2 Θ	30,19	35,57	43,24	57,28	62,70
		I	88	327	44	58	88
		I/I	27	100	13	18	27

ID = Identificação da amostra; P = Parâmetro; 1-5 planos selecionados; I = Intensidade; I/I = Intensidade Relativa

A partir dos dados da Tabela 17 foi gerado o gráfico para a observação da Lei de Vegard (Figura 20). Para o método HMO apenas as amostras sintetizadas em NaOH, foram escolhidas para observação da lei de Vegard. Nestas amostras pode ser observada uma variação no R^2 de 0,88 a 0,99. Esses coeficientes podem indicar perda de estequiometria ou mudança no grau de inversão.

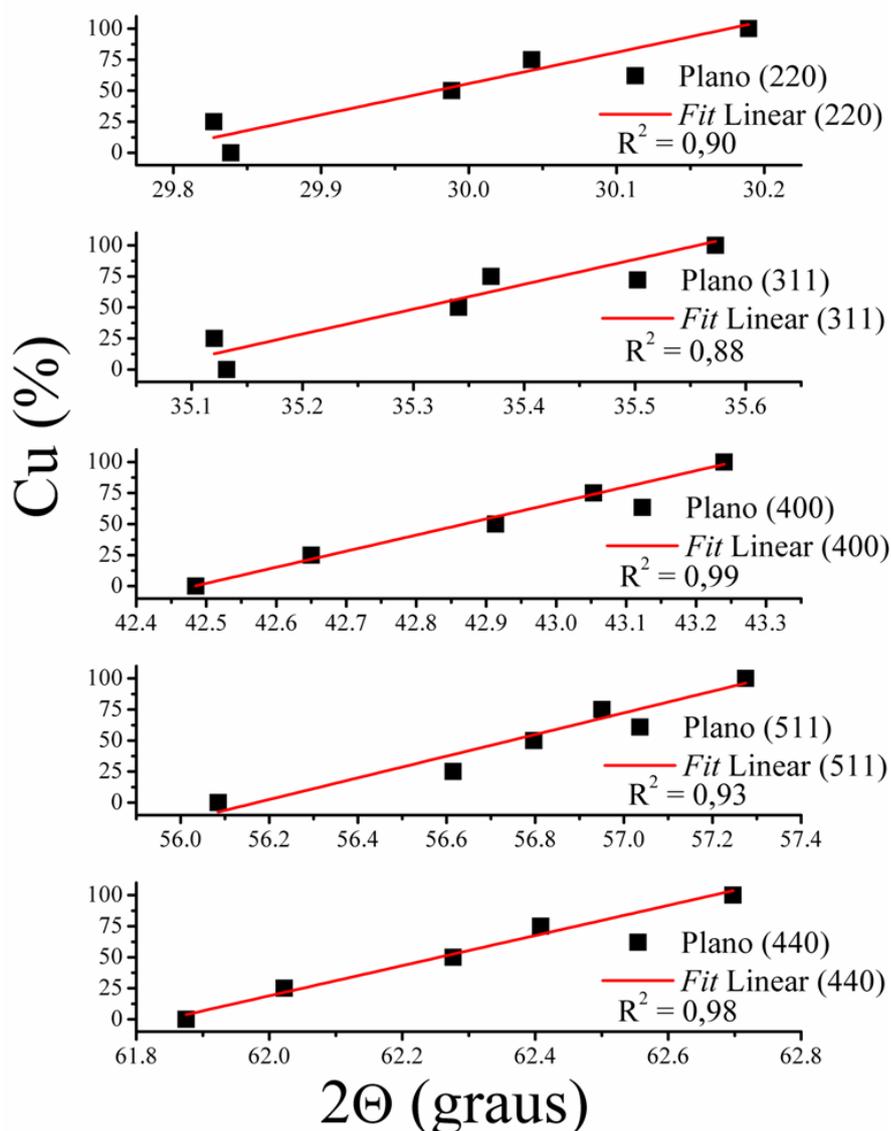


Figura 21: Observação da Lei de Vegard para as amostras sintetizadas pelo HMO em NaOH.

Na Figura 22, são apresentados os difratogramas referentes às amostras sintetizadas na presença de NH_4OH . Diferente das amostras sintetizadas com NaOH, que apresentavam um sobrenadante incolor, aquelas apresentavam uma coloração azulada, indicando a presença de íons de cobre complexados em solução. Dessa forma, inicialmente esse fato foi tomado como indicativo de que a reação foi incompleta. Suposição comprovada pelos DRX que apresentaram a baixa inserção do cobre.

Nestes difratogramas (Figura 22), pode ser observado que com o aumento da quantidade de cobre há o aumento da formação de Fe_2O_3 que culmina na presença de uma fase única de hematita (amostra 19). Esta amostra tinha como composição da solução matriz, as quantidades estequiométricas para a formação da ferrita de cobre pura.

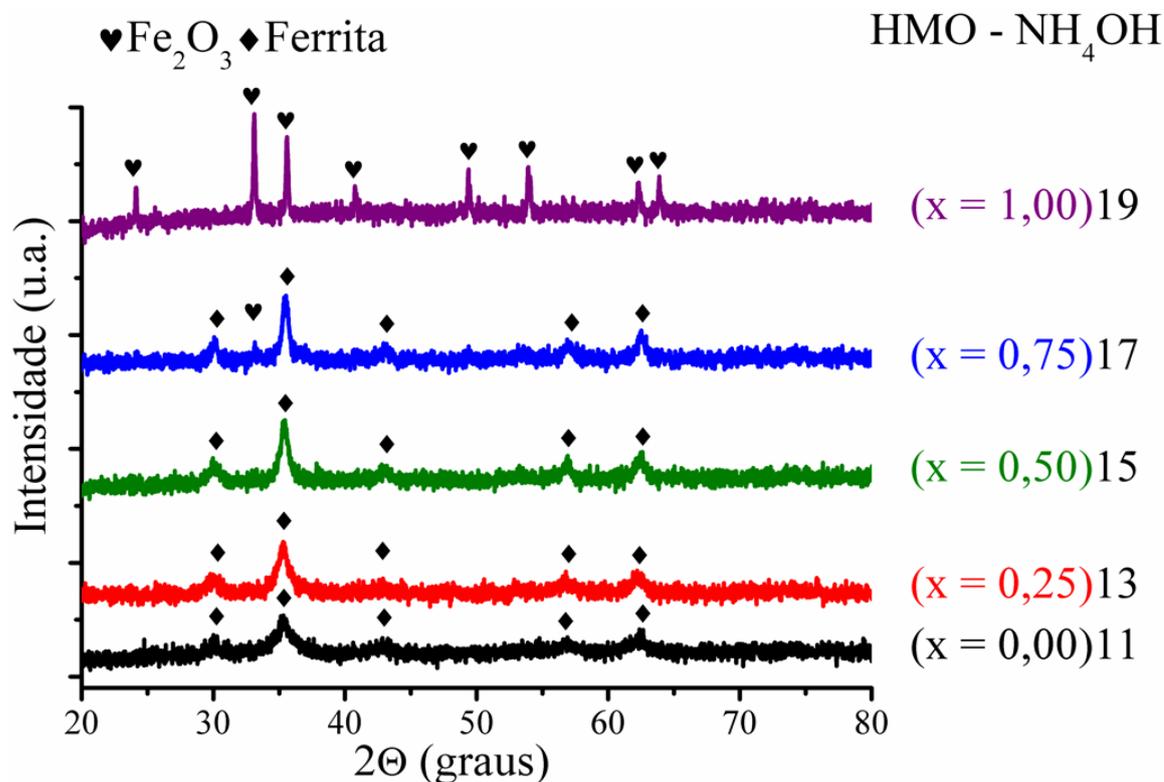


Figura 22: Difratoformas das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH .

Em uma análise mais acurada (Figura 23), pode ser observado que a fase hematita inicia realmente na composição com 75% de cobre, e que a partir da composição 50%, certo indício dessa fase pode ser visto.

Dessa forma é fácil concluir que o agente alcalinizante NH_4OH não é eficiente para formação das ferritas. Isso provavelmente é proveniente do seguinte: quando alcalinizado com hidróxido de sódio, há a formação direta dos hidróxidos, que são considerados os precursores desse processo hidrotérmico (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001), e quando alcalinizados com hidróxido de amônio, além de formação de hidróxidos, há a formação de amino complexos, pois o NH_3 em meio aquoso é um ligante forte. Quimicamente, quando o hidróxido de amônio participa de uma reação através do íon OH^- , ele é considerado uma base de Brønsted-Lowry¹³, quando utiliza-se do íon amônio, é considerado uma base de Lewis¹⁴. Assim, o intermediário, que é a forma hidroxilada dos íons, como já discutido, não é formada completamente, logo a síntese torna-se ineficiente ou não acontece.

¹³ Teoria ácido-base de Brønsted-Lowry foi concebida em 1923 por dois físico-químicos de forma independente. O dinamarquês Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) e o britânico Thomas Martin Lowry (1874-1936).

¹⁴ Teoria ácido-base de Lewis foi também concebida em 1923 pelo físico-químico Gilbert Newton Lewis (1875-1946).

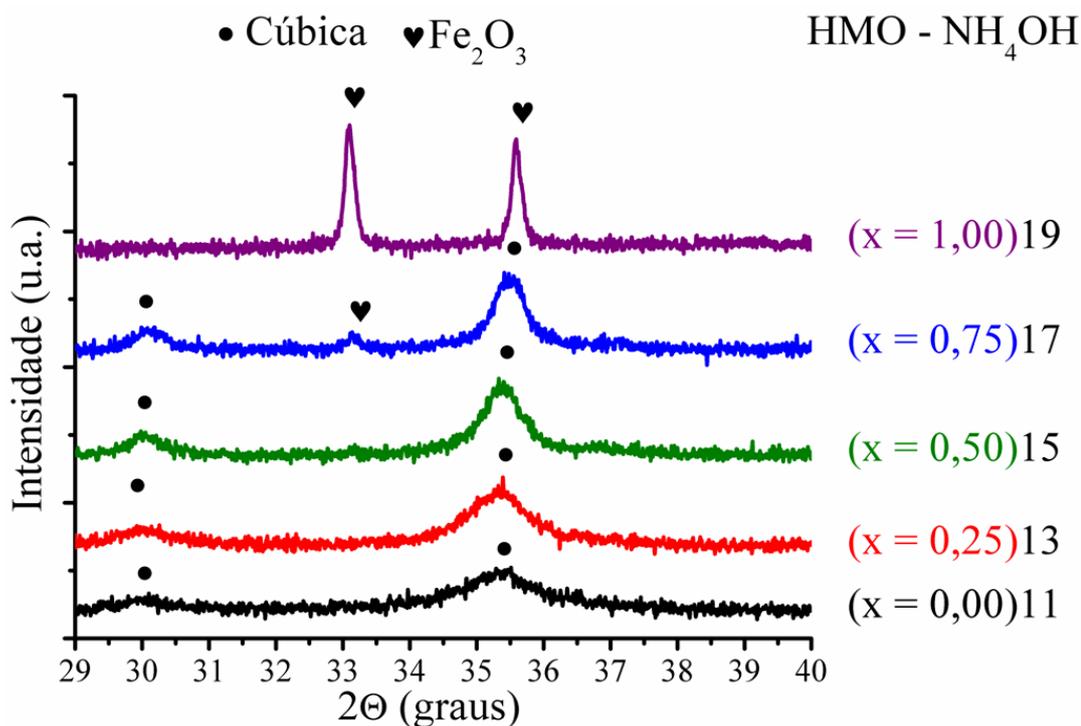


Figura 23: Difratomogramas da região principal das amostras HMO sintetizadas em NH₄OH.

A Tabela 18 apresenta os dados observados nos DRX da Figura 22. A análise foi feita para todas as amostras que apresentaram a fase ferrita. Como a ferrita de composição CuFe₂O₄ não foi sintetizada, nenhum parâmetro pode ser avaliado. Novamente, observa-se que a adição do cobre aumenta a cristalinidade da ferrita.

Tabela 18: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras HMO sintetizadas em NH₄OH.

Picos e intensidades do DRX pelo HMO (NH ₄ OH)							
Cu (%)	ID	P	1	2	3	4	5
		2θ	30,00	35,29	42,96	56,83	62,17
0	11	I	65	186	43	48	68
		I/I	35	100	23	26	37
		2θ	29,96	35,28	42,81	56,68	62,26
25	13	I	81	253	46	63	90
		I/I	32	100	18	25	36
		2θ	30,03	35,36	43,00	56,81	62,34
50	15	I	106	309	58	95	114
		I/I	34	100	19	31	37
		2θ	30,07	35,45	43,05	56,95	62,45
75	17	I	96	326	60	84	132
		I/I	29	100	18	26	40

		2 Θ	X	X	X	X	X
100	19	I	X	X	X	X	X
		I/I	X	X	X	X	X

ID = Identificação da amostra; P = Parâmetro; 1-5 planos seleccionados;
I = Intensidade; I/I = Intensidade Relativa

A síntese realizada com a presença de NaOH e do direcionador PEG 600 mostrou comportamento similar à síntese realizada apenas com NaOH, quanto ao sobrenadante pós hidrotermalização (sem coloração azulada). No entanto, pode ser observado que a síntese da ferrita de zinco foi comprometida, pois embora possam ser observados picos referentes à ferrita, há fases secundárias de Fe₂O₃ e ZnO (Figura 24).

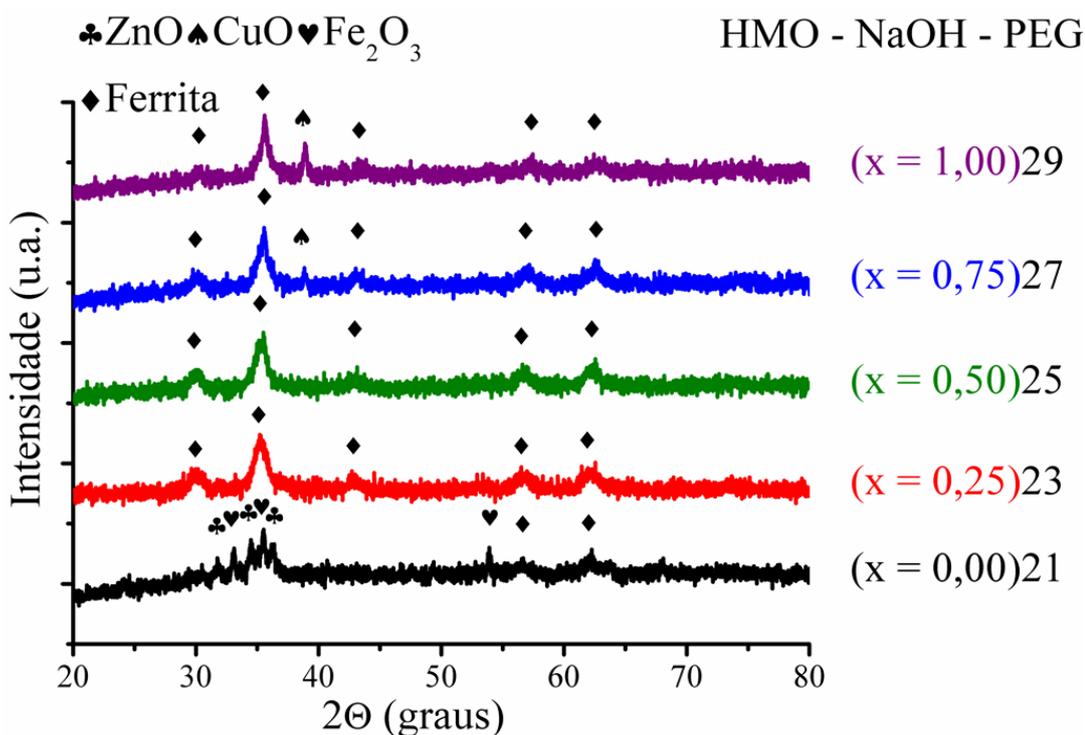


Figura 24: Difratomogramas das amostras HMO sintetizadas em NaOH + PEG.

Esse problema certamente pode ser atribuído ao uso do PEG. Esse comportamento indica que o PEG facilita a cristalização do ZnO. Assim a cadeia polimérica liga-se a um dos metais dificultando a difusão, de modo que a cristalização ocorre de forma separada. Ele poderia estar se ligando ao Fe₂O₃, mas como pode ser visto na Figura 25 a fase secundária de zinco só é vista para a síntese realizada com 100% de zinco.

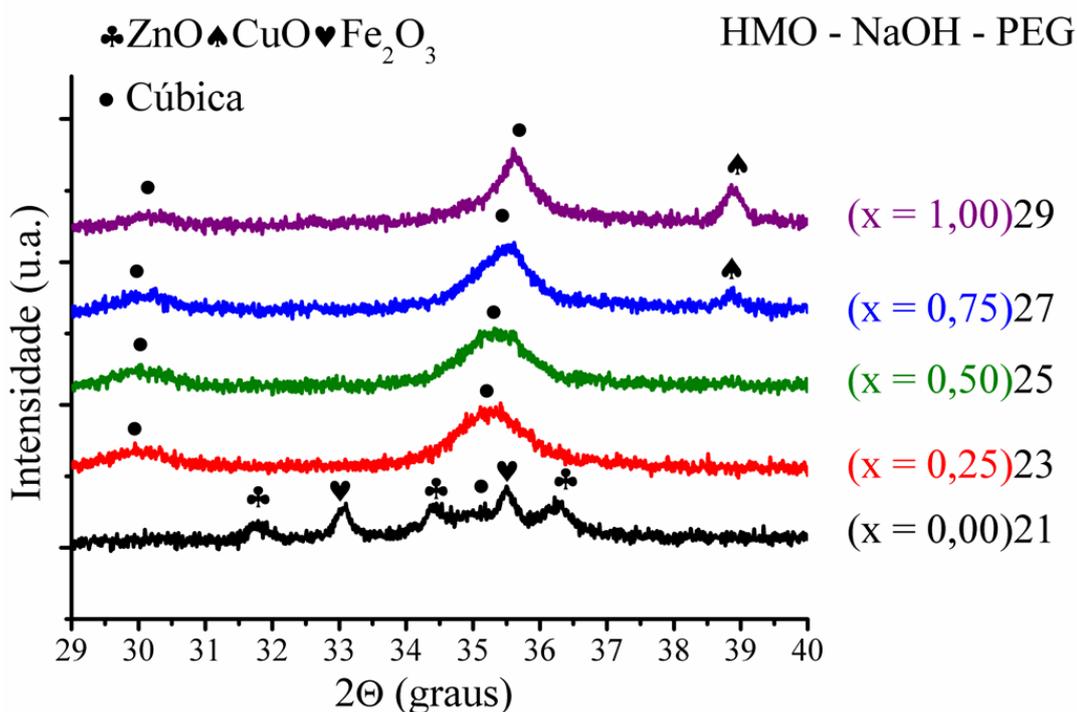


Figura 25: Difractogramas da região principal das amostras HMO sintetizadas em NaOH + PEG.

Os dados da Figura 24 estão dispostos na Tabela 19. Pode ser visualizado que os dados referentes à intensidade relativa estão fora dos padrões quando comparadas à Tabela 17. Isso é proveniente da fase secundária de óxido de zinco e de ferro, que alteram as intensidades relativas. Estruturalmente, também pode ser observado que, ao adicionar o PEG na solução, a influência na cristalização do cobre é pouco evidente, pois em ambas (NaOH e NaOH + PEG), há a formação da fase secundária CuO, a partir da composição com 75% de Cobre.

Tabela 19: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras HMO sintetizadas em NaOH + PEG.

Picos e intensidades do DRX pelo HMO (NaOH + PEG)							
Cu (%)	ID	P	1	2	3	4	5
		2θ	29,40	35,40	43,14	56,36	62,18
0	11	I	33	X	14	51	81
		I/I	18	100	8	28	44
		2θ	30,02	35,24	42,88	56,59	62,08
25	13	I	90	252	49	71	95
		I/I	36	100	19	28	38
50	15	2θ	29,96	35,28	42,95	56,70	62,20

		I	97	255	46	73	92
		I/I	38	100	18	29	36
		2 Θ	30,05	35,40	43,06	56,98	62,57
75	17	I	82	267	60	68	93
		I/I	31	100	22	25	35
		2 Θ	30,22	35,58	43,40	57,21	62,48
100	19	I	52	260	33	55	58
		I/I	20	100	13	21	22

ID = Identificação da amostra; P = Parâmetro; 1-5 planos seleccionados;
I = Intensidade; I/I = Intensidade Relativa

Bem como no caso anterior, com a adição do PEG, aparentemente não houve grandes mudanças quanto ao DRX (Figura 26). No entanto, pode ser observado que, para a amostra com 75% de cobre sintetizada apenas com hidróxido de amônia (Figura 23), houve a formação da fase secundária de Fe_2O_3 e na síntese com NH_4OH + PEG, essa fase não foi observada.

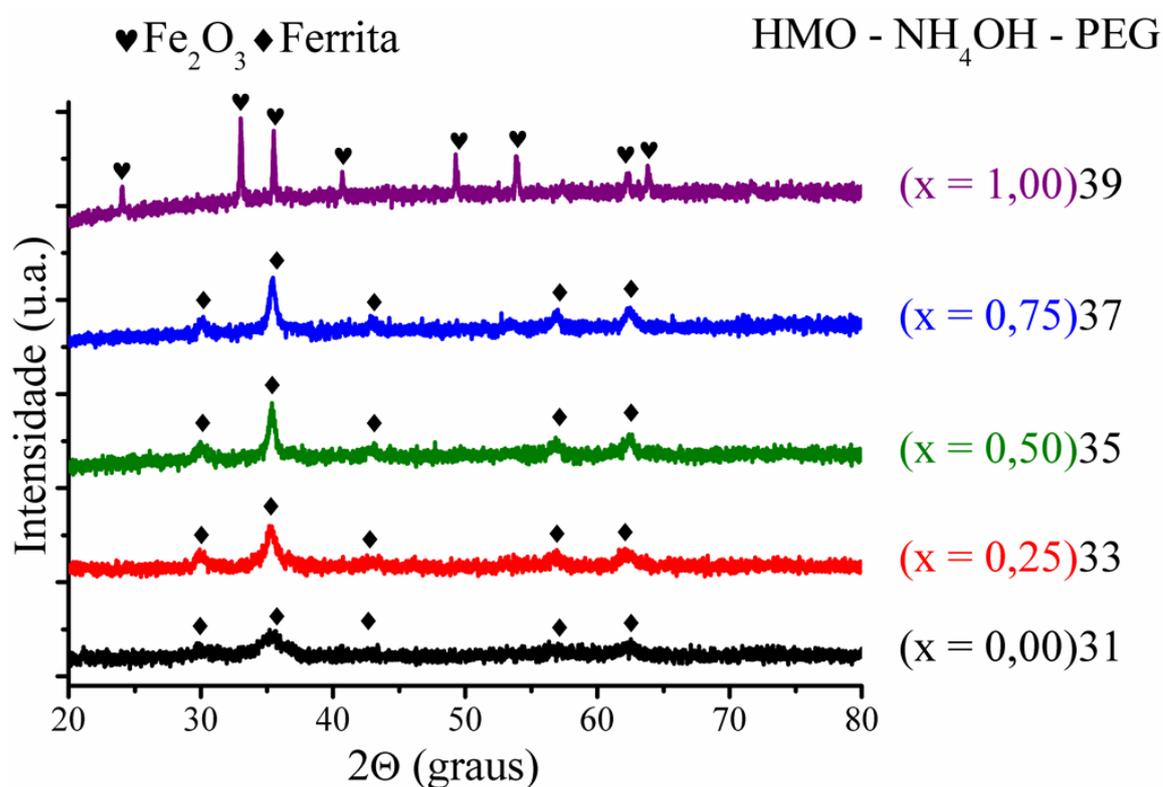


Figura 26: Difractogramas das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH + PEG.

Neste caso, o agente alcalinizante no caso atual é o hidróxido de amônio, que leva à formação de complexos amino, como já dito. Logo, a interação do PEG com esses complexos age de forma diferente, pois a densidade eletrostática é completamente diferente. Assim não é possível tomar como regra geral a ordem de cristalização, sem levar em consideração essa modificação. Pode ser também observado, comparando a Figura 27 com a Figura 23, para a síntese com 0% de cobre que há um maior alargamento dos picos, indicando que o PEG desencadeia deformações estruturais. No entanto, para a composição com 50% de cobre, por exemplo, o FWHM da síntese com PEG (amostra 35) foi de 0,60 enquanto da síntese sem PEG (amostra 15) foi de 0,62. Assim, a diferença é muito pequena, para inferir qualquer mudança estrutural significativa. Assim, se compararmos que a síntese com 0% de cobre realizada com NaOH + PEG (Figura 24, amostra 21), que apresentou alta concentração de fases secundárias e a síntese com NH₄OH + PEG (Figura 27, amostra 31), podemos pensar em uma forte interação do PEG com a espécie hidroxila de zinco que é formada em ambos os meios, que facilitaria a segregação de fases, que no caso alcalinizado com NaOH que possui maior quantidade dessa espécie, leva a formação de fases secundárias.

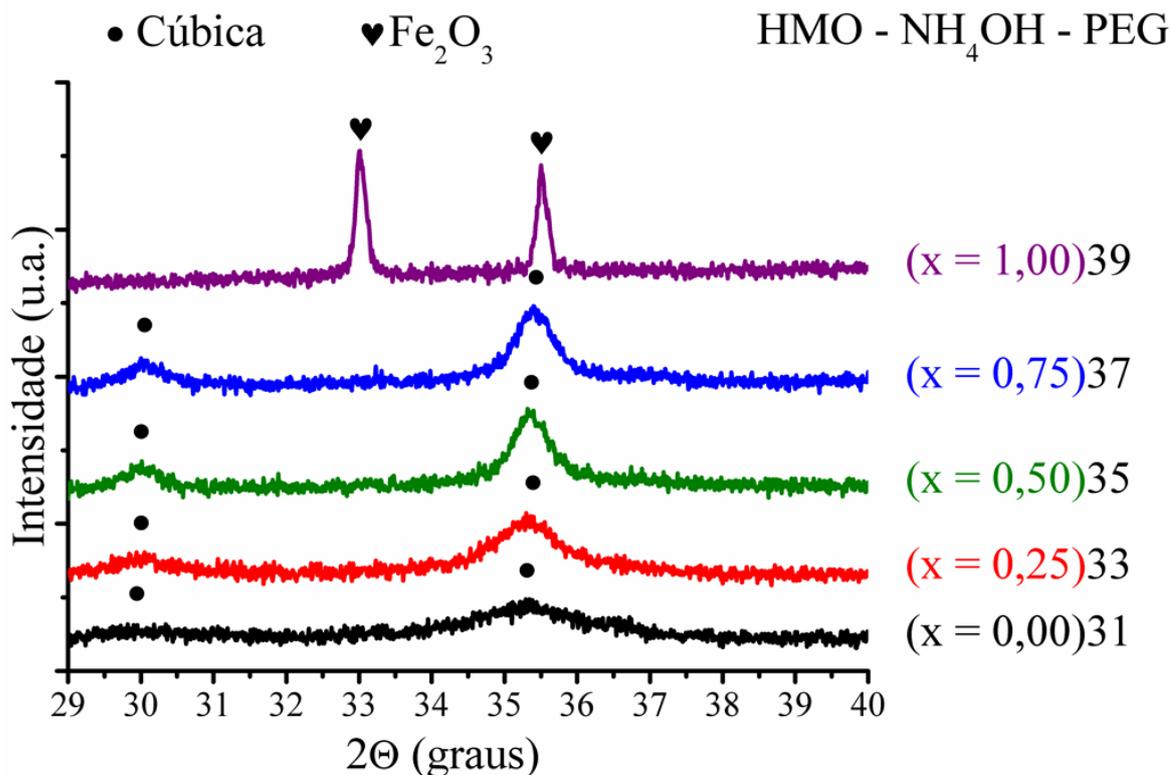


Figura 27: Difratomogramas da região principal das amostras HMO sintetizadas em NH₄OH + PEG.

Na Tabela 20, são descritos os dados referentes ao DRX apresentado na Figura 26. Assim como nos casos anteriores, pode ser observado que a maior desorganização do sistema foi na amostra com 100% de zinco. Também é necessário ser colocado que, do mesmo modo que na síntese com NH_4OH , a síntese $\text{NH}_4\text{OH} + \text{PEG}$ não levou à fase espinélio a partir da solução com 100% de Cu.

Analisando todas as amostras obtidas pelo método HMO, é fácil concluir, através dos difratogramas na região principal, que em nenhuma delas houve a formação da fase tetragonal, mesmo com a adição de 100% de Cu. Mesmo quando houve fase secundária de CuO , nas amostras com NaOH , o cobre remanescente levou a formação da ferrita de cobre, que no caso cristalizou com estrutura cúbica.

Tabela 20: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras HMO sintetizadas em $\text{NH}_4\text{OH} + \text{PEG}$.

Picos e intensidades do DRX pelo HMO ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{PEG}$)							
Cu (%)	ID	P	1	2	3	4	5
0	31	2 Θ	30,10	35,23	43,20	56,49	62,25
		I	46	139	19	38	53
		I/I	33	100	14	27	38
25	33	2 Θ	29,97	35,30	42,95	56,67	62,17
		I	83	251	37	63	82
		I/I	33	100	15	25	33
50	35	2 Θ	29,97	35,35	42,93	56,80	62,35
		I	98	300	60	79	114
		I/I	33	100	20	26	38
75	37	2 Θ	30,07	35,39	42,95	56,80	62,35
		I	92	320	65	91	120
		I/I	29	100	20	28	38
100	39	2 Θ	X	X	X	X	X
		I	X	X	X	X	X
		I/I	X	X	X	X	X

ID = Identificação da amostra; P = Parâmetro; 1-5 planos selecionados; I = Intensidade; I/I = Intensidade Relativa

Os espectros na região do infravermelho das amostras sintetizadas pelo método HMO (na presença de NaOH e NH_4OH), podem ser vistos nas Figuras 28 e 29, respectivamente.

Segundo Singh *et al.* (2011), a ferrita pertencente ao grupo O_h^7 ($Fd3m$), possui 4 modos ativos no infravermelho (IV) e 5 modos ativos no Raman (R),

$$\Gamma = A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + T_{1g} + 3T_{2g}(\text{R}) + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u}(\text{IV}) + 2T_{2u}$$

Nas amostras sintetizadas em NaOH (Figura 28) foi possível observar duas bandas, uma em $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ atribuída a íons no sítio tetraédrico e uma em $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ menos intensa e normalmente atribuída ao sítio octaédrico (FU e WANG, 2011; FAN *et al.*, 2009; PRIYADHARSINI *et al.*, 2009)

Essa banda se desloca para menores valores de energia, à medida que o Zn^{2+} é adicionado à ferrita. Por outro lado, a ferrita de cobre é normalmente do tipo inversa, enquanto a de zinco é predominantemente normal. A adição do Cu^{2+} leva a uma alteração na região do formador de rede Essa mudança pode estar causando o deslocamento da banda referente ao sítio BO_6 ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

Por sua vez, a banda referente ao poliedro tetraédrico alarga-se, sugerindo maior desorganização causada pela mudança de constituintes nesse sítio $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ e/ou $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Amer (2000) também observou esse alargamento devido aos íons divalentes para o sistema $\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

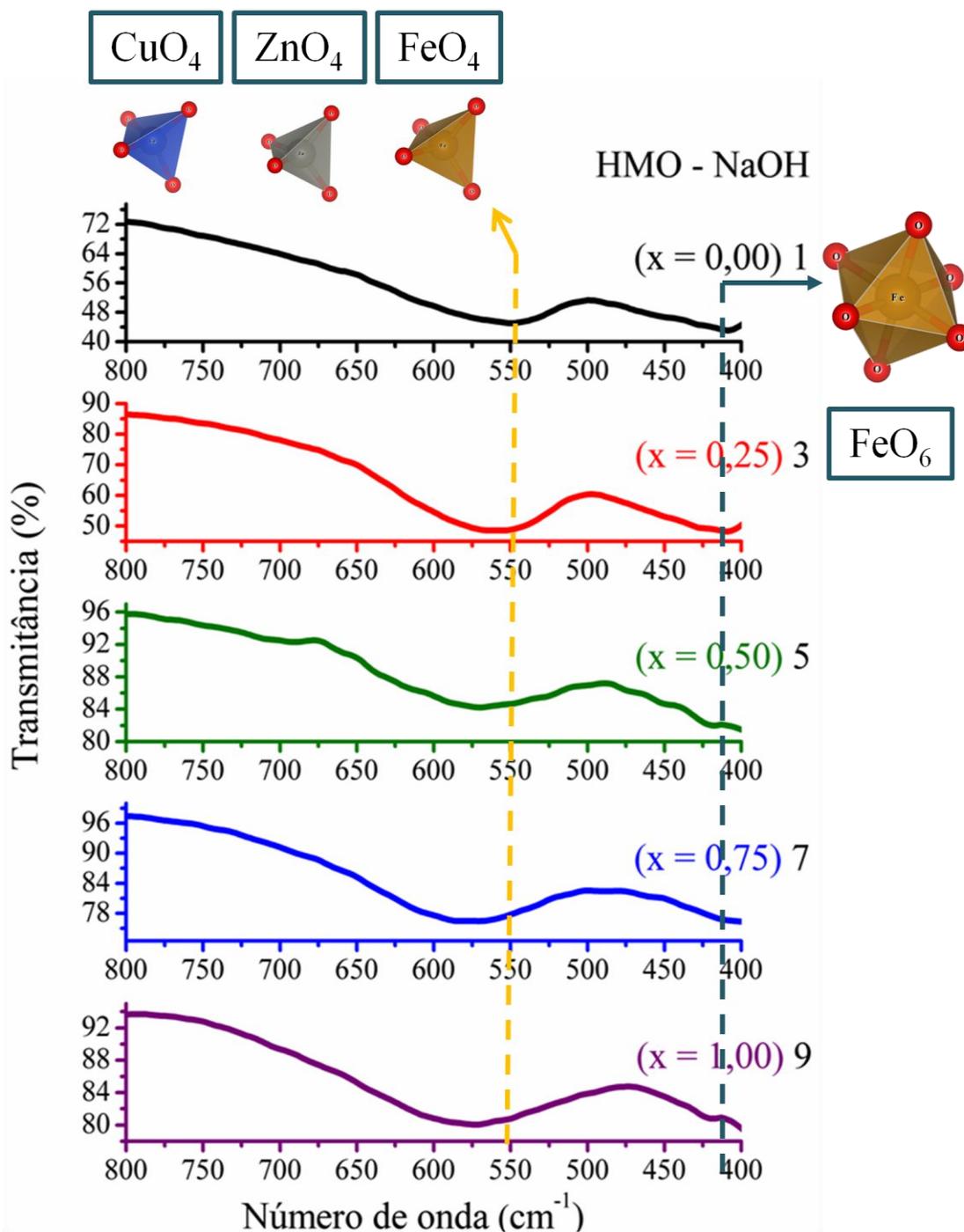


Figura 28: Espectros IV das amostras HMO sintetizadas em NaOH.

Na síntese com NH_4OH , já foi visto, através dos DRX, que com a adição do cobre a formação da ferrita é prejudicada, tendo em sua última estequiometria a formação da hematita. Nos espectros IV (Figura 29) também é facilmente identificada essa fase com o aparecimento de dois modos em torno de 550 e 470 cm^{-1} (OU *et al.*, 2008).

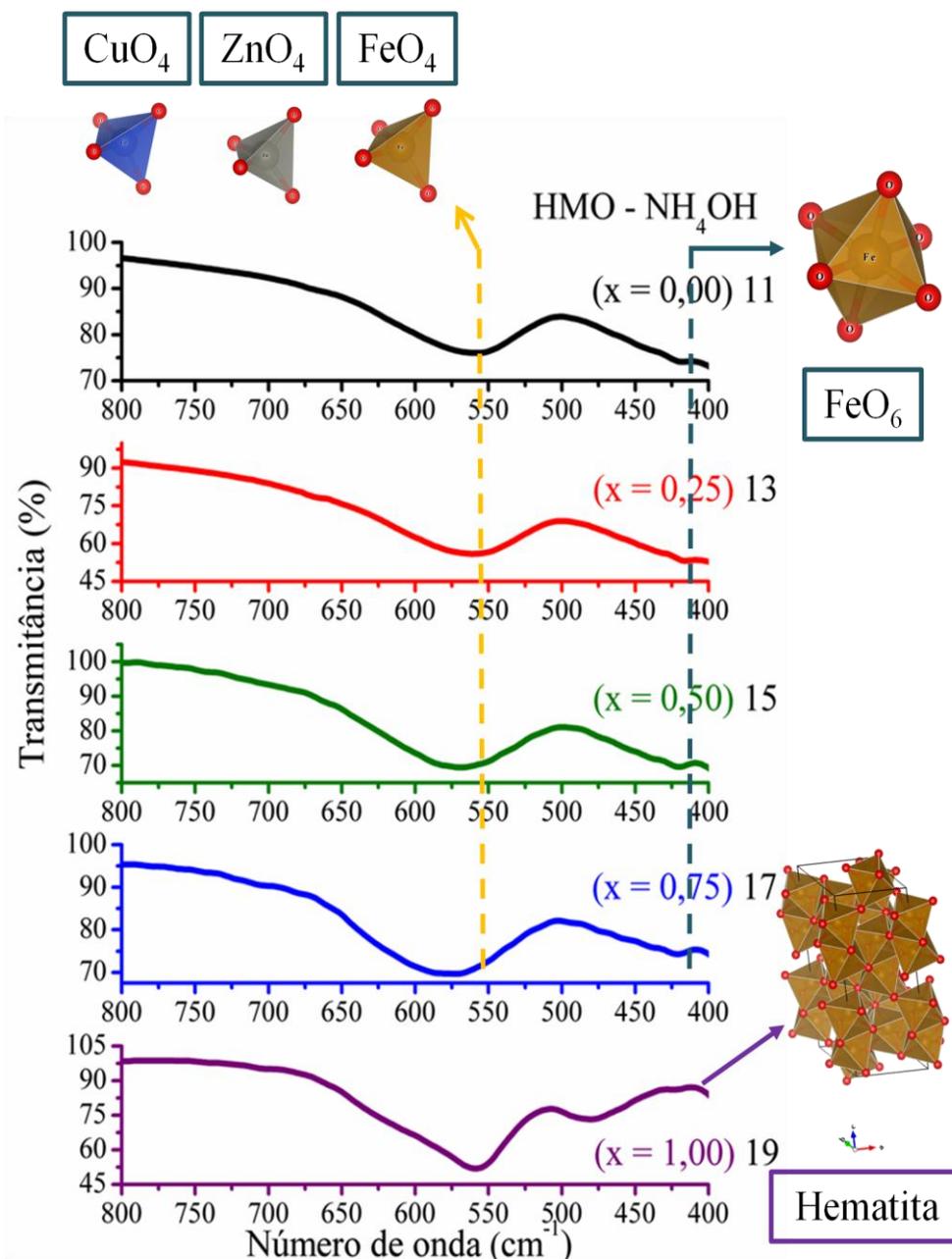


Figura 29: Espectros IV das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH .

Os espectros Raman das amostras sintetizadas pelo método HMO podem ser vistos nas Figuras 30 e 31, sendo elas sintetizadas na presença de NaOH e NH_4OH respectivamente.

Assim como na análise dos espectros IV, é facilmente observado que, para as amostras sintetizadas em NaOH, a adição do cobre traz defeitos a curto alcance. Singh *et al.* (2011) coloca que os 3 modos T_{2g} aparecem em 221, 355 e 451 cm^{-1} , o modo E_g em 246 cm^{-1} e o A_{1g} 647 cm^{-1} . No entanto, os autores, apenas observaram os dois modos T_{2g} de maior energia e o modo A_{1g} . Os modos acima de 600 cm^{-1} são atribuídos ao sítio AO_4 e os modos abaixo ao BO_6 . Assim podemos dizer que a ferrita de zinco apresenta boa organização do sítio

tetraédrico. Segundo Chandramohan *et al.* (2011) que trabalhou com CoFe_2O_4 , o modo A_{1g} que aparece acima de 600 cm^{-1} envolve estiramento simétrico no sítio tetraédrico. Os outros modos fônons de baixa frequência são devidos ao íon metálico envolvido no octaedro BO_6 . Esses modos correspondem à flexão simétrica e antisimétrica do átomo de oxigênio na ligação M-O. Em seu trabalho, eles observaram também que, os espectros mostravam na intensidade relativa entre os modos fônons a 624 e 695 cm^{-1} , indicando o efeito da distribuição do cátion no espectro Raman do sistema ferrita.

Nos espectros da Figura 30 são observadas bandas largas em torno de 350 , 500 e 650 cm^{-1} , sendo as duas primeiras devido ao sítio BO_6 e a outra, no sítio AO_4 . Pode-se observar que há mudanças nos parâmetros com relação a intensidades, o alargamento da banda referente ao modificador da rede, demonstrando que pode haver uma mudança na organização do sítio AO_4 . De um modo geral, podem ser observados, duas bandas uma em $\sim 640\text{ cm}^{-1}$ e a segunda em 640 cm^{-1} , indicando que dois cátions ocupam o mesmo sítio. Na amostra ZnFe_2O_4 , a banda em 640 cm^{-1} é mais intensa, enquanto que na banda em 690 cm^{-1} é mais intensa na amostra CuFe_2O_4 , sem que no entanto, a banda em 640 desapareça. De acordo com Chandramohan *et al.* (2011), esse comportamento está relacionado a dois cátions, no mesmo sítio, indicando a presença de inversão. Deste modo acreditamos que a ferrita ZnFe_2O_4 , está parcialmente invertida, apesar do comportamento normalmente observado ser do tipo normal. No trabalho de Chandramohan *et al.* (2011), os modos mais organizados só foram encontrados em amostras, resfriadas rapidamente (*quenching*).

Para as amostras sintetizadas em NH_4OH (Figura 31), é facilmente observado que a organização a curto alcance da ferrita ZnFe_2O_4 foi evidente, com bandas mais bem definidas que a síntese com NaOH . Na amostra com adição de 75% de Cu, pode-se observar tanto a fase da ferrita quanto a formação da hematita, quando a alcalinização é feita com NH_4OH . Essa observação não pode ser visualizada no IV, pois as bandas são muito próximas e largas. Na amostra 19 a fase hematita novamente é bem caracterizada sem observações da fase ferrita, estando assim, de acordo com o DRX e IV. A hematita apresentou os modos vibracionais em 225 (A_{1g}), 244 (E_g), 293 (E_g), 409 (E_g), 495 (A_{1g}) e 610 (E_g) cm^{-1} todos bem definidos, mostrando boa organização a curto alcance (ZHANG, *et al.*, 2008; CHAMRITSKI e BURNS, 2005).

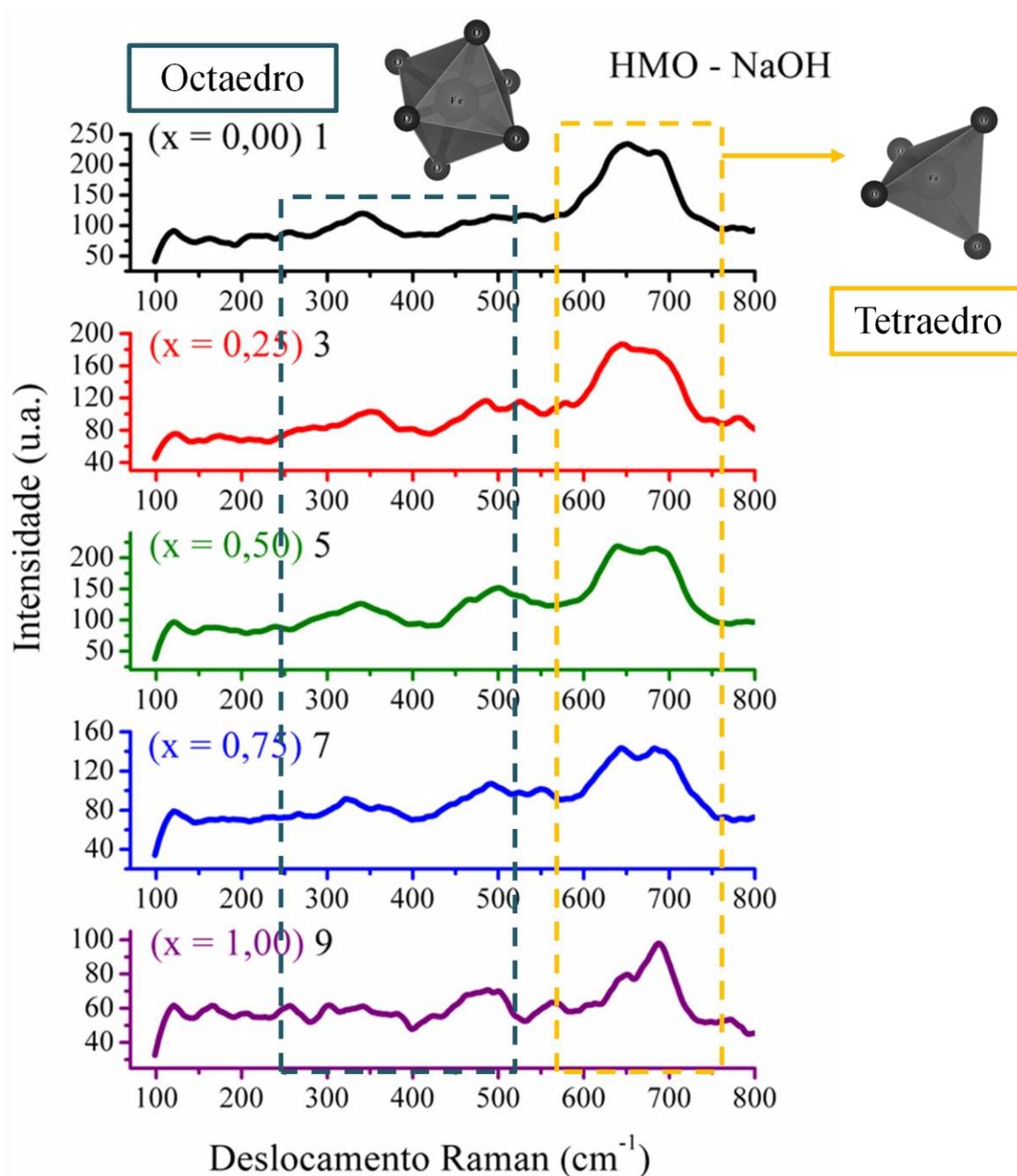


Figura 30: Espectros Raman das amostras HMO sintetizadas em NaOH.

Há também alterações evidentes nas bandas da Figura 31 referentes ao sítio tetraédrico, com relação à morfologia (altura dos picos e vales do gráfico), clara referência a alteração atômica de ocupação nos sítios como já descrito.

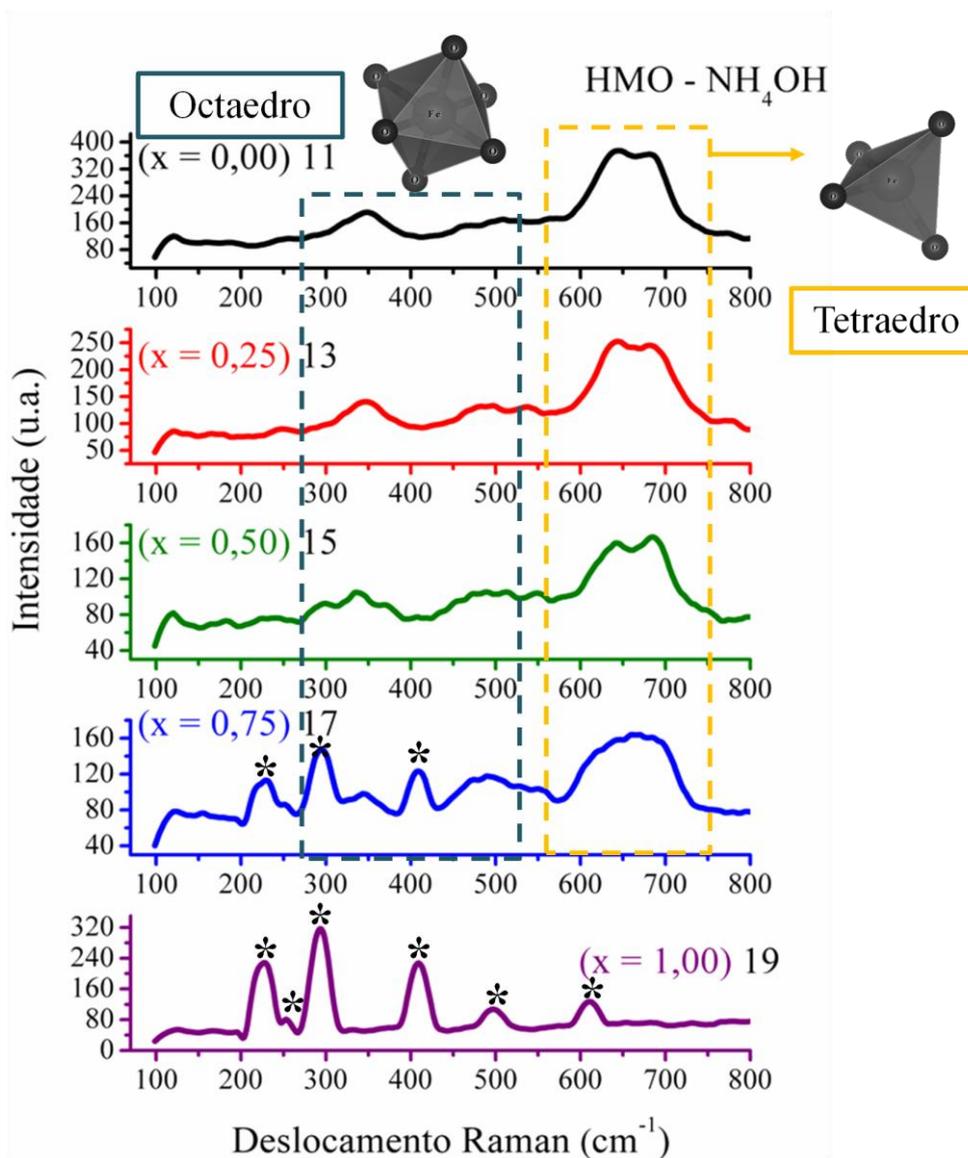


Figura 31: Espectros Raman das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH (* modos referentes à hematita).

Os espectros na região do ultravioleta-visível das amostras sintetizadas pelo HMO, podem ser vistas nas Figuras 32 e 33, sendo elas sintetizadas na presença de NaOH e NH_4OH respectivamente.

Através do método de Wood e Tauc (FAN *et al.*, 2009), foram calculados os valores do *gap* óticos dos materiais, os quais estão dispostos na própria figura. É fácil observar que com a adição do cobre nas amostras, valor do *gap* diminui. Isso é um indicativo que adição do cobre altera a condutividade da amostra.

Segundo Lenglet *et al.* (1995) as transições para íon Fe^{3+} na ZnFe_2O_4 à 80 K ocorrem em: 1,58 eV (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$), 2,17 eV ($2({}^6\text{A}_1) \rightarrow 2({}^4\text{T}_2)$), 2,64 eV (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}, {}^4\text{A}_1$) e 3,13 eV (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$). Nos espectros da Figura 31, a banda em 1,55 eV, referente à transição ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (${}^4\text{G}$), do

poliedro FeO_6 é evidenciada principalmente nas amostras com maior quantidade de zinco. Assim essa região pode ser usada como marcador, para observar a inversão da ferrita, já que, quanto menor a intensidade dessa transição menor quantidade de ferro estará no sítio octaédrico.

Como já comentado, os perfis das curvas variam com a quantidade de cobre, nas amostras HMO sintetizadas em NaOH. Essa observação tem relação com as absorções na região 1,5 – 2 eV. Segundo Reddy *et al.* (2006), o arranjo eletrônico do Cu^{2+} no estado fundamental em um campo octaédrico é $t_{2g}^6 e_g^3$, assim possuindo o termo 2E_g . No entanto, o estado fundamental usualmente desdobra-se devido ao efeito Jahn-Teller, logo há a diminuição da simetria. Assim, mais de uma transição é esperada. Para o cobre na vauquilinita as seguintes bandas 1,86; 1,51; 1,32; 1,03 eV correspondendo às seguintes transições (${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2A_{2g}$), (${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$), (${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$), (${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{3g}$), respectivamente, foram observadas (Reddy *et al.*, 2006). No presente caso, observa-se uma banda em ~ 1,8 eV, que aumenta em intensidade à medida que o Cu^{2+} é adicionado ao sistema. Portanto, com a inserção do cobre, há uma característica de inversão, principalmente apontada pela maior absorção na região característica do poliedro CuO_6 .

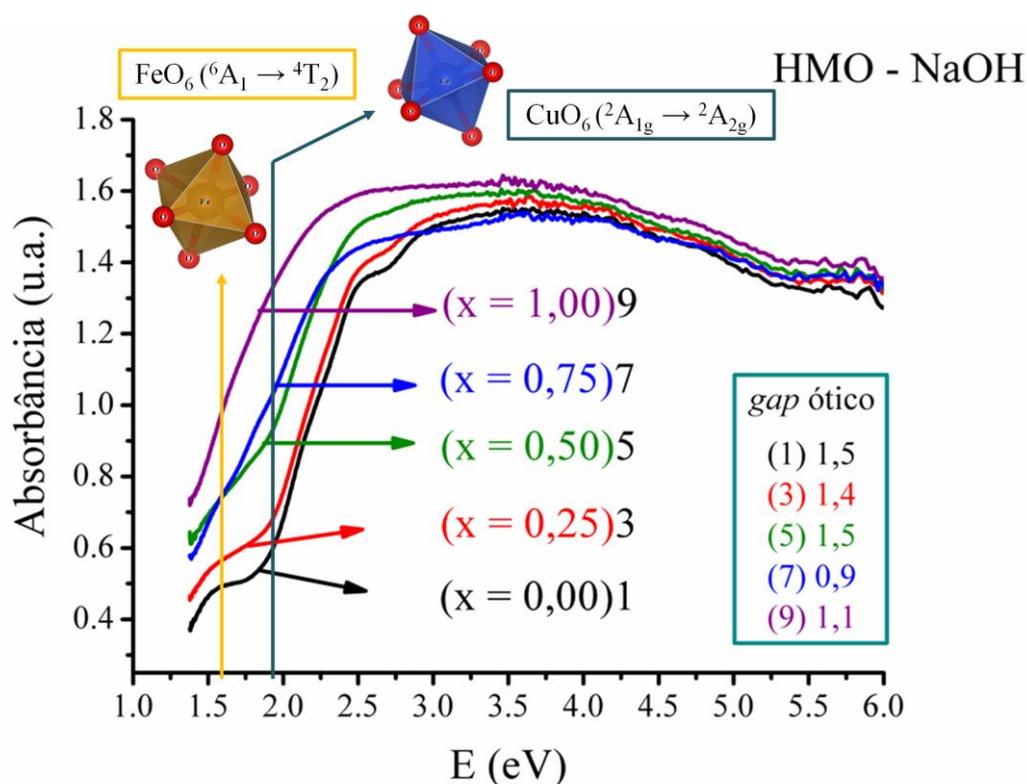


Figura 32: Espectros UV-Vis das amostras HMO sintetizadas em NaOH.

Nos espectros das amostras sintetizadas com NH_4OH (Figura 33), pode ser visto que não há uma linearidade no aumento da absorção em 1,8 eV, com a adição do cobre, indicando a dificuldade na formação da ferrita. Na amostra 19, já caracterizada pelos demais métodos como sendo a fase da hematita, há o aparecimento de um ombro característico por volta de 1,75 e 2,0 eV referente a transição ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ na hematita (HE *et al.*, 2005).

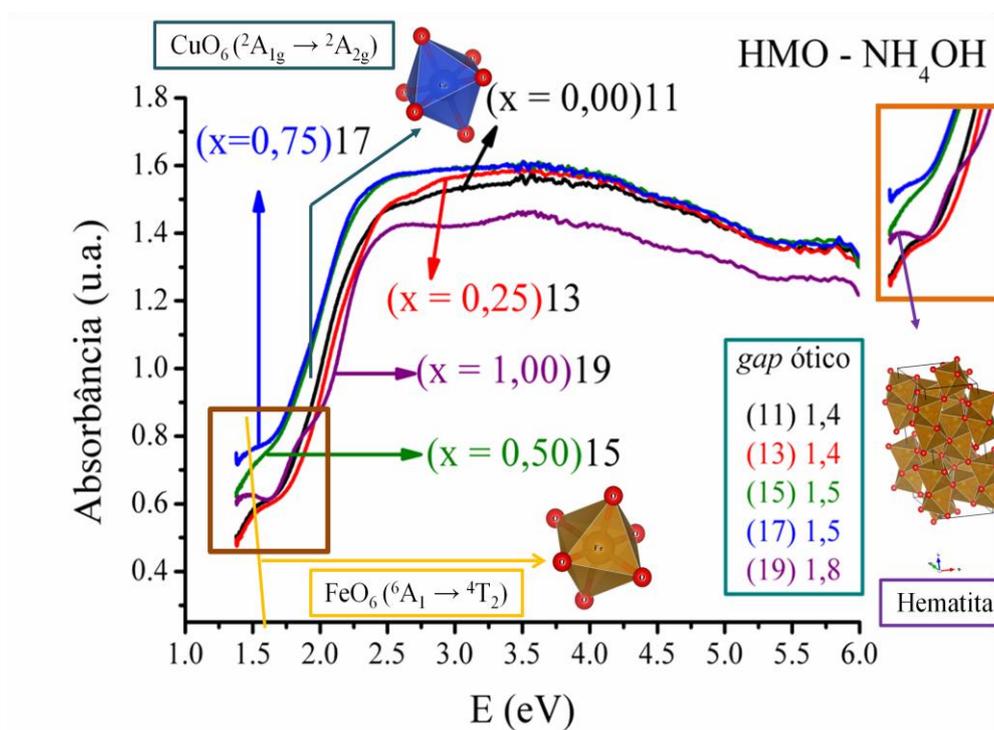


Figura 33: Espectros UV-Vis das amostras HMO sintetizadas em NH_4OH .

5.4. Estudo do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método PP

Para o método dos precursores poliméricos, é possível visualizar, através dos difratogramas de raios-X (Figura 34), que a formação da ferrita ocorre a 573 K, o que demonstra uma boa cristalização para o método. Essa temperatura inicial é usada para a formação do precursor. Esse precursor que ainda possui grande quantidade de carbono proveniente de sua matriz orgânica será tratado termicamente em outras temperaturas (1073 e 1273 K), para gerar as demais amostras desse método. Novamente, a ferrita de cobre mostrou ser um desafio para a síntese por esse método, possuindo uma característica instável, tendendo à formação de precipitado.

Na Figura 34, é possível identificar, facilmente, que a cristalização da ferrita de zinco, bem como das composições de 25 a 75%, formaram a ferrita cúbica com pouca fase

secundária. Fica claro também que os picos nos difratogramas (Figura 36), deslocam-se para a direita, com o aumento da inserção do cobre na matriz, sendo um claro indicativo de modificação estrutural, obedecendo à lei de Vegard, que será tratada mais adiante para a amostra tratada termicamente a 1273 K.

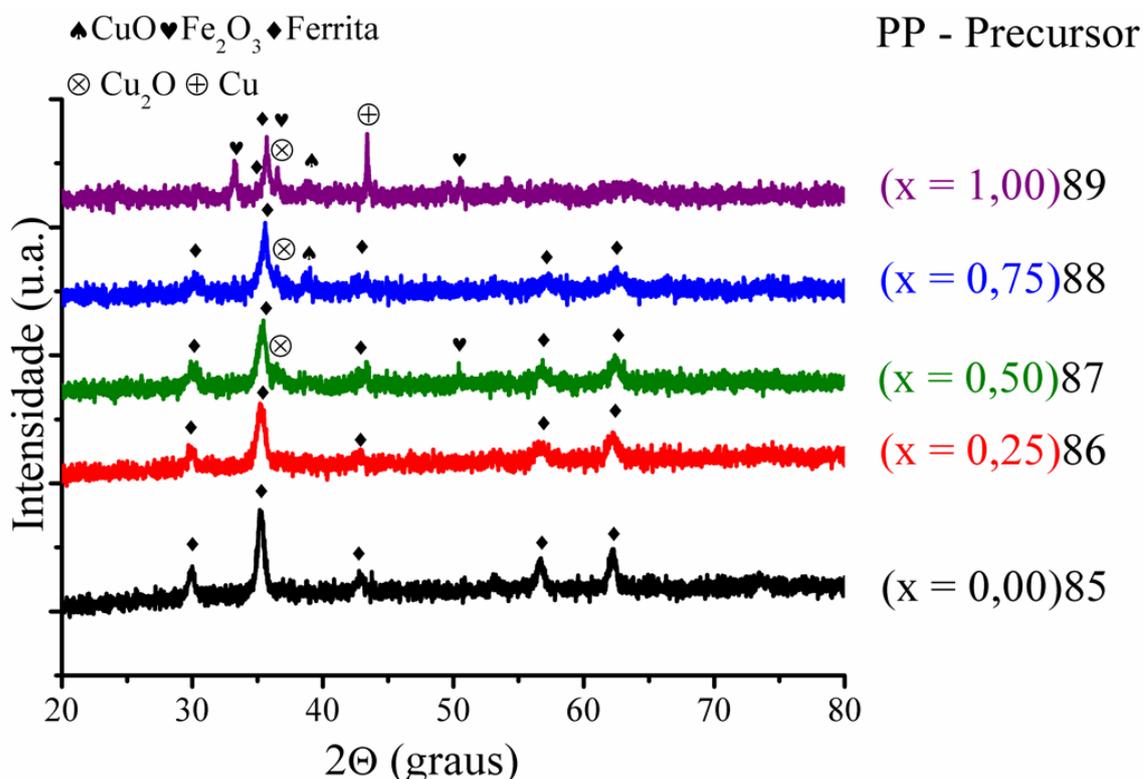


Figura 34: Difratogramas dos precursores das amostras PP.

É possível observar que existem duas fases secundárias que ainda não haviam sido observadas nas demais amostras, a Cu₂O e Cu. Estas fases apenas aparecem no precursor. O Cu₂O pôde ser determinado através da Figura 35, pois como observada na Figura 33, era confundida com a fase delafossita referente à ferrita do tipo CuFeO₂ composta por Cu⁺ e Fe³⁺. A formação do cobre reduzido pode ser atribuída ao alto teor de carbono, que gera CO_x um gás redutor, que dessa forma reduz Cu²⁺ → Cu⁺ → Cu⁰. A formação do cobre metálico ocorre apenas na síntese com 100% de cobre, embora possua alta intensidade. Isso pode ser devido à alta cristalinidade apresentada naturalmente por amostras metálicas, sobrepujando assim as intensidades dos demais picos. A Figura 35 mostra as estruturas referentes às fases secundárias possíveis.

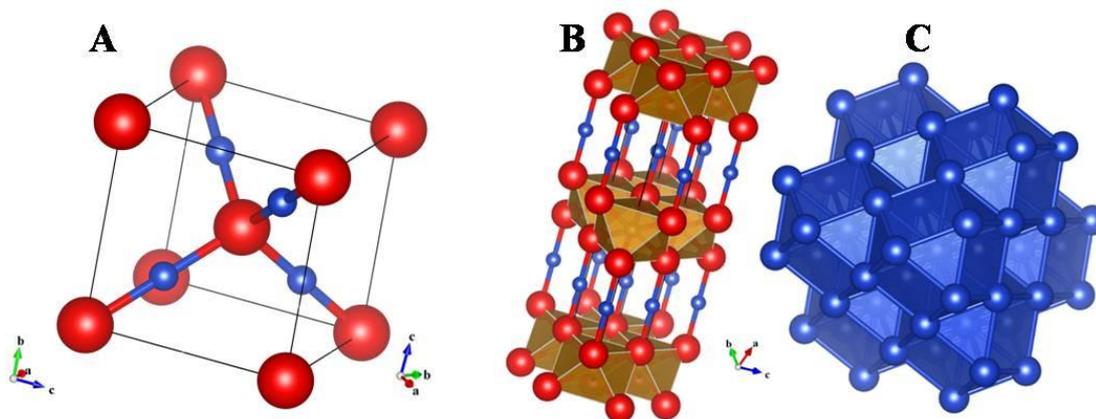


Figura 35: Estruturas das possíveis fases secundárias A) Cu_2O B) CuFeO_2 e C) Cu .

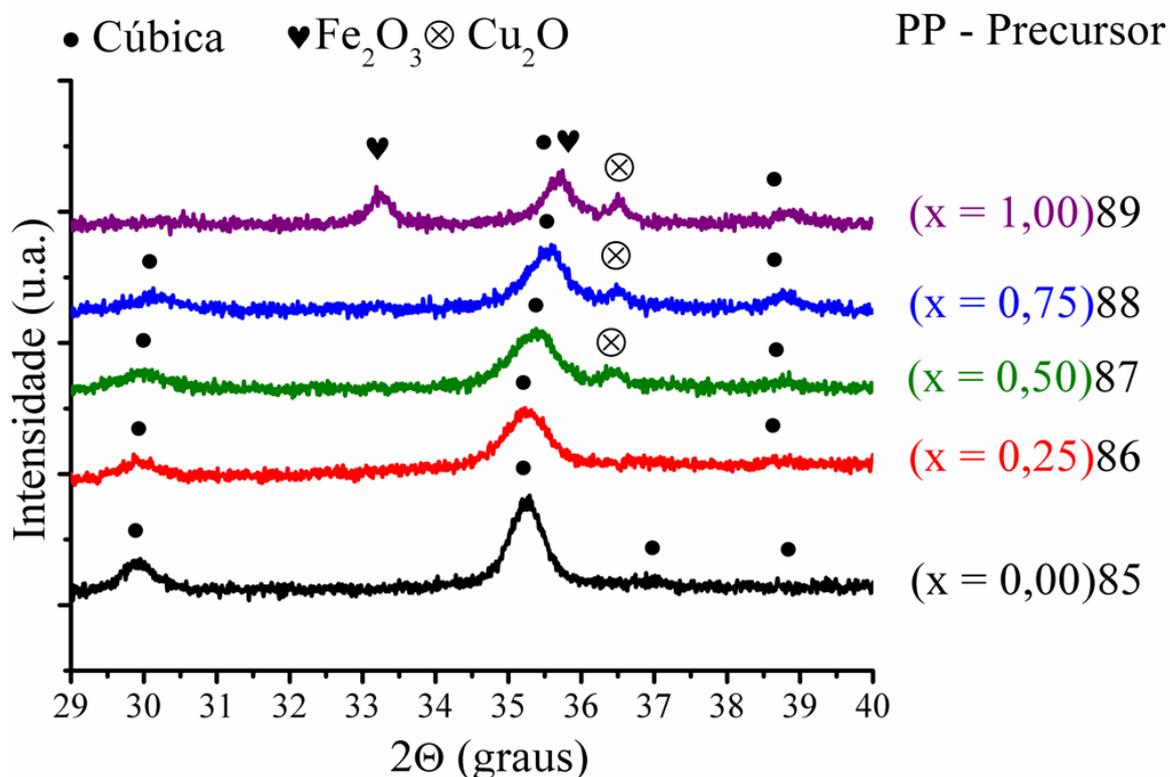


Figura 36: Difratomogramas da região principal dos precursores das amostras PP.

As amostras calcinadas a 1073 K (Figura 37) apresentaram alta cristalinidade e não apresentaram fases secundárias, exceto as amostras com 100% de adição de cobre, que apresentou fase secundária de CuO e Fe_2O_3 .

As amostras com adição de 0-75% de cobre apresentaram fase cúbica. As amostras sintetizadas com 100% de cobre cristalizaram na fase tetragonal. O motivo dessa mudança de fase é proveniente do efeito Jahn-Teller, como já descrito. Através da Figura 38 é possível observar que, embora as amostras com 100% de Cu possuam picos de baixa intensidade,

devido à mudança de fase cúbica para tetragonal. A adição do cobre na ferrita de zinco aumenta gradativamente a intensidade dos picos (Figura 38), através do cálculo do FWHM das amostras com 0% de cobre (amostra 90) e da amostra com 50% de cobre (amostra 93), os FWHM foram respectivamente 0,17 e 0,12. Assim indica que uma maior organização a longo alcance acontece com a inserção do cobre nessa síntese, isso provavelmente é devido a sinterização como já explicado por Sugimoto (1999).

Com a maior intensidade dos picos, é possível observar a formação de um ombro que se torna mais visível nas amostras calcinadas a 1273 K. Estes ombros estão associados ao $K\alpha_2$ ¹⁵ do cobre, que não foi filtrado pelo filtro níquel durante a análise. O $K\alpha_2$ possui metade da intensidade do $K\alpha_1$ e $\lambda = 1,544398 \text{ \AA}$ (CULLITY e STOCK, 2001).

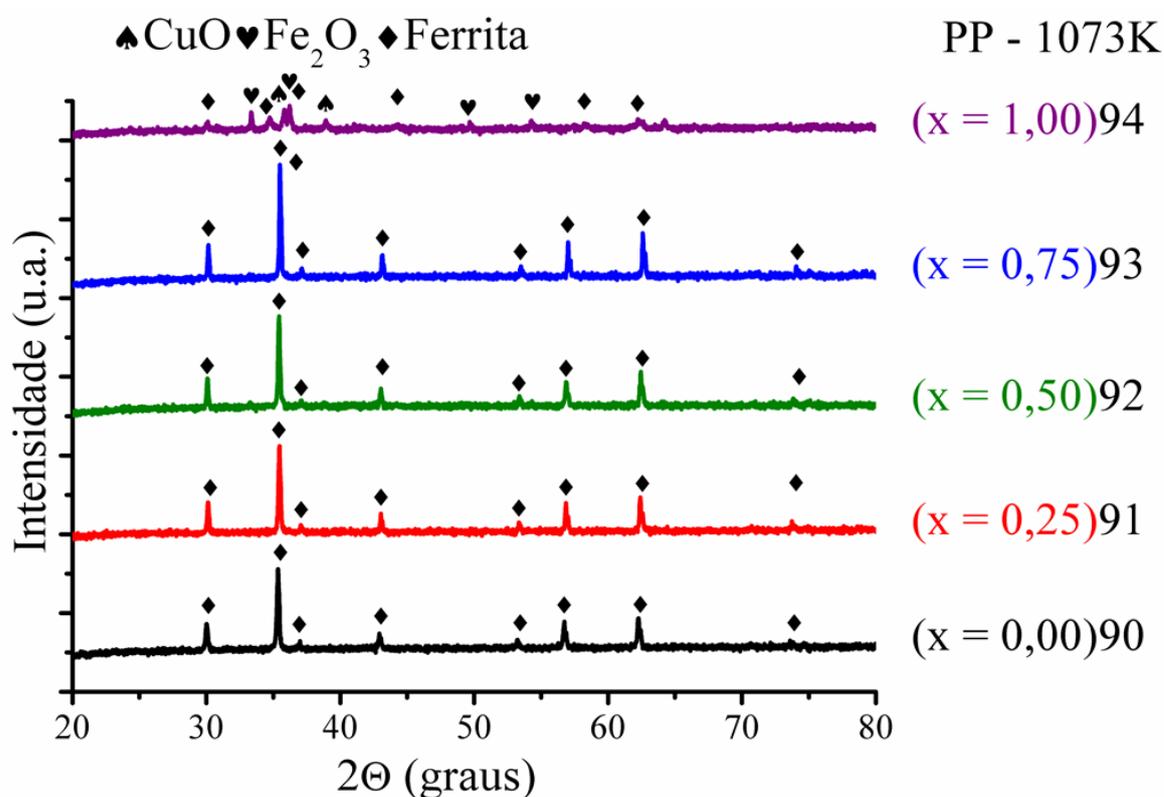


Figura 37: Difratomogramas das amostras PP calcinadas a 1073 K.

¹⁵ São linhas de emissão resultante das transições de elétrons para o interior da camada K (no caso) do elemento Cu. A notação $K\alpha$ é conhecida como notação Siegbahn (homenagem ao físico sueco Manne Siegbahn, laureado com o Nobel em física em 1924 por "suas descobertas e pesquisa no campo da espectroscopia de raios-X". A notação da IUPAC para o $K\alpha_2$ é K-L₂.

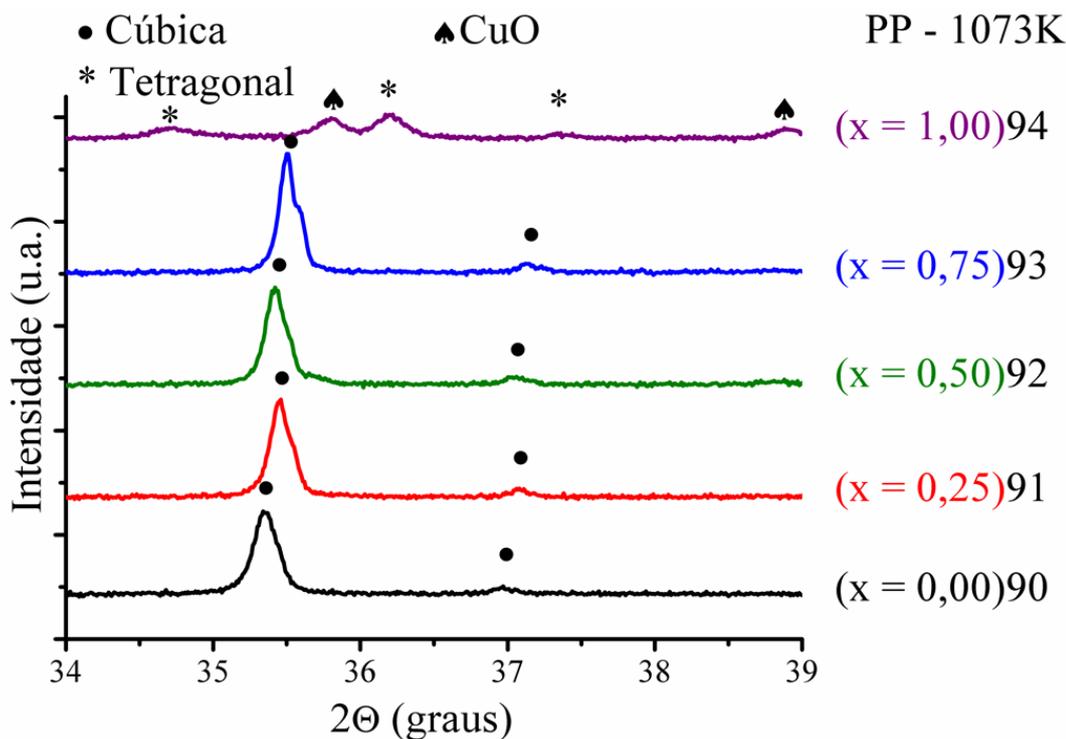


Figura 38: Difratogramas da região principal das amostras PP calcinadas a 1073 K.

As amostras calcinadas a 1273 K (Figura 39) podem ser descritas de forma semelhante às suas antecessoras, porém sem fases secundárias em nenhuma amostra, mesmo observando mais detalhadamente a região principal, Figura 40.

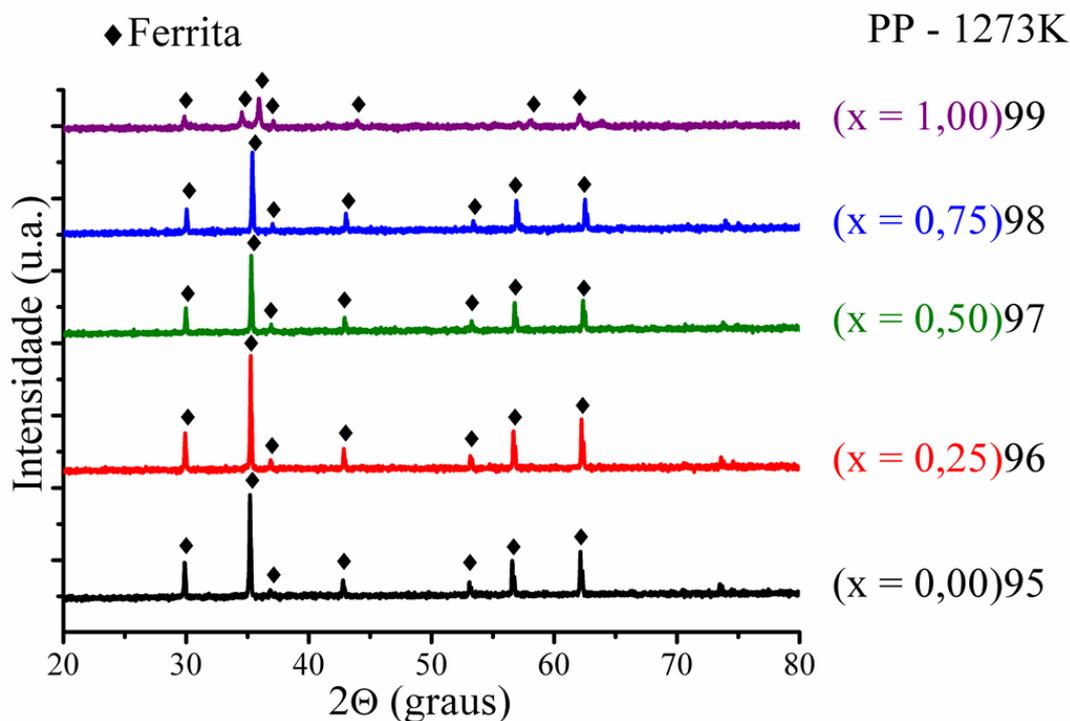


Figura 39: Difratogramas das amostras PP calcinadas a 1273 K.

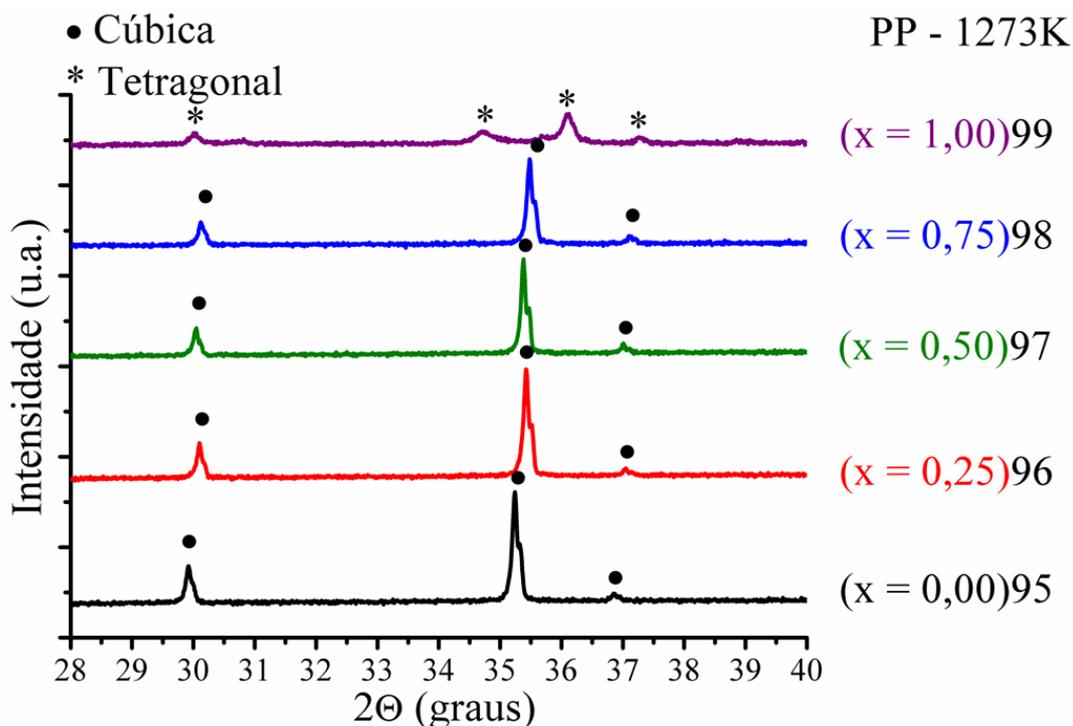


Figura 40: Difratomogramas da região principal das amostras PP calcinadas a 1273 K.

Na Tabela 21 podem ser observadas as intensidades dos picos dos difratogramas da Figura 39. Pode-se notar também que as intensidades são bem maiores que as das amostras sintetizadas pelo HMO, no entanto as intensidades relativas (todos os picos da mesma amostra colocada de forma normalizada, colocando o pico mais intenso com valor de 100%) são próximas considerando a grande diferença entre os métodos.

Tabela 21: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras PP a 1273 K.

Picos e intensidades do DRX pelo PP - T = 1273K								
Estrutura	Cu (%)	ID	P	1	2	3	4	5
Cúbica	0	95	2θ	29,87	35,19	42,78	56,58	62,13
			I	700	2104	367	825	978
			I/I	33	100	17	39	46
Cúbica	25	96	2θ	29,91	35,24	42,84	56,67	62,22
			I	735	2321	450	873	1087
			I/I	32	100	19	38	47
Cúbica	50	97	2θ	29,96	35,30	42,91	56,77	62,34
			I	502	1615	285	656	705
			I/I	31	100	18	41	44
Cúbica	75	98	2θ	30,03	35,38	43,01	56,91	62,50
			I	418	1529	311	633	633
			I/I	27	100	20	41	41

			2 Θ	29,85	34,54	35,91	58,02	62,05
Tetragonal	100	99	I	166	213	467	132	218
			I/I	36	46	100	28	47

ID = Identificação da amostra; P = Parâmetro; 1-5 planos selecionados;
I = Intensidade; I/I = Intensidade Relativa

As observações da Lei de Vegard para as amostras PP estão dispostas na Figura 41. Apenas quatro composições foram escolhidas, pois na composição com substituição total do Zn^{2+} pelo Cu^{2+} , houve a mudança da fase cúbica para tetragonal e a Lei de Vegard pode apenas ser utilizada para variação em uma mesma estrutura. As amostras sintetizadas pelo método PP apresentaram boa correlação linear variando de 0,96 a 0,98, melhor correlação quando adotados os planos (511) e (440). Isso decorre do melhor controle durante a síntese.

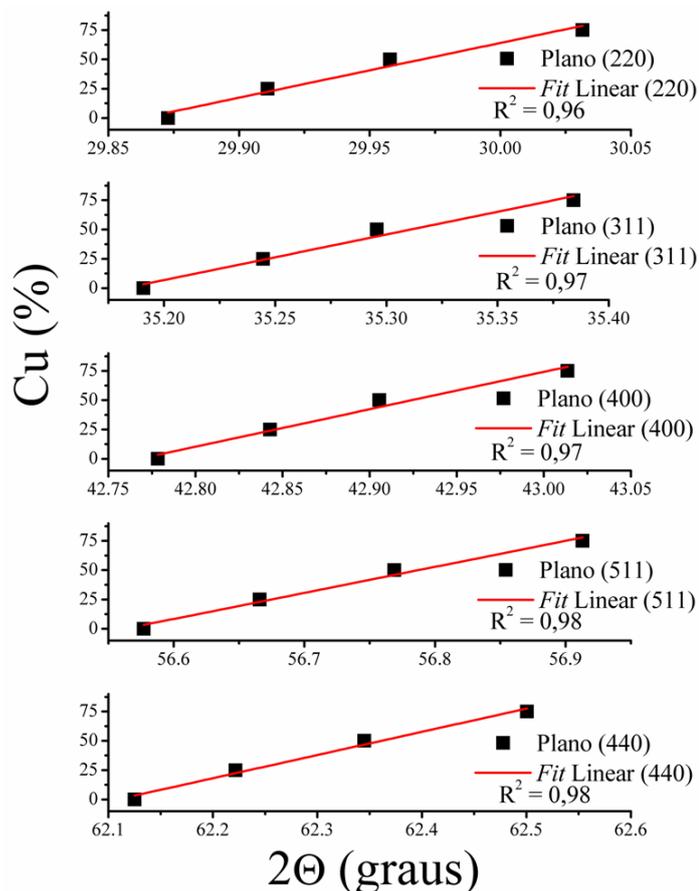


Figura 41: Observação da Lei de Vegard para as amostras sintetizadas pelo PP a 1273 K.

Os espectros IV das amostras PP (Figura 42) apresentaram bandas mais definidas, quando comparadas às amostras sintetizadas pelo método HMO, o que indica que houve uma melhor organização a curto alcance. Pode ser observado, também, que todas as bandas referentes ao modificador da rede, AO_4 , alargam-se quando há a adição do íon Cu^{2+} , no

entanto, é observado, para a região do formador da rede, que a banda referente ao sítio FeO_6 , que em todas as amostras encontra-se bem definida e sem deslocamento. Por outro lado, uma banda larga pode ser observada entre $475\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ que segundo Gingașu *et al.* (2006) a banda é referente ao octaedro CuO_6 .

Dessa forma quando comparado ao DRX, é fácil associar porque a ferrita obtida por esse método cristalizou de forma tão boa, a ponto de, no pico principal ser observada a segregação do $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. Isso ocorreu devido a melhor organização dos poliedros formadores da rede, com concomitante desorganização na região do modificador da rede, AO_4 .

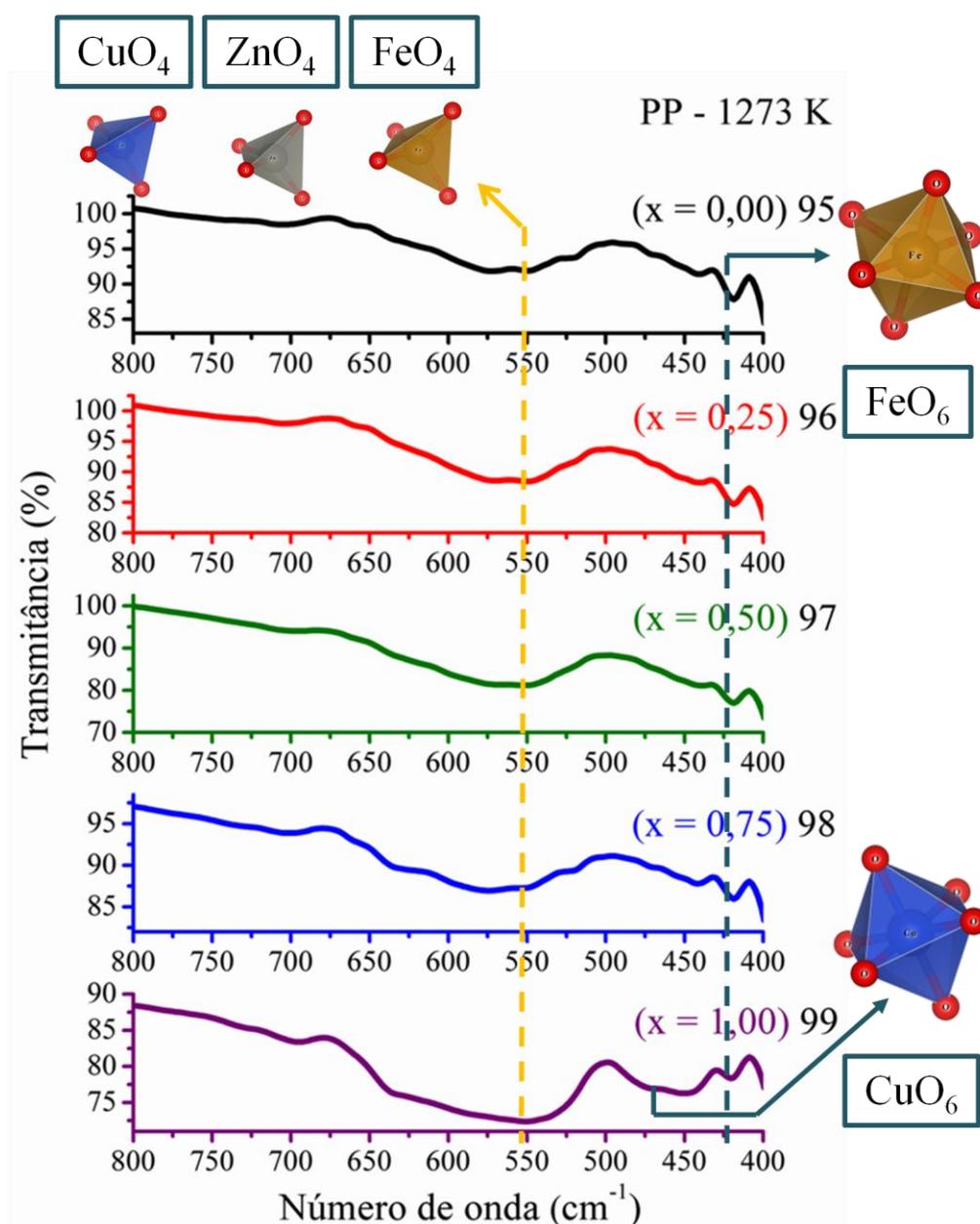


Figura 42: Espectros IV das amostras PP calcinadas a 1273 K.

Os espectros Raman¹⁶ das amostras PP sintetizadas a 1273K (Figura 43) apresentam perfis semelhantes aos observados nas amostras HMO. E assim como nas amostras HMO, a região do modificador possui o “cume” mais abaulado, com presença de duas bandas sobrepostas, devido à metálica no sítio, como já visto. Com a inserção do cobre na rede, novamente há predomínio da banda em 690 cm⁻¹, porém a banda em 640 cm⁻¹ é menos definida que a banda em na síntese pelo método HMO.

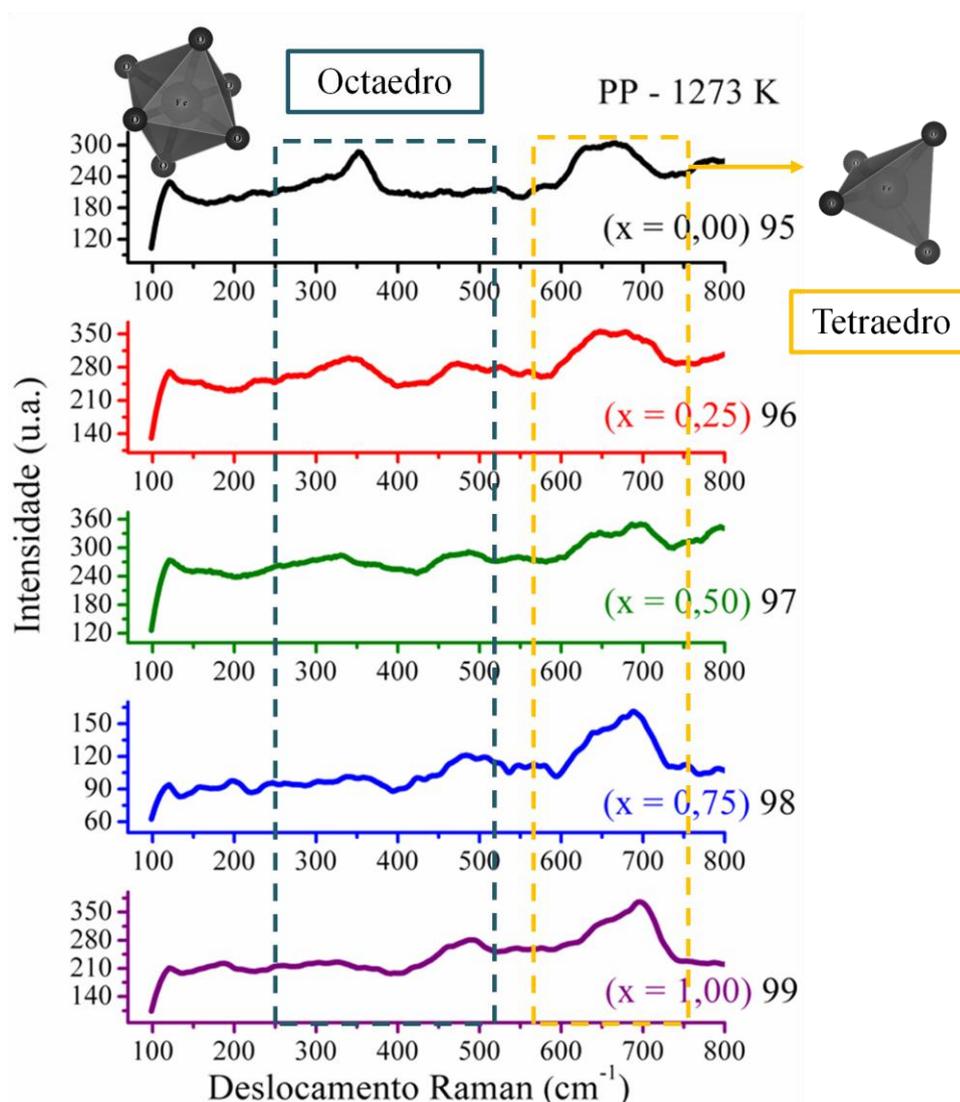


Figura 43: Espectros Raman das amostras PP calcinadas a 1273 K.

Nos espectros de UV-Vis das amostras PP (Figura 44) pode ser observado que, excetuando a amostra 95, todas apresentaram alta absorbância em todo o espectro, de tal

¹⁶ Os espectros Raman das amostras 95, 96 e 97, foram feitos com potência de 100%.

forma que não possível calcular o *gap* ótico. Isso é um indicativo de que a organização do material levou a uma característica quase metálica. ATA-ALLAH e KAISER (2004) estudaram a inserção do cobre em ferritas de níquel e manganês, e constataram que quanto maior concentração de cobre, maior o caráter metálico o semicondutor apresentava. Isso ele atribui a presença do Cu^{2+} no sítio octaédrico, que aumenta a interação cátion-cátion.

Na amostras com 100% zinco, é observada uma banda muito intensa em 1,56 eV referente ao poliedro FeO_6 de transição ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, como já observada na amostra sintetizada pelo método HMO, no entanto, na última ela era de baixa intensidade. Isso demonstra que na amostra 95, há uma elevada organização do Fe^{3+} no sítio octaédrico.

A inserção de apenas 25% de Cu^{2+} é suficiente para elevar a absorção da amostra na região do poliedro BO_6 , indicando que o cobre está bem organizado no sítio octaédrico, enquanto a transição do poliedro FeO_6 ainda é observada. Com a inserção de 50% de Cu^{2+} o padrão da absorção com relação à composição anterior é mantido, no entanto a transição ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ deixa de ser bem definida. Nas composições com 75% de cobre, uma banda pode ser observada em 1,83 eV, e esta é mais forte quando adicionado 100% de cobre. Essa banda é referente à transição ${}^2\text{A}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{2g}$, do poliedro CuO_6 .

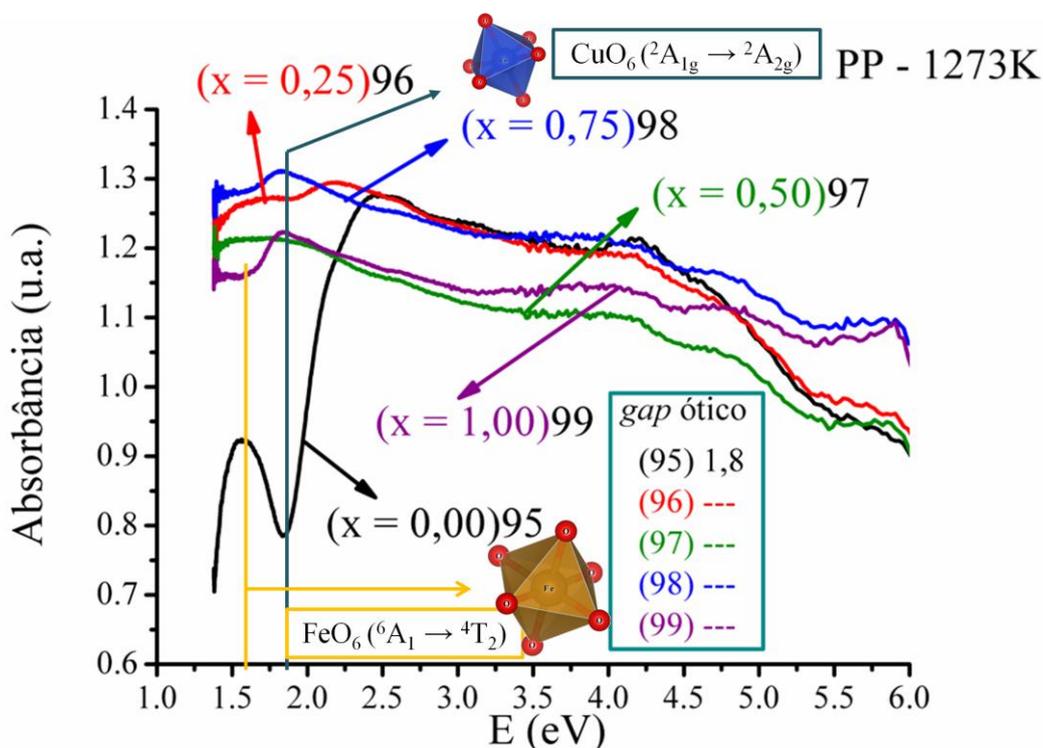


Figura 44: Espectros UV-Vis das amostras PP calcinadas a 1273 K.

Levando em consideração a alta condutividade do material, já discutido a cima pode-se concluir que, na síntese pelo método PP, há maior quantidade de íons cobre no sítio octaédrico, apresentando assim maior inversão na célula, que corrobora com o claro aparecimento da banda referente ao CuO_6 no infravermelho.

5.5. Estudo do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método ES

Os difratogramas dos precursores das amostras ES encontram-se nas Figuras 45 e 46. Essas amostras foram analisadas, pois trazem informações dos “padrões”, para o estudo de fases secundárias. Todos os picos foram indexados e coincidem com os precursores do estado sólido, ou seja, Fe_2O_3 , CuO e ZnO .

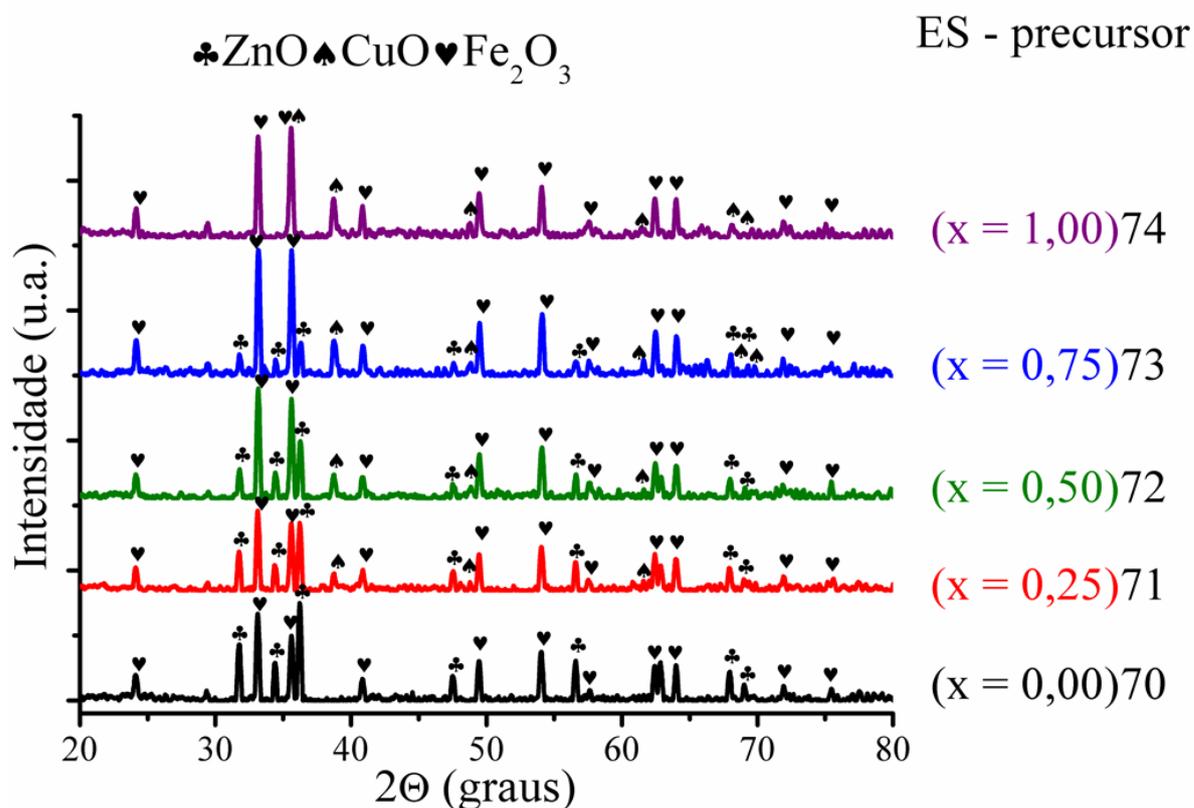


Figura 45: Difratogramas das amostras ES não calcinadas.

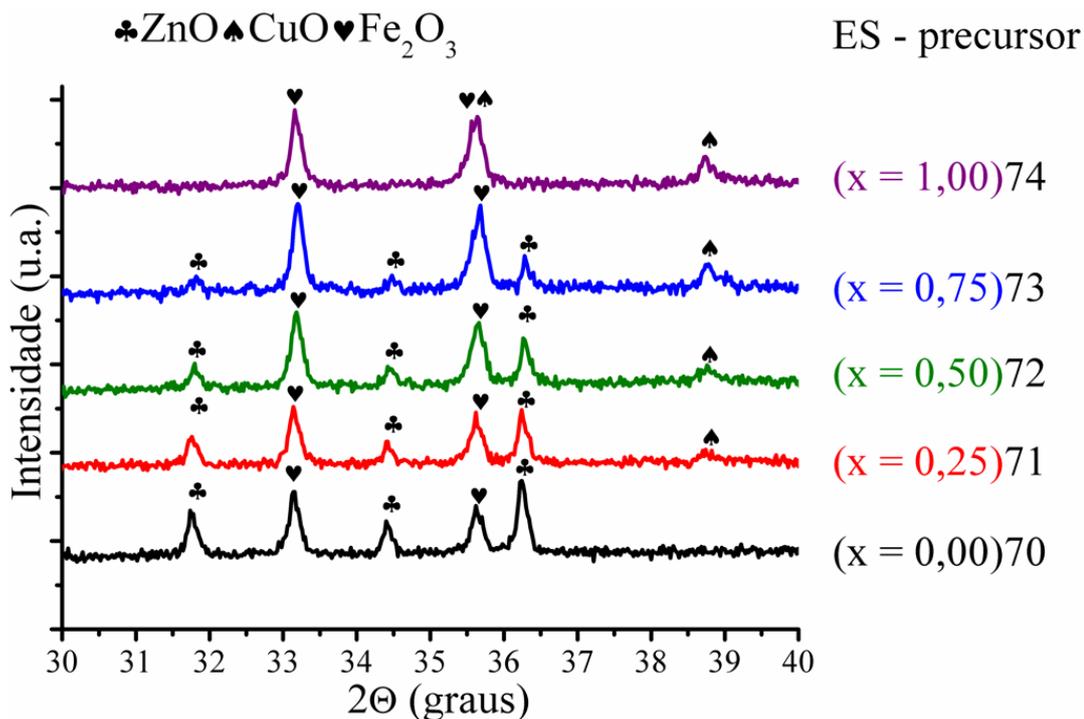


Figura 46: Difratogramas da região principal das amostras ES não calcinadas.

Todas as amostras calcinadas a 1073 K (Figuras 47 e 48) apresentaram fases secundárias, no entanto é facilmente observado que quanto maior a quantidade de cobre menor a cristalinidade e maior a quantidade de fases secundárias. Para a amostra sintetizada com 100% de cobre, não foi observada a formação da fase espinélio.

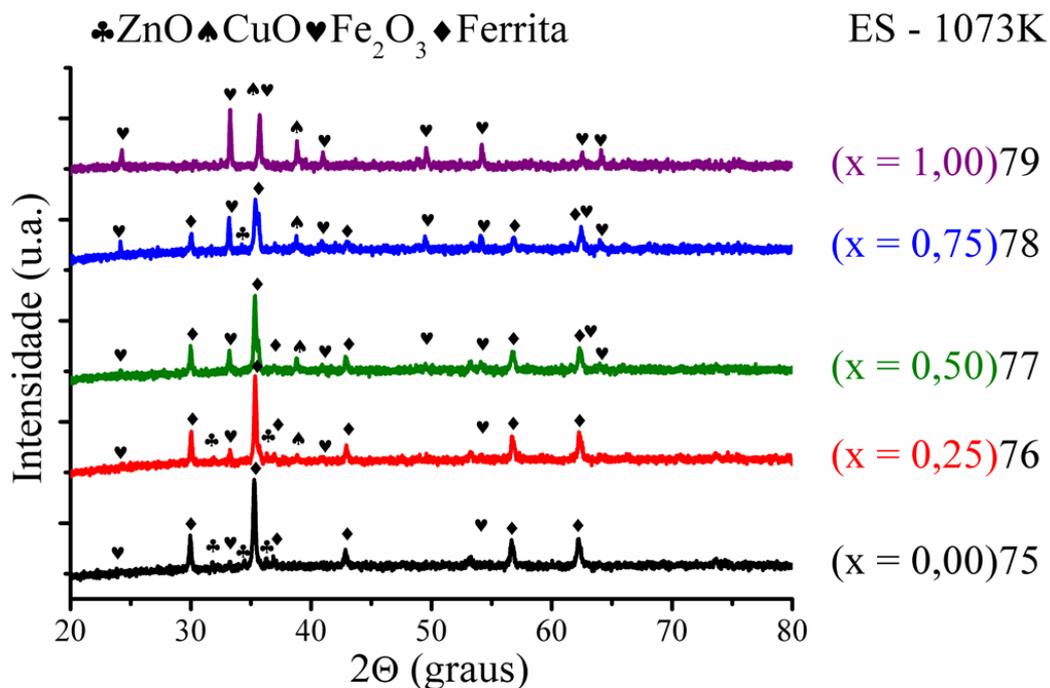


Figura 47: Difratogramas das amostras ES calcinadas a 1073 K.

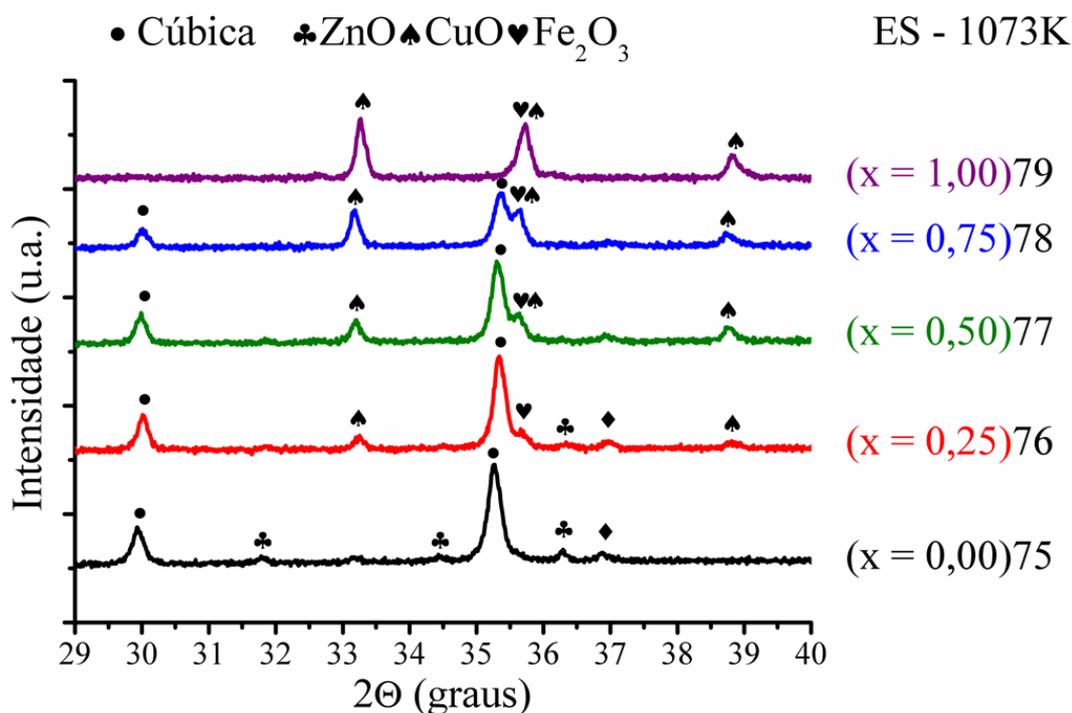


Figura 48: Difratogramas da região principal das amostras ES calcinadas a 1073 K.

Comparada com a síntese PP na mesma temperatura, pode ser observado que a última é mais eficiente para a formação das ferritas estudadas. Isso pode ser atribuído à difusão, no decorrer da síntese. Nas sínteses pelo método dos precursores poliméricos há menor necessidade de difusão que na reação no estado sólido, em que os precursores possuem estruturas cristalinas já bem definidas.

Ao realizar o tratamento térmico na temperatura de 1273 K, o sistema se modifica como pode ser visto nas Figuras 49 e 50. As fases secundárias desaparecem, e dão lugar ao espinélio sem indícios de fases secundárias, bem como as amostras PP calcinadas nessa temperatura. Também pode ser observado, na Figura 50 que a amostra 84, possui estrutura tetragonal.

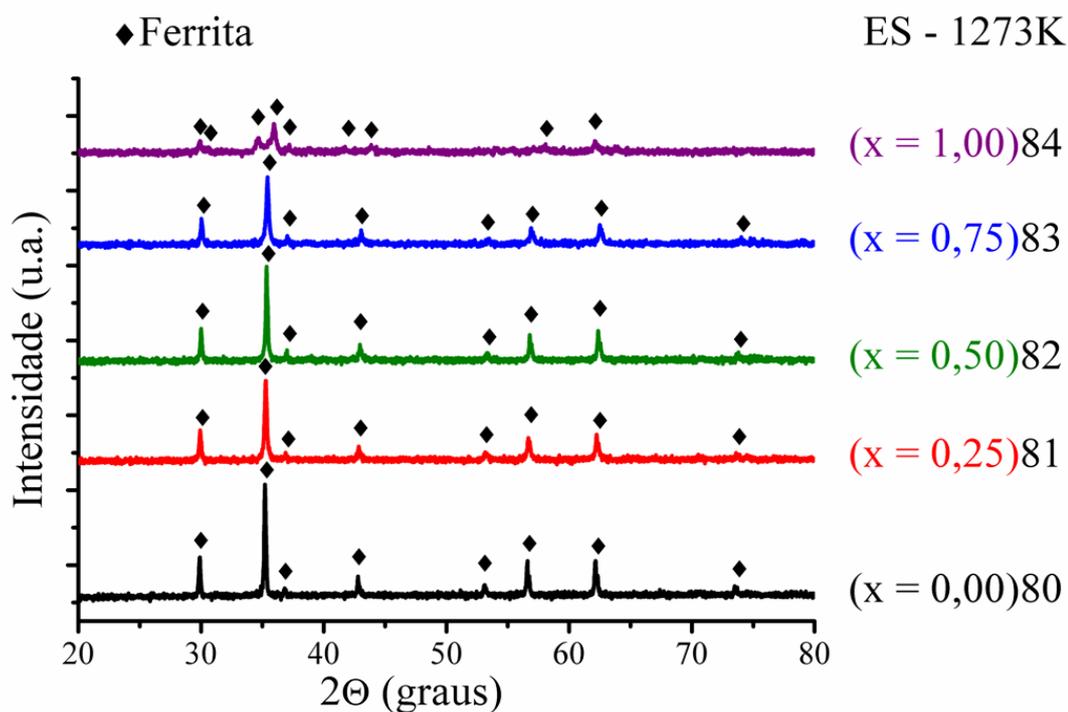


Figura 49: Difratomogramas das amostras ES calcinadas a 1273 K.

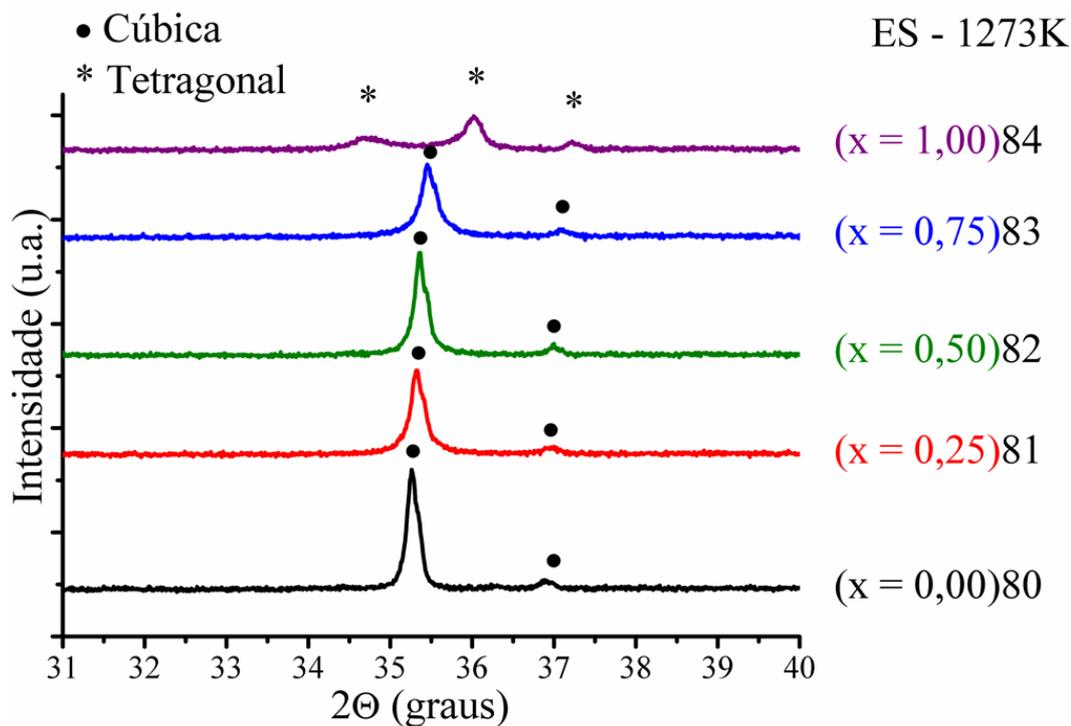


Figura 50: Difratomogramas da região principal das amostras ES calcinadas a 1273 K.

Na Tabela 22, estão dispostos os dados das amostras da Figura 49. Pode ser observada alta correlação referente aos ângulos das sínteses PP (Tabela 21) e ES (Tabela 22), demonstrando assim uma estrutura de boa semelhança, pois a correlação acontece até mesmo

na segunda casa decimal. A diferença entre os dados são observados nas intensidades que diferem entre os dois métodos supracitados, devido às diferentes formas de cristalização.

Tabela 22: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras ES sintetizados a 1273 K.

Picos e intensidades do DRX pelo ES - T = 1273K								
Estrutura	Cu (%)	ID	P	1	2	3	4	5
Cúbica	0	80	2 Θ	29,87	35,19	42,78	56,59	62,13
			I	741	2142	368	685	802
			I/I	35	100	17	32	37
Cúbica	25	81	2 Θ	29,91	35,24	42,84	56,66	62,23
			I	519	1453	255	406	497
			I/I	36	100	18	28	34
Cúbica	50	82	2 Θ	29,99	35,32	42,94	56,79	62,36
			I	570	1777	283	501	642
			I/I	32	100	16	28	36
Cúbica	75	83	2 Θ	30,03	35,38	43,01	56,90	62,50
			I	423	1187	221	319	388
			I/I	36	100	19	27	33
Tetragonal	100	84	2 Θ	29,90	34,72	35,89	57,96	62,12
			I	147	199	401	87	151
			I/I	37	50	100	22	38

ID = Identificação da amostra; P = Parâmetro; 1-5 planos selecionados; I = Intensidade; I/I = Intensidade Relativa

As observações quanto à Lei de Vegard para as amostras ES calcinadas a 1273 K, estão dispostas na Figura 51. As amostras ES apresentaram a melhor correlação linear entre os métodos utilizados. Isso pode ser devido à fácil manutenção da estequiometria (induzida pela fácil pesagem) e também pode ser devido à manutenção da valência, pois como já visto, no método PP pode haver reduções durante o processo.

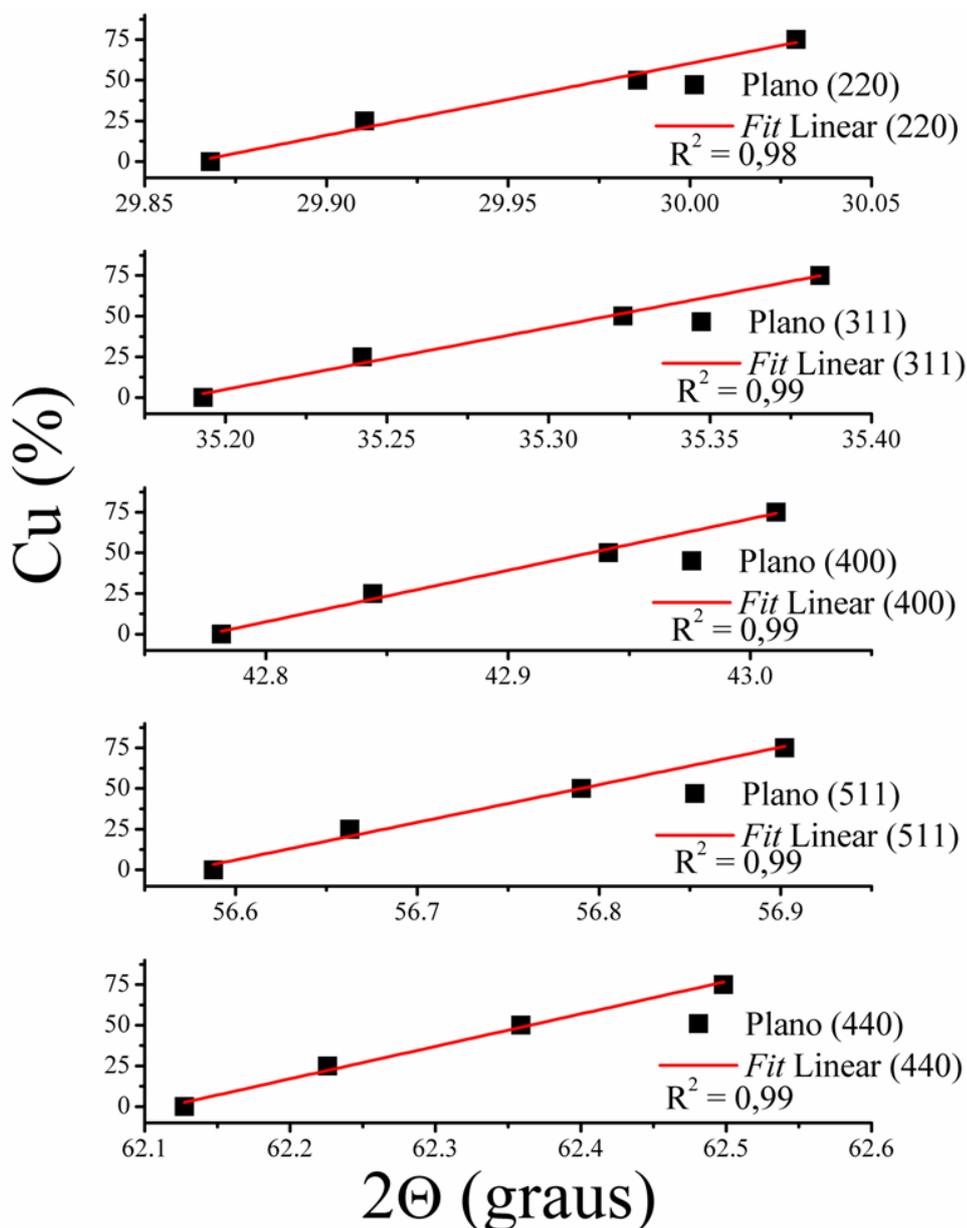


Figura 51: Observação da Lei de Vegard para as amostras sintetizadas pelo ES a 1273 K.

Nos espectros IV apresentados na Figura 52, é possível observar a formação da ferrita em todas as condições. O sítio tetraédrico, embora alargado, possui boa organização, quando comparado ao método dos precursores poliméricos. Também pode ser visualizado que a desorganização do sítio octaédrico ocorre com a inserção do Cu^{2+} na rede como já observado também para o método HMO. Isso demonstra que, diferente do método PP, o método ES tende a organizar melhor o sítio do modificador da rede (AO_4). Assim, a comparação a curto alcance feita para as amostras PP inverte para as amostras ES, que no caso, possuem menor cristalinidade a longo alcance devido à organização dos poliedros tetraédricos, com concomitante desorganização dos sítios octaédricos.

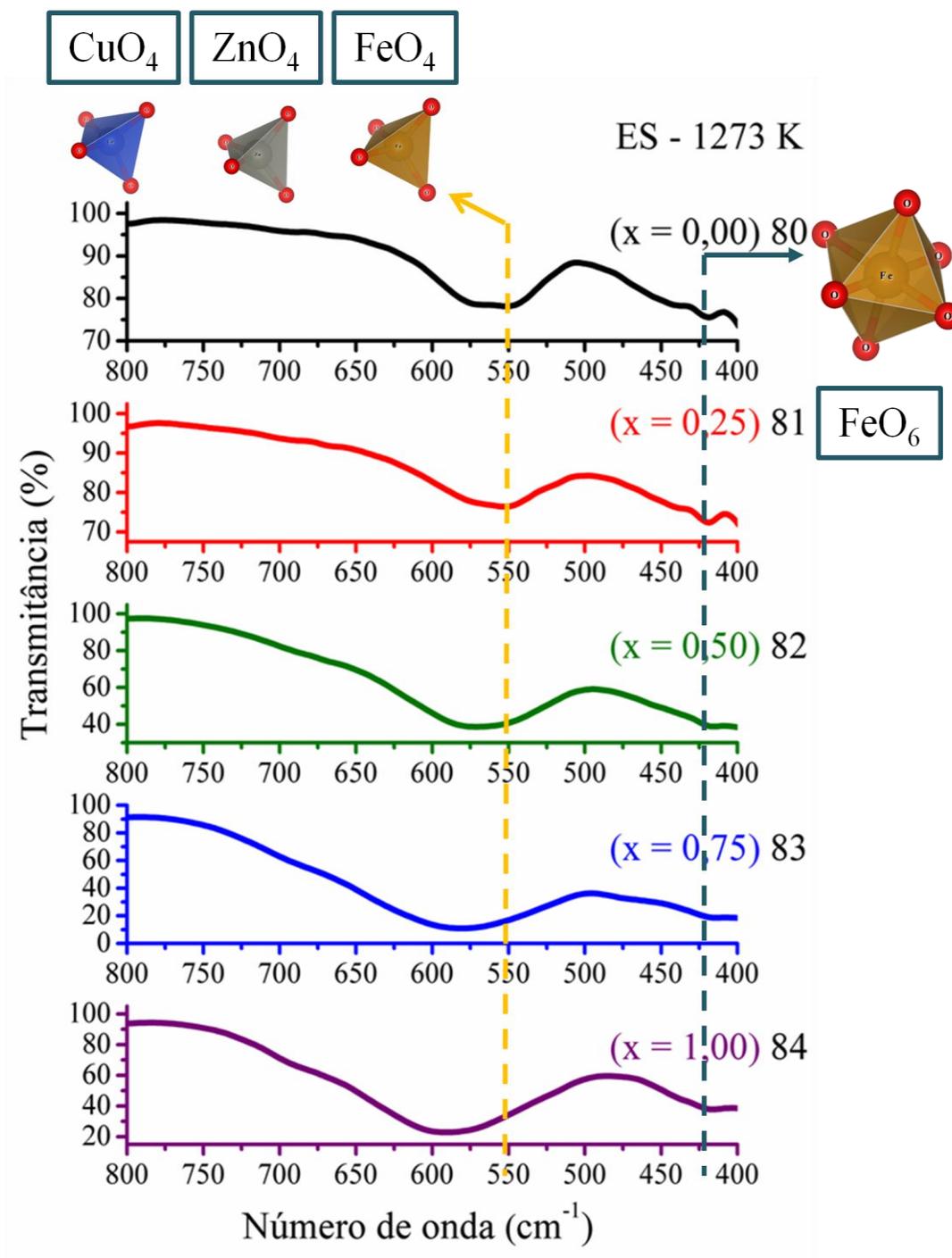


Figura 52: Espectros IV das amostras ES calcinadas a 1273 K.

Na Figura 53, são observados os espectros Raman. Os perfis desses espectros são comparáveis aos perfis das amostras sintetizadas pelos métodos PP e HMO.

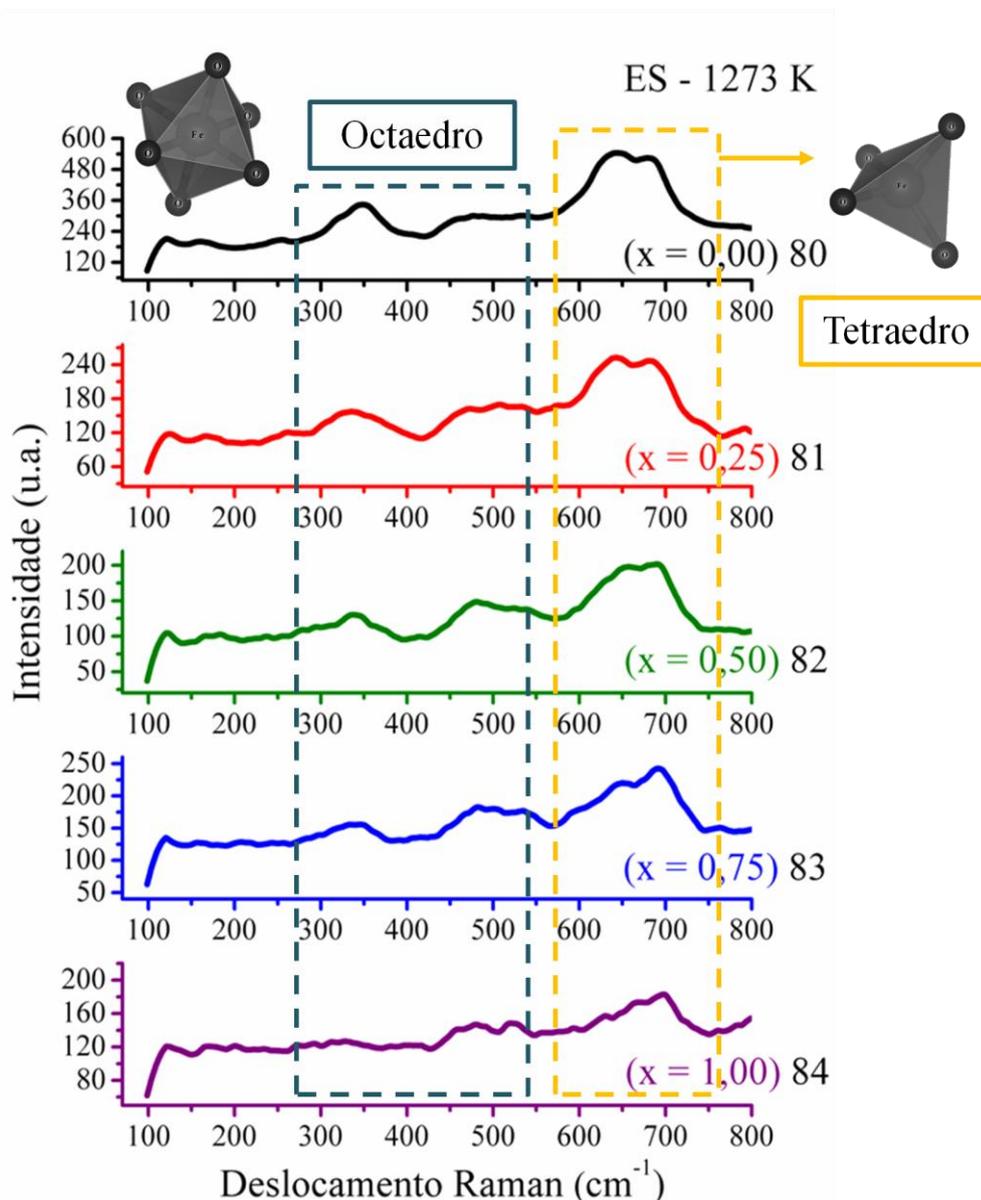


Figura 53: Espectros Raman das amostras ES calcinadas a 1273 K.

Os espectros UV-Vis das amostras ES sintetizadas a 1273 K estão dispostos na Figura 53. Embora a temperatura de síntese seja a mesma, pode-se observar que diferente dos espectros de UV-Vis obtidos pelo método PP, os obtidos pelo método ES não têm absorção em todo o espectro, o que é clara indicação da influência do método na distribuição dos cátions nos sítios, bem como na organização dos poliedros. A tendência de diminuição do *gap* com a entrada do Cu^{2+} na rede é mantida, como observado nas amostras HMO em NaOH além do aumento da absorção em $\sim 1,8$ eV, devido ao CuO_6 . A absorção característica do FeO_6 é bem evidente na amostra com 100% de Zn^{2+} , e um pequeno ombro dessa banda pode ser visualizado até as amostras com substituição total do Zn^{2+} pelo Cu^{2+} .

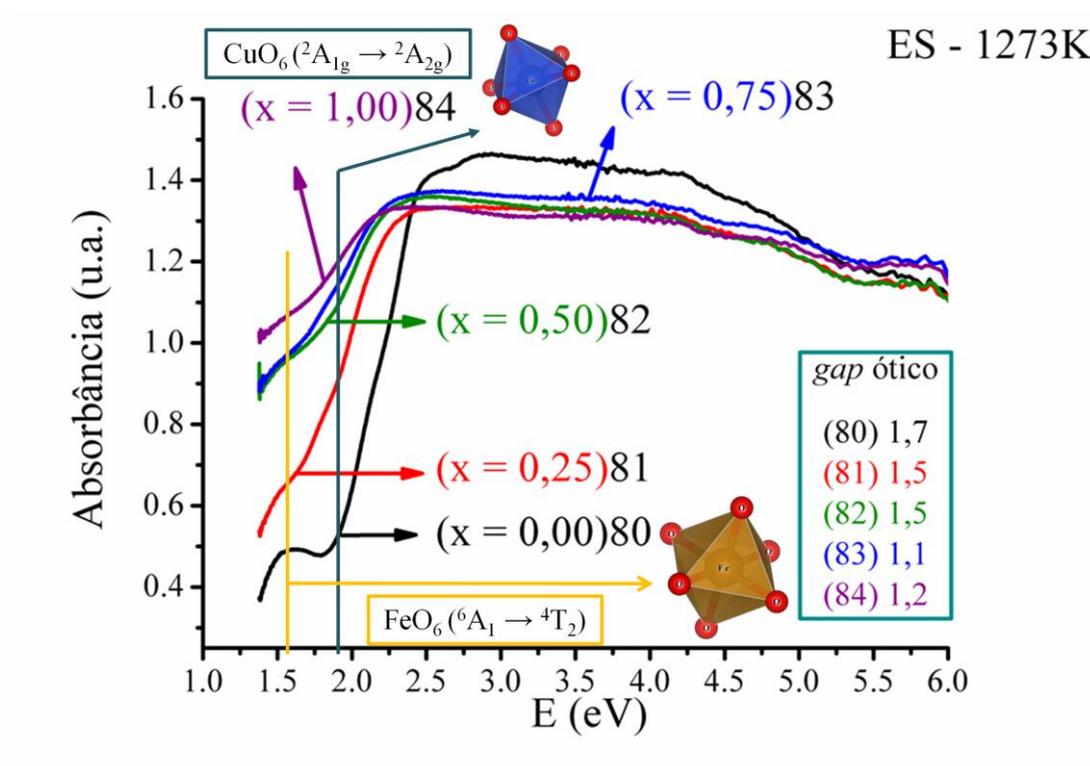


Figura 54: Espectros UV-Vis das amostras ES calcinadas a 1273 K.

5.6. Estudo do sistema $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ pelo método CA

As amostras CA são obtidas por métodos de síntese que seguem os mesmos princípios do método dos precursores poliméricos, de calcinação dos precursores de tal forma que ocorra a decomposição dos contra-íons, que quando decompostos, no caso, são eliminados na forma gasosa (formação de NO_x e CO_x). A maior diferença entre os dois métodos, como já colocado, é necessidade de reações anteriores a queima, pois no método PP é necessária, a formação do material polimérico, enquanto no método CA é utilizado apenas os sais de partida.

Assim quando avaliadas as amostras calcinadas a 1073 K (Figuras 55 e 56), foi observado que estas apresentaram comportamentos semelhantes (com maior quantidade de fases secundárias) às amostras PP calcinadas à mesma temperatura (Figura 38). A diferença foi à formação de fases secundárias em todas as amostras, fato não observado nas amostras PP. Isso ocorre porque a polimerização da resina reduz a segregação facilitando o processo de cristalização sem fase secundária.

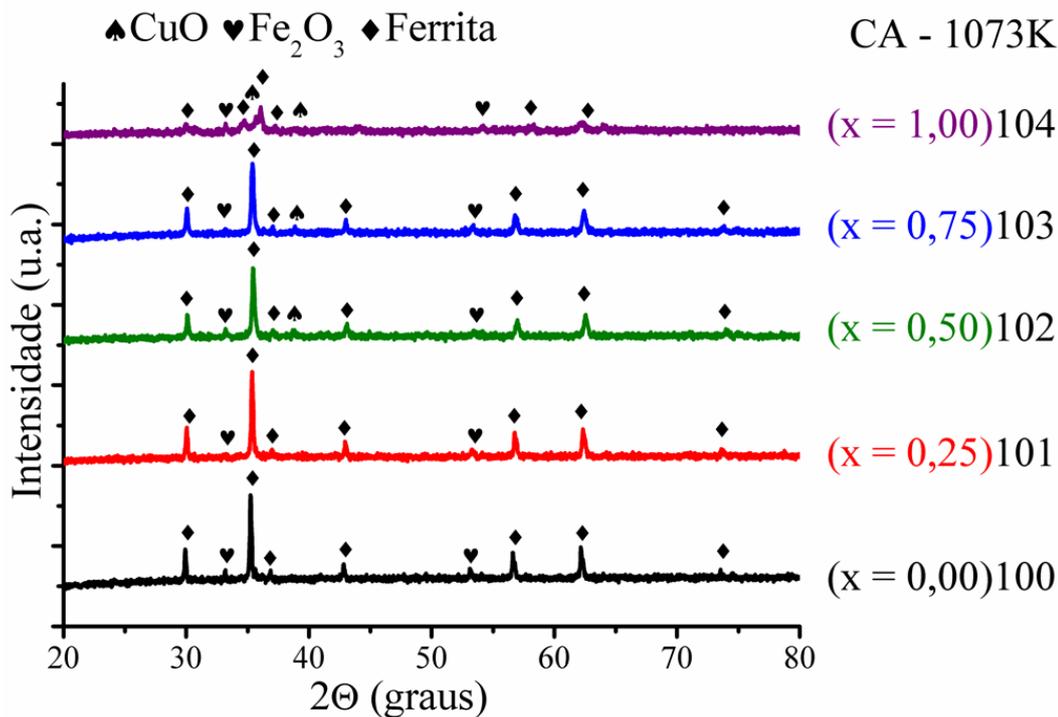


Figura 55: Difratogramas das amostras CA calcinadas a 1073 K.

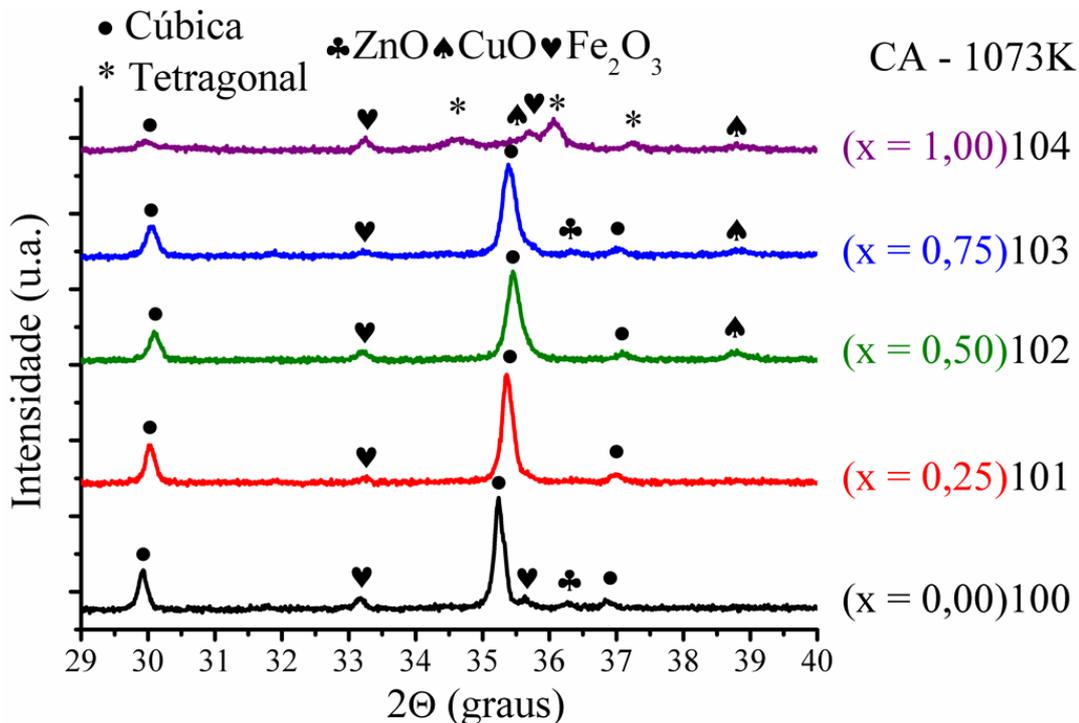


Figura 56: Difratogramas da região principal das amostras CA calcinadas a 1073 K.

As amostras sintetizadas a 1273 K (Figuras 57 e 58), não apresentaram fase secundária, bem como as obtidas pelos demais métodos em temperatura similar.

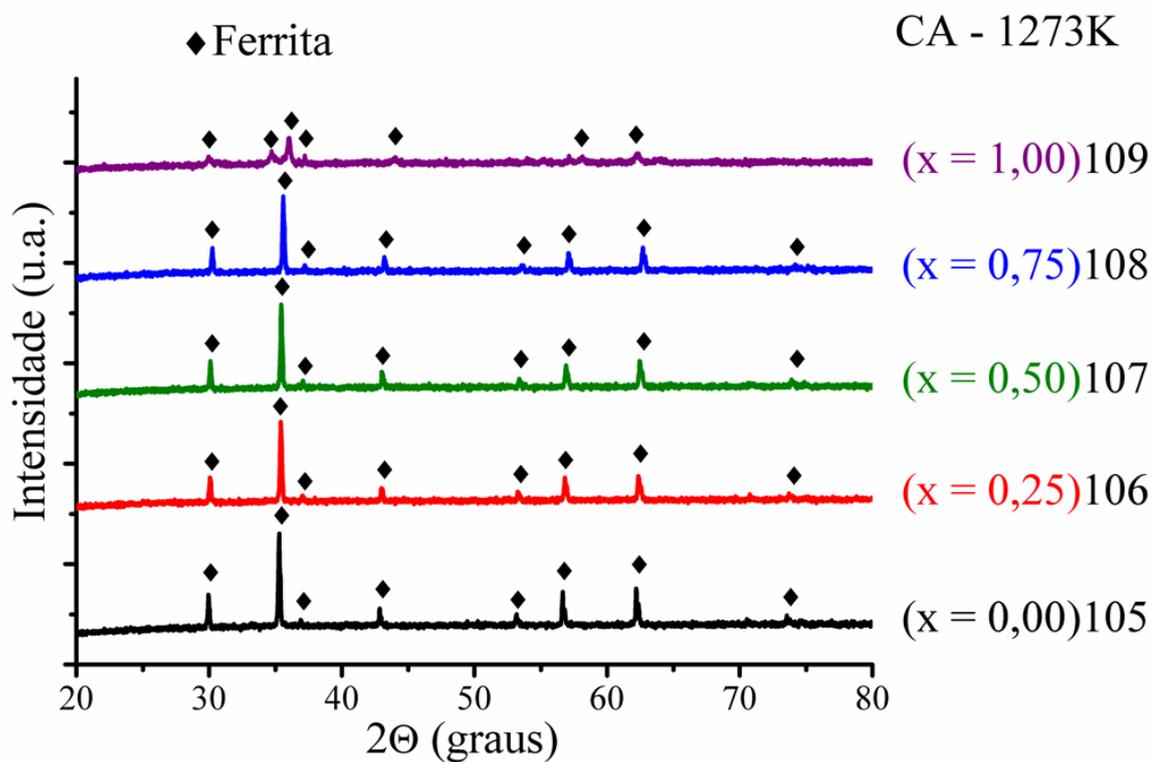


Figura 57: Difratomogramas das amostras CA calcinadas a 1273 K.

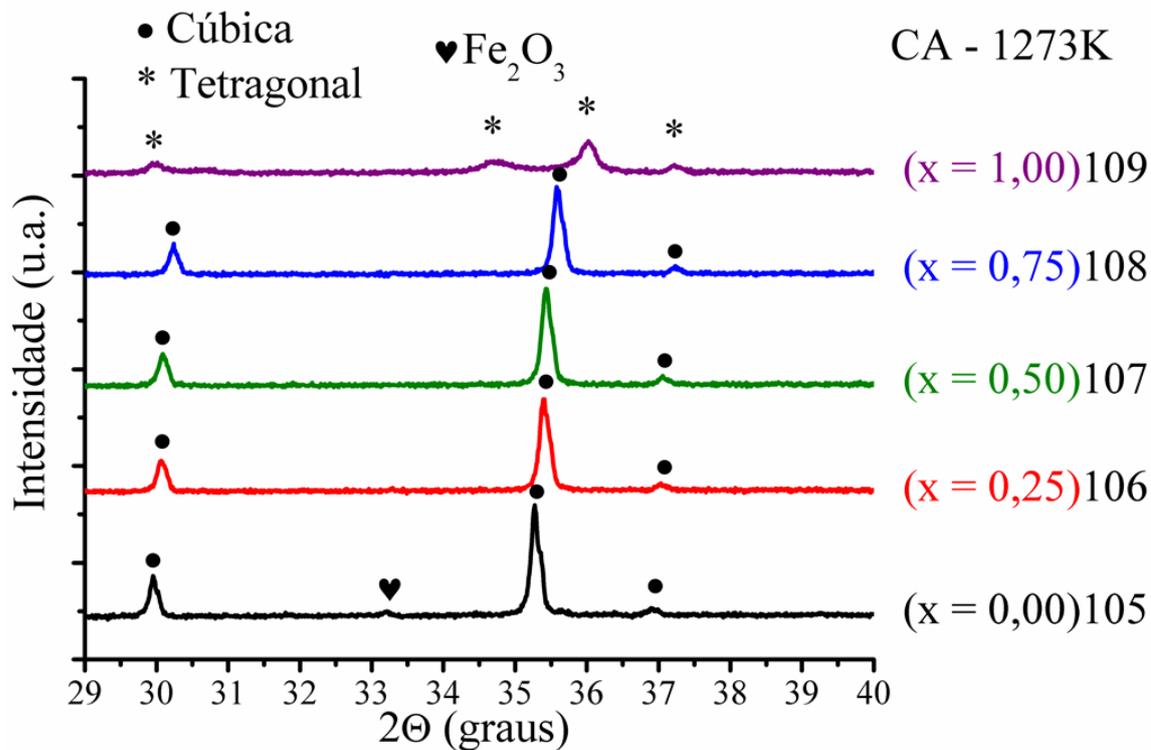


Figura 58: Difratomogramas da região principal das amostras CA calcinadas a 1273 K.

Os dados da Tabela 23 foram obtidos da Figura 57. Nesses dados pode-se observar que, diferentemente das amostras PP e ES, que apresentaram grande correlação quando comparada entre elas, as amostras CA mostrou deslocamentos nos ângulos, quando comparado às duas últimas. Dessa forma pode ser inferido que o método influenciou no comportamento das amostras.

Tabela 23: Intensidades e ângulos observados nos DRX das amostras CA sintetizados a 1273 K.

Picos e intensidades do DRX pelo CA - T = 1273K								
Estrutura	Cu (%)	ID	P	1	2	3	4	5
Cúbica	0	105	2 Θ	29,95	35,27	42,85	56,65	62,21
			I	670	1967	358	778	856
			I/I	33	100	18	40	44
Cúbica	25	106	2 Θ	30,06	35,39	42,99	56,82	62,38
			I	563	1794	334	572	650
			I/I	31	100	19	32	36
Cúbica	50	107	2 Θ	30,08	35,43	43,04	56,90	62,47
			I	575	1853	381	540	678
			I/I	31	100	21	29	37
Cúbica	75	108	2 Θ	30,22	35,58	43,21	57,09	62,68
			I	512	1679	355	475	594
			I/I	30	100	21	28	35
Tetragonal	100	109	2 Θ	30,00	34,74	35,97	58,06	62,23
			I	122	170	332	77	143
			I/I	37	51	100	23	43

ID = Identificação da amostra; P = Parâmetro; 1-5 planos selecionados; I = Intensidade; I/I = Intensidade Relativa

Na Figura 59, estão dispostas as observações quanto à lei de Vegard para as amostras calcinadas a 1273 K pelo método CA. Bem como os demais, apenas quatro composições foram utilizadas devido a mudança estrutural. A variação no coeficiente linear foi de 0,91 a 0,97. Essa variação pode ser explicada pela perda da estequiometria durante a síntese, pois para melhor homogeneização da amostra, os sais foram dissolvidos em água, como já visto na metodologia. Assim, quando há a diminuição do volume, parte dos reagentes pode se solidificar no corpo do cadinho, dessa forma afetando a composição final.

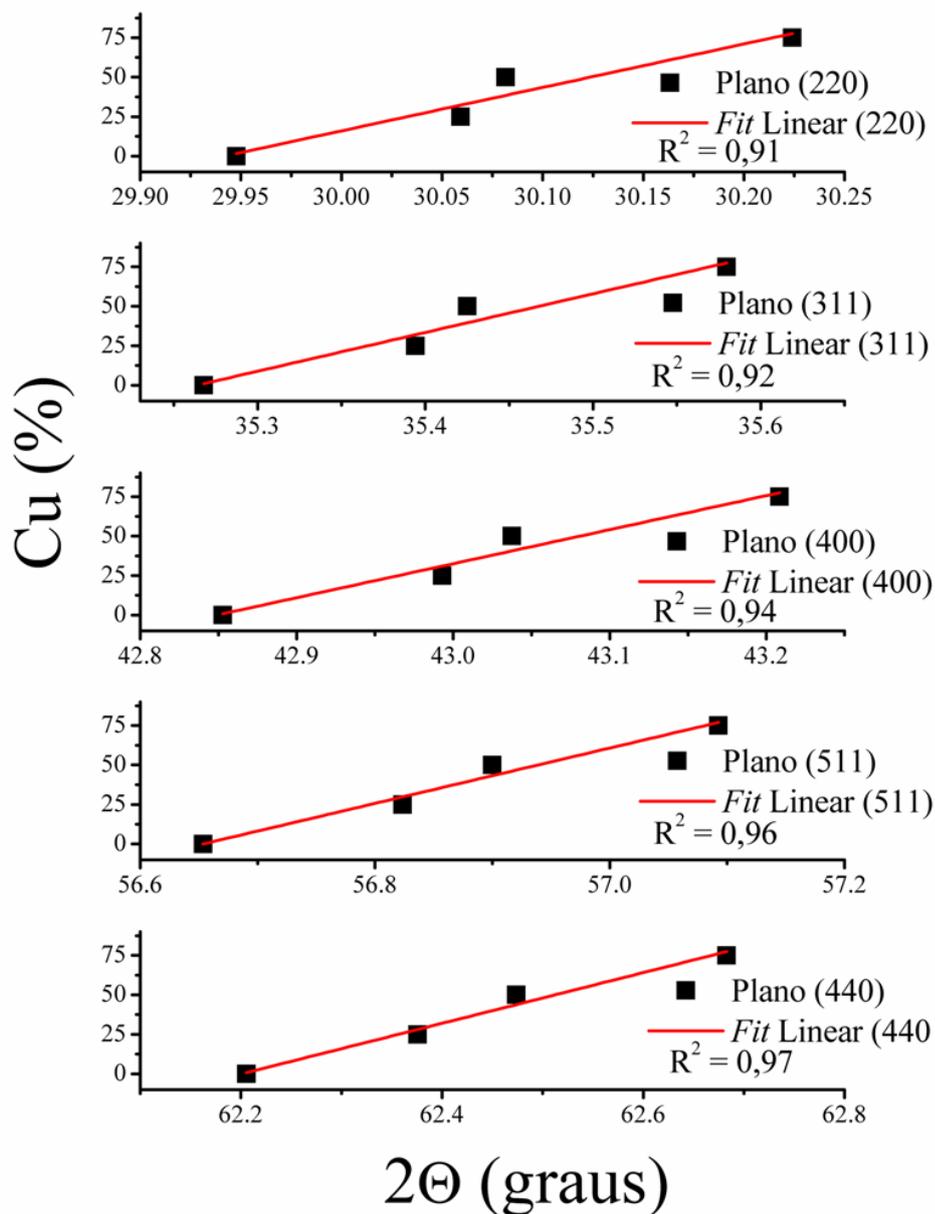


Figura 59: Observação da Lei de Vegard para as amostras sintetizadas pelo CA a 1273 K.

Os espectros IV, apresentados na Figura 59, exibem as bandas características da ferrita em todas as condições. Pode ser observado também que os espectros se assemelham bastante com os espectros das amostras PP com relação ao sítio do formador e modificador. No entanto, diferentemente das amostras PP, a banda em torno de 460 cm^{-1} referente ao poliedro CuO_6 não é tão expressiva, mas sua tendência de formação é clara.

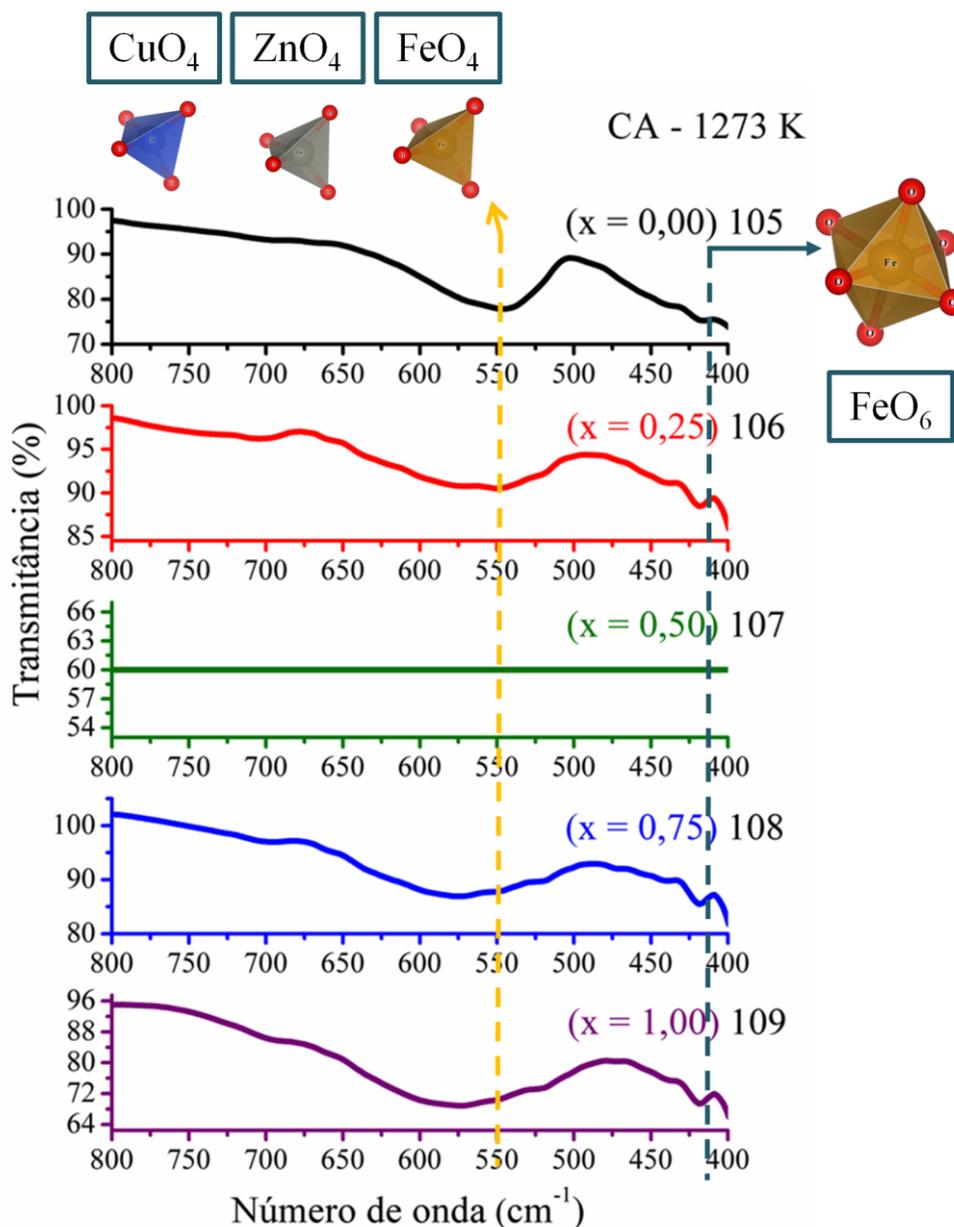


Figura 60: Espectros IV das amostras CA calcinadas a 1273 K.

Os espectros Raman das amostras CA estão dispostos na Figura 61. Na amostra 105, pode ser observado no DRX que havia fase secundária de Fe_2O_3 . Através dos espectros IV, não foi possível observar essa fase, no entanto no Raman é possível identificar as bandas referentes hematita, facilmente. Novamente através dos espectros é possível identificar as bandas referentes às ferritas, com o mesmo perfil dos demais métodos. Para a amostra 108, houve um apenas desvio da linha de base, o que dificulta a identificação. No entanto, se observado atentamente, há indicações da formação das bandas nas regiões em que aparecem as bandas tanto do formador e modificador. Assim como nos demais métodos, mesmo com fase secundária, a ferrita com 100% de Zn^{2+} apresentou melhor organização, em sua estrutura.

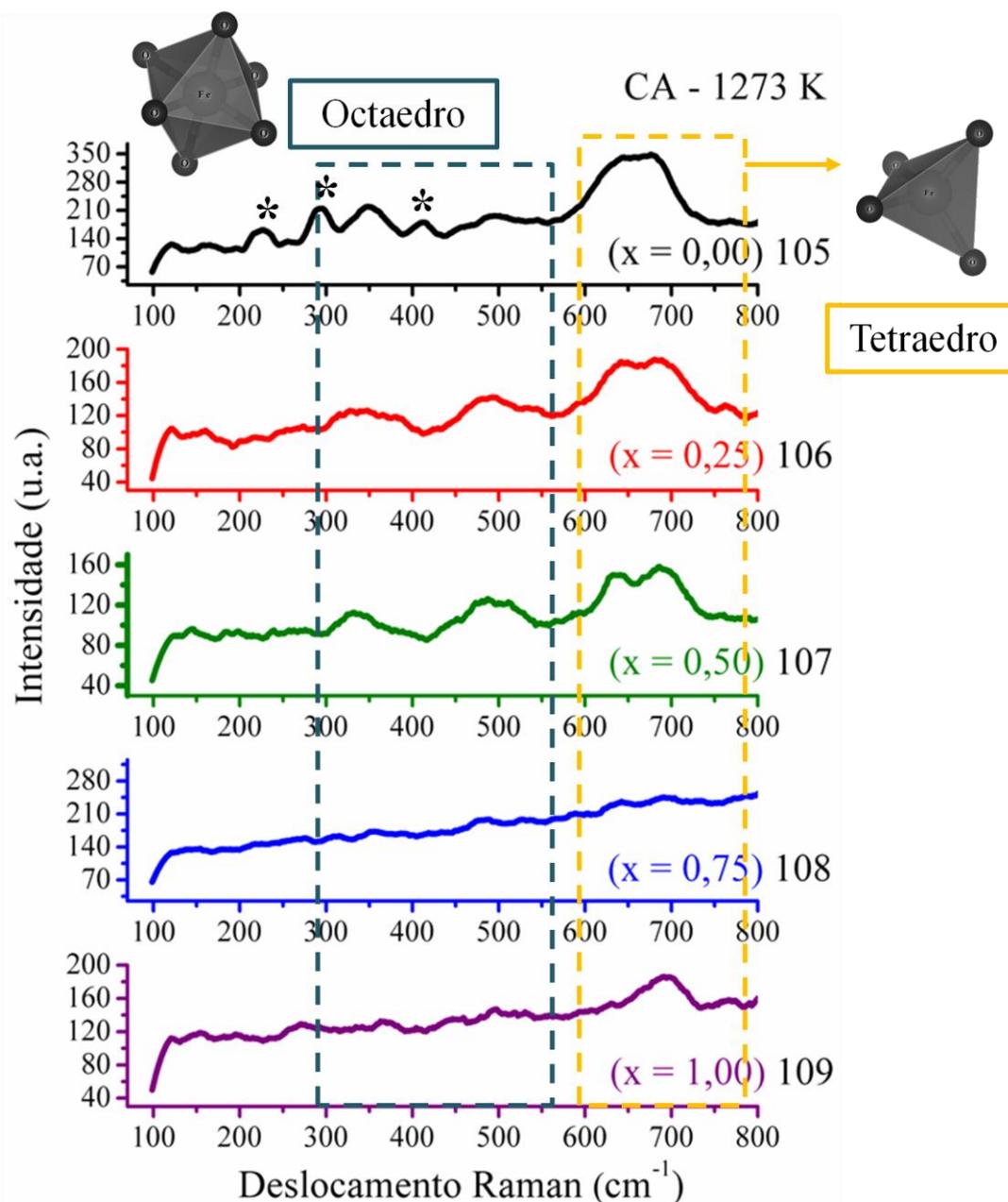


Figura 61: Espectros Raman das amostras CA calcinadas a 1273 K (* modos referentes à hematita).

Os espectros UV-Vis (Figura 62) concordam com os dados de IV¹⁷, no tocante à semelhança com a amostra com 100% de Zn^{2+} sintetizada pelo método PP, no entanto as demais amostras apresentaram perfis similares as das amostras ES. Assim, embora no método CA haja menor segregação das fases, quando comparado ao método ES, não possui a mesma homogeneidade do processo PP.

¹⁷ Como pode ser observado na Figura 60 o espectro IV da amostra de composição (x=0,50) não aparece. Problemas durante a realização dos ensaios impediram que esse espectro fosse refeito. No entanto, pode ser observado claramente através do espectro Raman que a amostra apresenta boa organização a curto alcance. Assim, as proposições descritas no IV não ficam comprometidas pela falta desse espectro.

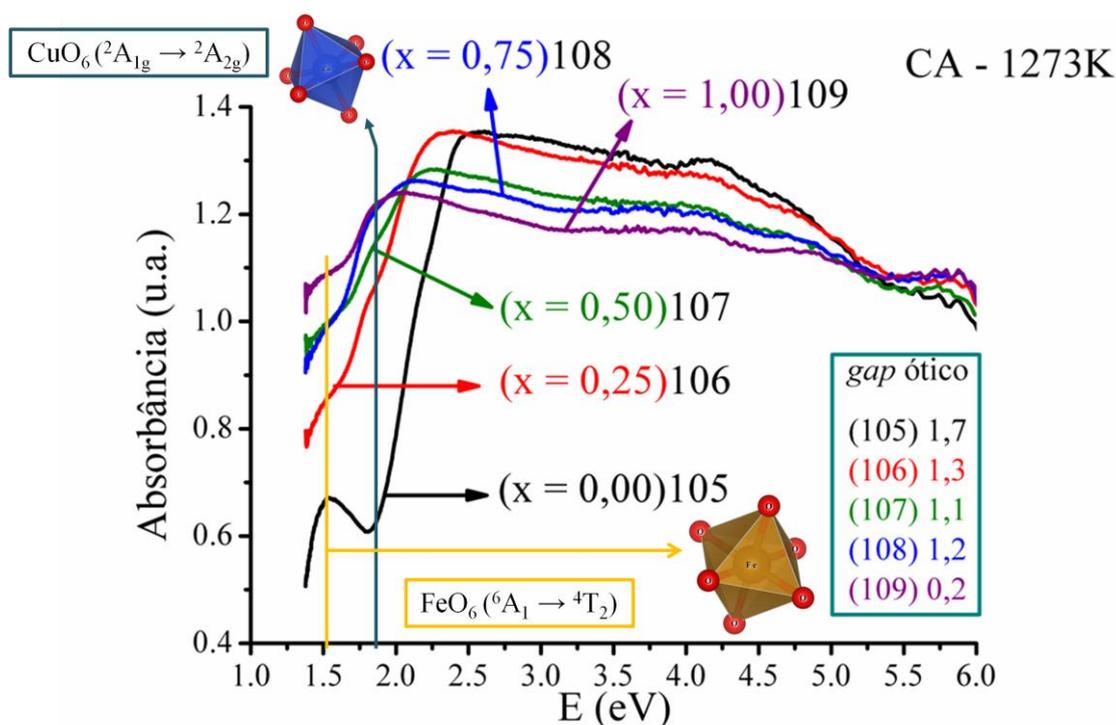


Figura 62: Espectros UV-Vis das amostras CA calcinadas a 1273 K.

5.7. Estudo comparativo entre os métodos para o sistema $\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

A composição $\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi escolhida para comparação da morfologia por apresentar bons resultados em todos os métodos. Os resultados de área superficial estão dispostos na Tabela 24.

Pode ser observado que as áreas superficiais obtidas pelo método hidrotermal são bem superiores às obtidas por métodos convencionais. Isso é um grande indicativo da redução do tamanho de partícula, gerada pelo método. KOMARNENI *et al.*(1998) sintetizaram, pelo método HMO, ferritas puras de níquel, zinco, cobalto e manganês a 437 K em 2 h, com áreas superficiais de 148, 207, 156 e 72 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente, levando a tamanho de partículas entre 5 e 20 nm (tamanho verificado por microscopia eletrônica de transmissão – MET). Esses valores podem ser comparados em alguma extensão às áreas obtidas para a ferrita $\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo HMO (Tabela 24).

Tabela 24: Área superficial e tamanho de partícula das ferritas com composição $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$, calculados através do método de BET.

Método	amostra	$a_{s,BET}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	P_{BET} (nm)
HMO + NaOH	3	118,0	9,5
HMO + NH_4OH	13	105,1	10,6
HMO + NaOH + PEG	23	128,3	8,7
HMO + NH_4OH + PEG	33	112,4	10,0
PP (573 K)	86	45,6	-
PP (1073 K)	91	1,4	772,0
PP (1273 K)	96	0,2	4477,6
ES (1273 K)	81	1,0	1076,4
CA (1273 K)	106	0,4	2665,2

FLOREA *et al.* (2009) sintetizaram ferritas de níquel e manganês para aplicar na oxidação do tolueno, utilizando os métodos hidrotermal convencional e reação no estado sólido, tendo obtidos áreas superficiais de ~ 15 e $\sim 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente.

Se levado em consideração o caráter catalítico apresentado pelas ferritas, abordado na revisão bibliográfica, é fácil apontar o método hidrotermal como um forte candidato para a síntese de catalisadores, já que uma boa área superficial é fundamental na catálise heterogênea, pois quanto maior a área, maior a disponibilidade de sítios ativos.

Utilizando os valores das áreas superficiais, os tamanhos das partículas foram estimados através da equação (Eq. 4), referente a uma partícula esférica. A densidade teórica (ρ_t) da composição $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$ foi calculada considerando as contribuições em porcentagem de cada estrutura para a densidade, a partir das fichas ICDD-JCPDS 89-1012 e 77-010, referentes a $ZnFe_2O_4$ e $CuFe_2O_4$, respectivamente (LEITE *et al.*, 1995).

$$P_{BET} = \frac{6}{\rho_t \cdot a_{s,BET}} \quad (\text{Eq. 6})$$

É possível observar que, para as amostras sintetizadas a 1273 K, a menor área superficial foi a do método dos precursores poliméricos. Isso pode ser devido a uma maior sinterização sofrida pelo sistema nesse método, devido à elevada área superficial obtida em baixas temperaturas, o que favorece o processo de sinterização em temperaturas mais elevadas. O método dos precursores poliméricos, comparado aos outros métodos convencionais (ES e CA), usualmente é realizado em temperaturas menores que 1273 K. Como pode ser observado nos difratogramas, as amostras PP já têm cristalização da ferrita no precursor calcinado a 573 K, de modo que seria possível obter a fase desejada com boa cristalinidade em baixas

temperaturas. No presente estudo a temperatura de 1273 K foi escolhida para efeito de comparação com outros métodos.

A Tabela 25 e trazem os dados referentes ao tamanho de cristalitos e FWHM e a Figura 63 ilustra a variação do FWHM. A largura a meia altura têm uma influência direta no cálculo do tamanho de cristalito, devido a isto, um cálculo de média e erro foi estimado para melhor interpretação. Por sua vez, o tamanho do cristalito tem implicações diretas nas propriedades dos materiais. As mais conhecidas são a condutividade elétrica e a dureza do material que acompanham a diminuição do tamanho do grão. Esse dado é de grande importância, quando tratado em conjunto com dados de área superficial, pois em geral quanto menor o tamanho do grão, maior a área superficial e quanto menor o grão menor o tamanho de cristalito.

O tamanho do cristalito das amostras sintetizadas pelo método HMO é bem menor que das amostras convencionais. A análise de BET e os tamanhos de cristalitos estão em grande sintonia em todas as amostras. Para a amostra sintetizada pelo método PP a 1273 K, o FWHM foi menor que o FWHM do padrão, assim impossibilitando o cálculo. Isso indica elevado tamanho de cristalito, pois a comparação é feita com o padrão de silício, que possui tamanho de cristalito grande o suficiente, para não apresentar efeito de borda durante a difração. O maior cristalito foi observado para a amostra sintetizada pelo método PP a 1273 K, assim explicando a grande cristalinidade desse material, bem como a pequena área superficial.

A análise do número de cristalitos por partícula apresentou que, nas amostras sintetizadas pelo método HMO há praticamente 1 cristalito por partícula, enquanto os métodos convencionais apresentaram no mínimo, 9 vezes mais cristalitos. Isso explica porque no método HMO as partículas são menores, pois além dos cristalitos pequenos, há baixa sinterização. Isso acontece, pois na síntese HMO, as reações ocorrem à baixa temperatura, em meio aquoso que possibilita a dispersão, e de forma pressurizada, que dificulta o crescimento da partícula.

Tabela 25: Cálculo da largura a meia altura (FWHM) e do tamanho de cristalito das amostras com composição $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$.

Método	Especificação	Amostra	Pico	FWHM	TC* (nm)	P_{BET}/TC^{**}
HMO	NaOH	3	35,13	1,00	8,38	1,1
HMO	NH ₄ OH	13	35,30	1,03	8,16	1,3
HMO	NaOH + PEG	23	35,22	1,22	6,87	1,3
HMO	NH ₄ OH + PEG	33	35,29	1,02	8,18	1,2
PP	1073 K	91	35,44	0,14	85,87	9,0
PP	1273 K	96	35,43	0,09	-	-
ES	1273 K	81	35,31	0,17	60,24	17,9
CA	1274 K	106	35,39	0,14	92,31	28,9

*TC – tamanho de cristalito ** P_{BET}/TC – número de cristalitos por partícula

Para as amostras sintetizadas pelo método HMO, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (Figura 64 a 67). É facilmente observado de início que as amostras apresentam alta aglomeração, isso é atribuído a característica magnética que o material possui, dessa forma, a atração entre as partículas tende a formar aglomerados, assim há certa dificuldade na visualização das partículas nanométricas. Os aglomerados, no entanto, foram observados com o programa ImageJ (ABRAMOFF *et al.*, 2004), que possui ferramentas favoráveis a observação de figuras científicas (em especial biológicas, isto é, na análise e contagem de células). Nesse programa mesmo atribuindo uma análise de forma randômica e aproximada de um formato de partículas circular, não foi possível o dimensionamento das mesmas, já que a segunda consequência da amostra ser magnética infringir certa distorção a imagem.

Contudo foi possível observar, que de fato os grãos enormes vistos no MEV-EC, são na verdade aglomerado de partículas. A claridade dos grãos na imagem, quando observados atentamente, possui aspecto esponjoso, característico de aglomerados, e devido a isso é atribuído a alta área superficial desse composto magnético. Já que, a aglomeração é um ponto negativo, para o aumento na área superficial. Se fossem observados os tamanhos das partículas através da técnica MEV-EC, estas provavelmente apresentariam tamanhos superiores (mas ainda em escala nanométrica) aos calculados pelo método de BET, pois estes subestimam o tamanho das partículas, já que as partículas que mais contribuem para a área superficial são as de menor dimensão.

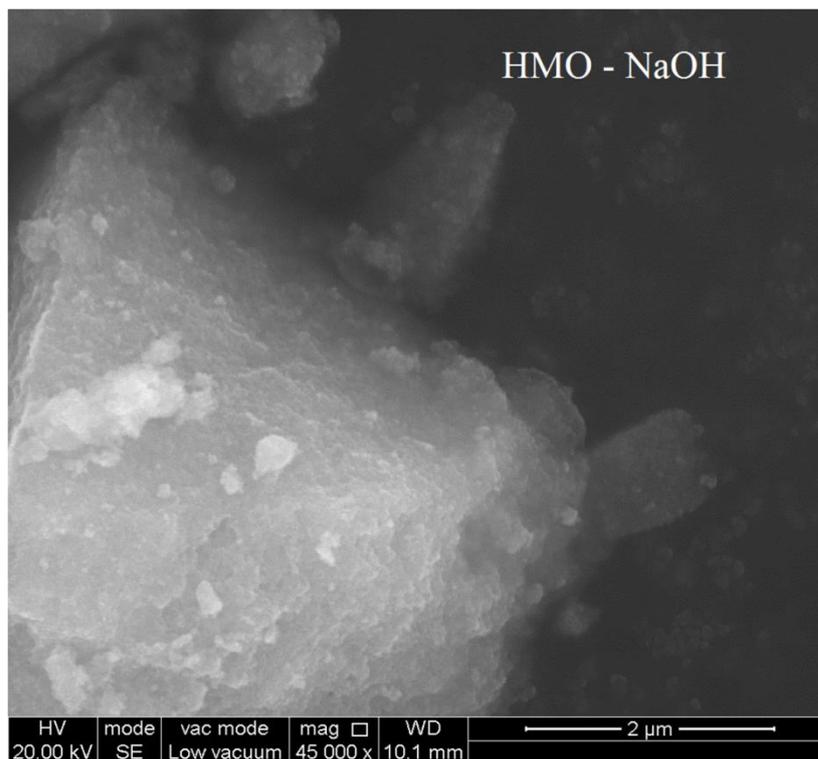


Figura 63: Micrografia da ferrita $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$ sintetizada pelo método HMO com NaOH.

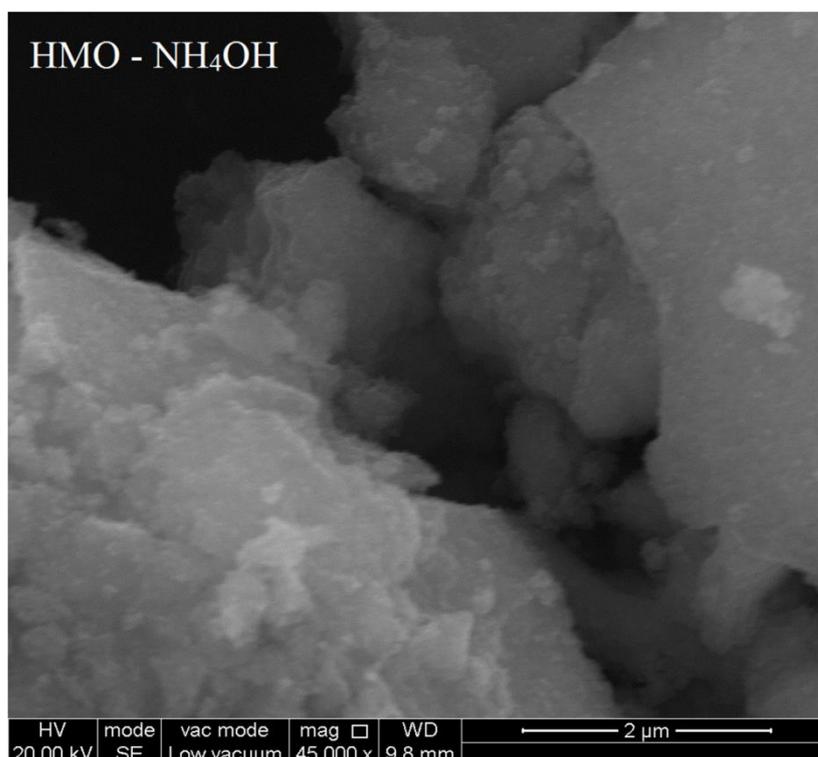


Figura 64: Micrografia da ferrita $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$ sintetizada pelo método HMO com NH₄OH.

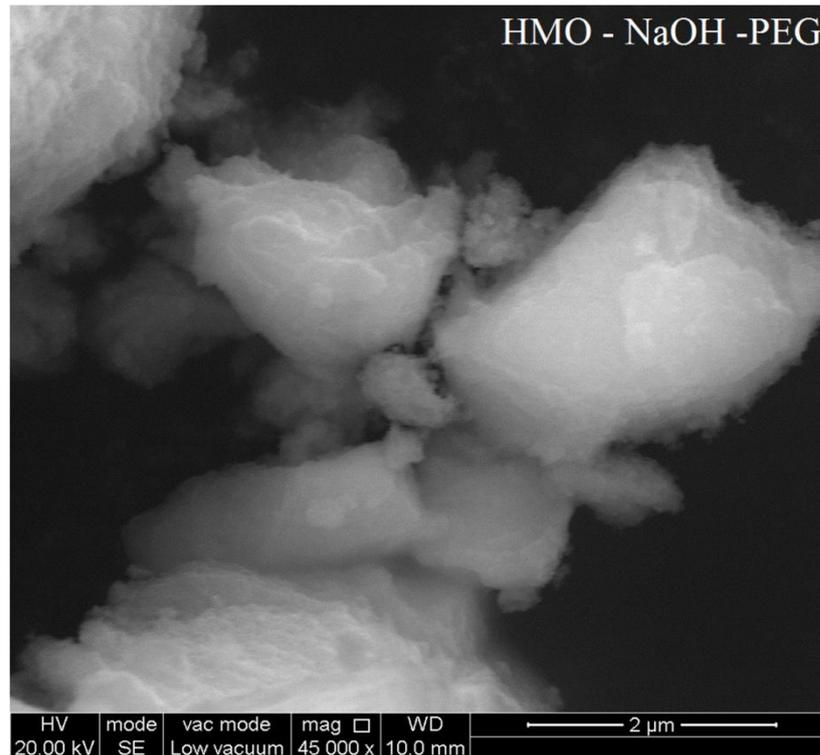


Figura 65: Micrografia da ferrita $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$ sintetizada pelo método HMO com NaOH e PEG.

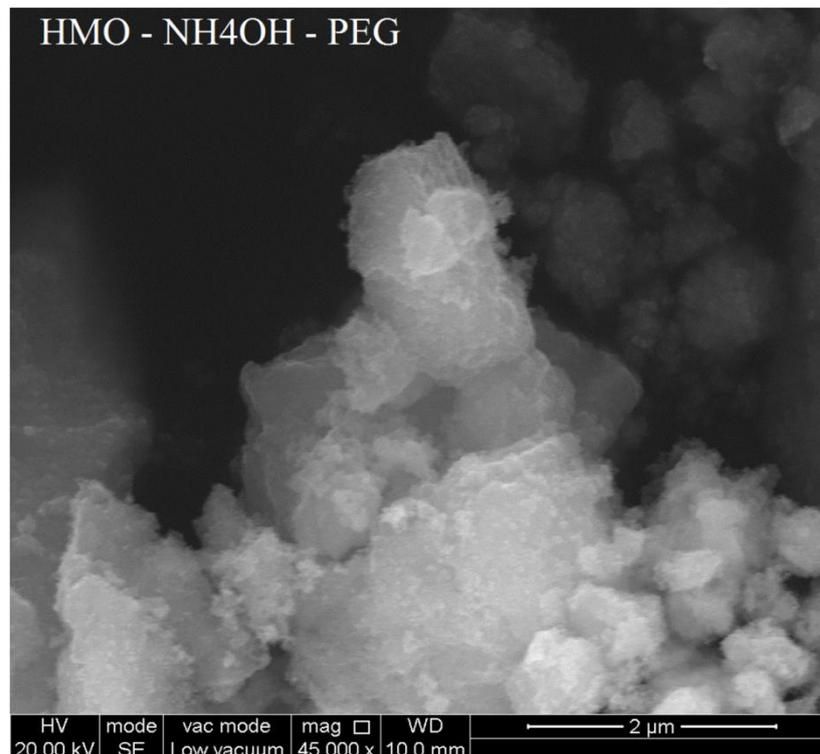


Figura 66: Micrografia da ferrita $Zn_{0,75}Cu_{0,25}Fe_2O_4$ sintetizada pelo método HMO com NH_4OH e PEG.

6. CONCLUSÃO

Os 4 métodos avaliados demonstraram grandes diferenças metodológicas e estruturais.

A síntese pelo método hidrotermal formou a fase ferrita na maioria dos casos, mas mostrou grande dificuldade para formar a ferrita quando o agente alcalinizante foi o NH_4OH . No entanto, os materiais obtidos por este método apresentaram elevada área superficial ($128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) quando comparados aos demais, e com tamanho de partículas em dimensões nanométricas.

Para as sínteses com NaOH foi observado que fase secundária de cobre aparecia a partir das composições com $x = 0,75$. Para sínteses com NH_4OH até a composição com $x = 0,75$ houve a formação da fase cúbica do espinélio e também há uma pequena formação da fase hematita. O direcionador utilizado, PEG 600, apresentou como principal ponto, a dificuldade na formação da fase ferrita com a maior concentração de zinco ($x = 0,00$), nos meios $\text{NaOH} + \text{PEG}$, houve clara segregação de fases levando a formação de fases secundárias de ZnO e Fe_2O_3 . Quando o meio foi $\text{NH}_4\text{OH} + \text{PEG}$, houve uma clara desorganização dos poliedros apresentando um grande alargamento no pico principal da ferrita, as dificuldades quanto a esse agente alcalinizante foram a formação de amino complexos que não são intermediários da reação. Através das micrografias, foi possível observar que embora tenham apresentado alta aglomeração, não houve mudança morfológica significativa para as amostras com $x = 0,25$, quanto à utilização ou não do direcionador (PEG 600).

O método dos precursores poliméricos se destacou em relação aos demais, no tocante à facilidade de formação das ferritas, tendo levado à maior cristalinidade, além de elevada ordem a curto alcance. No precursor das amostras PP, foi encontrada elevada área superficial e cobre reduzido, devido ao alto teor de carbono, no entanto, este não dificultou a cristalização do material. Esse método apresentou a menor área superficial e o maior tamanho de cristalito, em comparação com àqueles em que houve tratamento térmico convencional. Esse método se mostrou melhor para a síntese das ferritas com menor teor de cobre, podendo até serem calcinadas a menores temperaturas, as com maiores teores de cobre apresentam fases secundárias que não seriam eliminadas em calcinações mais baixas, nem mesmo como no caso apresentado, a 1073K . Todas as composições apresentaram a fase ferrita sem fases secundárias, quando calcinadas a 1273K . Essas amostras (1273K) apresentaram elevada sinterizabilidade com um tamanho de cristalito bastante elevado.

Foi observado, para o método ES, que a 1073 K a ferrita ainda não foi bem cristalizada, o que indica baixa difusão do método, quando comparada aos demais, mas a 1273 K o método apresentou fase única para todas as composições. O método CA, embora simples, mostrou-se eficiente a altas temperaturas, no entanto ainda apresentou fases secundárias, provavelmente ocasionadas por pontos de precipitação. Ambos os métodos possuem elevada sinterizabilidade.

Em relação às ferritas, foi possível observar, para todos os métodos, que a ferrita de cobre (CuFe_2O_4) foi a mais difícil de cristalizar.

Para a aplicação desse material em uma escala maior (industrial), o autor recomenda inicialmente um estudo de caso. Para as indústrias que requerem esse material em forma de tiróides ou similares, é recomendada a utilização da síntese do tipo reação no estado sólido, pois embora necessitem de altas temperaturas são fáceis e possuem grande sinterizabilidade. O método dos precursores poliméricos mostrou vantagens (menor temperatura) com relação à formação das ferritas, no entanto, nesse método há uma grande perda mássica, já que, os carbonos que fazem parte da rede polimérica são totalmente consumidos durante a queima, o que leva uma grande perda de espaço e dinheiro em uma indústria. No entanto, para aplicações em corantes frios (para tintas) há certo apelo ao método, pois o material pode ser obtidos a menores temperaturas, assim possibilitando colorações diferentes devido a distribuição dos cromóforos como FeO_6 .

O método hidrotermal assistido por micro-ondas é muito interessante para aplicação como catalisadores finos, pois além de possuir diferentes distribuições de sítios, possuem elevadas áreas superficiais. O custo de produção exige, no entanto, reagentes com elevados níveis de pureza, mas caso seja suportado em matérias primas mais baratas, pode-se reduzir o custo substancialmente, tornando-o assim, em um método viável.

O método de decomposição térmica, não apresenta grande vantagem industrial, pois além de necessitar de reagentes com elevado grau de pureza, tem-se pouco controle estequiométrico.

7. SUGESTÃO PARA ESTUDOS FUTUROS

Constituem-se em trabalhos futuros, originados das idéias e resultados desse trabalho o seguinte:

- ❖ Análise Rietveld, para observação de ocupação de sítio, e análise quantitativa de fases secundárias.
- ❖ Estudo magnético de todas as amostras sintetizadas.
- ❖ Estudo catalítico e fotocatalítico para redução de NO_x na presença de CO e degradação de corantes, respectivamente.
- ❖ Estudo da influência do tempo na síntese de ferritas de cobre e zinco pelo método HMO.
- ❖ Suportar ferritas de cobre e zinco e suas composições, utilizando o método HMO, em óxidos simples, com o intuito de aplicações catalíticas.

8. REFERENCIAS

- ABD EL-GHAFFAR, M.; AHMED, N.; YOUSSEF, E. A method for preparation and application of micronized ferrite pigments in anticorrosive solvent-based paints. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 7, n. 6, p. 703-713, 2010.
- ABRAMOFF, M. D.; MAGALHAES, P. J.; RAM, S. J. Image Processing with ImageJ. **Biophotonics International**, v. 11, n. 7, p. 36-42, 2004.
- AJMAL, M.; MAQSOOD, A. Structural, electrical and magnetic properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites ($0 \leq x \leq 1$). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1-2, p. 54-59, 2008.
- AKHTAR, M. J.; NADEEM, M.; JAVAID, S.; ATIF, M. Cation distribution in nanocrystalline ZnFe_2O_4 investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 40, p. 405303, 2009.
- AMER, M. Spectral Studies of the Ferrite System $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. **Hyperfine Interactions**, v. 131, n. 1, p. 29-42, 2000.
- ANANTHARAMAN, M. R.; JAGATHEESAN, S.; MALINI, K. A. *et al.* On the magnetic properties of ultra-fine zinc ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 189, n. 1, p. 83-88, 1998.
- ARRUEBO, M.; FERNÁNDEZ-PACHECO, R.; IBARRA, M. R.; SANTAMARÍA, J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. **Nano Today**, v. 2, n. 3, p. 22-32, 2007.
- ATA-ALLAH, S. S.; KAISER, M. Semiconductor-to-metallic transition in Cu-substituted Ni-Mn ferrite. **physica status solidi (a)**, v. 201, n. 14, p. 3157-3165, 2004.
- ATA-ALLAH, S. S.; SAYEDAHMED, F. M.; KAISER, M.; HASHHASH, A. M. Crystallographic and low frequency conductivity studies of the spinel systems CuFe_2O_4 and $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$; ($0.0 \leq x \leq 0.5$). **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 11, p. 2923-2930, 2005.
- AYANA, Y. M. A.; EL-SAWY, S. M.; SALAH, S. H. Zinc-ferrite pigment for corrosion protection. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 44, n. 6, p. 381-388, 1997.
- BAUBET, C.; TAILHADES, P.; BONNINGUE, C.; ROUSSET, A.; SIMSA, Z. Influence of tetragonal distortion on magnetic and magneto-optical properties of copper ferrite films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 6, p. 863-867, 2000.
- BLANCO-GUTIÉRREZ, V.; JIMÉNEZ-VILLACORTA, F.; BONVILLE, P.; TORRALVO-FERNÁNDEZ, M. J.; SÁEZ-PUCHE, R. X-ray Absorption Spectroscopy and

- Mössbauer Spectroscopy Studies of Superparamagnetic ZnFe₂O₄ Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 5, p. 1627-1634, 2011.
- BLANCO-GUTIÉRREZ, V.; TORRALVO-FERNÁNDEZ, M. J.; SÁEZ-PUCHE, R. Magnetic Behavior of ZnFe₂O₄ Nanoparticles: Effects of a Solid Matrix and the Particle Size. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 4, p. 1789-1795, 2010.
- BOTTA, P. M.; BERCOFF, P. G.; AGLIETTI, E. F.; BERTORELLO, H. R.; PORTO LÓPEZ, J. M. Synthesis and magnetic properties of zinc ferrite from mechanochemical and thermal treatments of Zn-Fe₃O₄ mixtures. **Materials Science and Engineering: A**, v. 360, n. 1-2, p. 146-152, 2003.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing**. [S.l.]: William Andrew, 2001.
- CHAMRITSKI, I.; BURNS, G. Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, n. 11, p. 4965-4968, 2005.
- CHANDRAMOHAN, P.; SRINIVASAN, M. P.; VELMURUGAN, S.; NARASIMHAN, S. V. Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 1, p. 89-96, 2011.
- CHEN, DAN; YUN GUO; CHUN-YAN MEI; *et al.* **Effect of Cu Substitution on Ni-Zn Ferrite by Microwave Hydrothermal Method**. (iCBBE) 2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. **Anais...** [S.l.]: IEEE. , 2011
- CLAASSEN, A. A. The scattering power of oxygen and iron for X-rays. **Proceedings of the Physical Society of London**, v. 38, n. 1, p. 482-487, 1925.
- CLAUSEN, L.; FABRICIUS, I. BET Measurements: Outgassing of Minerals. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 227, n. 1, p. 7-15, 2000.
- CONRAD, F.; ZHOU, Y.; YULIKOV, M. *et al.* Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Zinc-Copper Gallates. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 2036-2043, 2010.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2001.

- DARUL, J. Thermal instability of the tetragonally distorted structure of copper-iron materials. **Zeitschrift für Kristallographie Supplements**, v. 2009, n. 30, p. 335-340, 2009.
- DAVE, S. R.; GAO, X. Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 1, n. 6, p. 583-609, 2009.
- DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Physical Review A**, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, 1991.
- DESARI, M.; PRASAD, S.; VENKATARAMANI, N. *et al.* **Cubic phase stabilization in sputter deposited nanocrystalline copper ferrite thin films with large magnetization**. Magnetics Conference, 2002. INTERMAG Europe 2002. Digest of Technical Papers. 2002 IEEE International. **Anais... [S.l.]: IEEE.** , 2002
- DOWNES, R. T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, n. 1, p. 247-250, 2003.
- DU, J.; LIU, Z.; WU, W. *et al.* Preparation of single-crystal copper ferrite nanorods and nanodisks. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 6, p. 928-935, 2005.
- FAIRWEATHER, A.; ROBERTS, F. F.; WELCH, A. J. E. Ferrites. **Reports on Progress in Physics**, v. 15, n. 1, p. 142-172, 1952.
- FAN, G.; GU, Z.; YANG, L.; LI, FENG. Nanocrystalline zinc ferrite photocatalysts formed using the colloid mill and hydrothermal technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1-2, p. 534-541, 2009.
- FARGHALI, A. A.; KHEDR, M. H.; ABDEL KHALEK, A. A. Catalytic decomposition of carbondioxide over freshly reduced activated CuFe₂O₄ nano-crystals. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, n. 1-3, p. 81-87, 2007.
- FAYEK, M. K.; ATA-ALLAH, S. S.; ROUMAIH, K.; ISMAIL, S. Thermoelectric power properties of Zn substituted Cu-Ga spinel ferrites. **Materials Letters**, v. 63, n. 12, p. 1010-1012, 2009.
- FERNÁNDEZ-PACHECO, R.; VALDIVIA, J. G.; IBARRA, M. R. Magnetic nanoparticles for local drug delivery using magnetic implants. **Methods In Molecular Biology Clifton Nj**, v. 544, n. 1, p. 559-569, 2009.
- FISCHER, A.; SCHMITZ, M.; AICHMAYER, B.; FRATZL, P.; FAIVRE, D. Structural Purity of Magnetite Nanoparticles in Magnetotactic Bacteria. **Journal of The Royal Society Interface**, 2011.

- FLOREA, M.; ALIFANTI, M.; PARVULESCU, V. I. *et al.* Total oxidation of toluene on ferrite-type catalysts. **Catalysis Today**, v. 141, n. 3–4, p. 361-366, 2009.
- FU, Y.; WANG, X. Magnetically Separable ZnFe₂O₄–Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, n. 12, p. 7210-7218, 2011.
- GADKARI, A. B.; SHINDE, T. J.; VASAMBEKAR, P. N. Ferrite Gas Sensors. **IEEE Sensors Journal**, v. 11, n. 4, p. 849-861, 2011.
- GEDEVANISHVILI, S.; RASOULI, F.; ZHANG, W.-J.; LI, P. **Cigarette wrapper with nanoparticle spinel ferrite catalyst and methods of ...** . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/US7934510>>. Acesso em: 24 mar. 2012. , 3 maio 2011
- GINGAȘU, D.; MÎNDRU, I.; PATRON, L. *et al.* Copper ferrite obtained by two “soft chemistry” routes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 425, n. 1–2, p. 357-361, 2006.
- GOMES, J. A.; AZEVEDO, G. M.; DEPEYROT, J. *et al.* ZnFe₂O₄ nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 10, p. 1203-1206, 2011.
- GOYA, G. F.; RECHENBERG, H. R. Superparamagnetic transition and local disorder in CuFe₂O₄ nanoparticles. **Nanostructured Materials**, v. 10, n. 6, p. 1001-1011, 1998.
- GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005.
- HANSSON, R. M.; HAYES, P. C.; JAK, E. Phase equilibria in the Fe-Zn-O system at conditions relevant to zinc sintering and smelting. v. 2004, p. 209-214, 2012.
- HE, Y.; MIAO, Y.; LI, C. *et al.* Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals. **Physical Review B**, v. 71, n. 12, 2005.
- HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl₂O₄ oxide. **physica status solidi (b)**, v. 245, n. 12, p. 2800-2807, 2008.
- HUH, Y.-M.; JUN, Y.; SONG, H.-T. *et al.* In Vivo Magnetic Resonance Detection of Cancer by Using Multifunctional Magnetic Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 35, p. 12387-12391, 2005.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. , **Published online: 07 November 1991; | doi:10.1038/354056a0**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

- KAIDA, S.; SUZUKI, T.; YAMAZAKI, T.; MITA, Y. The lattice constant and cation distribution in ZnFe₂O₄ containing excess of alpha-Fe₂O₃ at high temperature. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 8, n. 5, p. 617-626, 1975.
- KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.
- KASAMA, T.; PÓSFAL, M.; CHONG, R. K. K. *et al.* Magnetic Properties, Microstructure, Composition, and Morphology of Greigite Nanocrystals in Magnetotactic Bacteria from Electron Holography and Tomography. **American Mineralogist**, v. 91, n. 8-9, p. 1216-1229, 2006.
- KENNEDY, A.; TADESSE, S.; NUNES, J.; REZNIK, A. Influence of Microwave Heating on Liquid-Liquid Phase Inversion and Temperature Rates for Immiscible Mixtures. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 45, n. 1, p. 5-14, 2011.
- KODAMA, T.; GOKON, N. Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 10, p. 4048-4077, 2007.
- KOMARNENI, SRIDHAR; D'ARRIGO, M. C.; LEONELLI, C.; PELLACANI, G. C.; KATSUKI, H. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanophase Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 3041-3043, 1998.
- KOMARNENI, SRIDHAR; TSUJI, M.; WADA, Y.; TAMAURA, Y. Nanophase ferrites for CO₂ greenhouse gas decomposition. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 12, p. 2339-2340, 1997.
- KOMEILI, A.; LI, ZHUO; NEWMAN, D. K.; JENSEN, G. J. Magnetosomes Are Cell Membrane Invaginations Organized by the Actin-Like Protein MamK. **Science**, v. 311, n. 5758, p. 242-245, 2006.
- LALENA, J. N.; CLEARY, D. A. **Principles of Inorganic Materials Design**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2010.
- LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part II. Particle and agglomerate morphologies. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 153-158, 1995.
- LENGLET, M.; HOCHU, F.; MUSIĆ, S. Influence of antiferromagnetic Fe³⁺-O-Cr³⁺ interactions on the optical spectrum in oxides of corundum and spinel-type. **Solid State Communications**, v. 94, n. 3, p. 211-215, 1995.

- LI, X.; HOU, Y.; ZHAO, Q.; CHEN, G. Synthesis and Photoinduced Charge-Transfer Properties of a ZnFe₂O₄-Sensitized TiO₂ Nanotube Array Electrode. **Langmuir**, v. 27, n. 6, p. 3113-3120, 2011.
- LI, X.; HOU, Y.; ZHAO, Q.; WANG, LIANZHOU. A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 102-108, 2011.
- LIPARE, A. .; VASAMBEKAR, P. .; VAINGANKAR, A. . Effect of LiCl doping on dielectric behavior of copper–zinc ferrite system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 279, n. 2–3, p. 160-172, 2004.
- LIPARE, A. Y.; VASAMBEKAR, P. N.; VAINGANKAR, A. S. A.c. susceptibility study of CaCl₂ doped copper-zinc ferrite system. **Bulletin of Materials Science**, v. 26, n. 5, p. 493-497, 2003.
- LIU, L.; ZHANG, GUOLIANG; WANG, LING; HUANG, T.; QIN, L. Highly Active S-Modified ZnFe₂O₄ Heterogeneous Catalyst and Its Photo-Fenton Behavior under UV–Visible Irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 12, p. 7219-7227, 2011.
- LIU, Y.-C.; FU, Y.-P. Magnetic and catalytic properties of copper ferrite nanopowders prepared by a microwave-induced combustion process. **Ceramics International**, v. 36, n. 5, p. 1597-1601, 2010.
- LÜDERS, U.; BARTHÉLÉMY, A.; BIBES, M. *et al.* NiFe₂O₄: A Versatile Spinel Material Brings New Opportunities for Spintronics. **Advanced Materials**, v. 18, n. 13, p. 1733-1736, 2006.
- LV, H.; MA, L.; ZENG, P.; KE, D.; PENG, T. Synthesis of floriated ZnFe₂O₄ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 18, p. 3665, 2010.
- MAKOVEC, D.; DROFENIK, M.; ŽNIDARŠIČ, A. Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrite Powders from Oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 5, p. 1113-1120, 1999.
- MARIA, K. H.; CHOUDHURY, S.; HAKIM, M. Complex Permeability and Transport Properties of Zn Substituted Cu Ferrites. **Journal of Bangladesh Academy of Sciences**, v. 34, n. 1, 2010.

- MISZCZYK, A.; DAROWICKI, K. Study of anticorrosion and microwave absorption properties of NiZn ferrite pigments. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 58, n. 1, p. 13-21, 2011.
- MORGAN, B. E.; LOEWENTHAL, R. E.; LAHAV, O. Fundamental study of a one-step ambient temperature ferrite process for treatment of acid mine drainage waters. **WATER SA**, v. 27, n. 2, p. 277-282, 2001.
- MOUNKACHI, O.; HAMEDOUN, M.; BELAICHE, M.; BENYOUSSEF, A.; SAJIEDDINE, M. Critical behaviour and magnetic properties of A–B spinel $Zn_xCu_{1-x}Fe_2O_4$. **Solid State Communications**, v. 151, n. 13, p. 938-942, 2011.
- MURTHY, K. S. R. C.; MAHANTY, S.; GHOSE, J. Phase-transition studies on copper ferrite. **Materials Research Bulletin**, v. 22, n. 12, p. 1665-1675, 1987.
- NEDKOV, I.; VANDENBERGHE, R. E.; MARINOVA, T. *et al.* Magnetic structure and collective Jahn–Teller distortions in nanostructured particles of $CuFe_2O_4$. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2589-2596, 2006.
- OU, P.; XU, G.; REN, Z.; HOU, X.; HAN, G. Hydrothermal synthesis and characterization of uniform α - $FeOOH$ nanowires in high yield. **Materials Letters**, v. 62, n. 6–7, p. 914-917, 2008.
- ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.; MORKOÇ, H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, n. 9, p. 789-834, 2009.
- ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y.; MORKOÇ, H. Microwave Ferrites, Part 2: Passive Components and Electrical Tuning. **ChemInform**, v. 41, n. 36, p. no-no, 2010.
- PAILHÉ, N.; WATTIAUX, A.; GAUDON, M.; DEMOURGUES, A. Impact of structural features on pigment properties of α - Fe_2O_3 haematite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 10, p. 2697-2704, 2008a.
- PAILHÉ, N.; WATTIAUX, A.; GAUDON, M.; DEMOURGUES, A. Correlation between structural features and vis–NIR spectra of α - Fe_2O_3 hematite and AFe_2O_4 spinel oxides (A=Mg, Zn). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 5, p. 1040-1047, 2008b.
- PARDAVI-HORVATH, M. Microwave applications of soft ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 215–216, n. 0, p. 171-183, 2000.
- PARFENOV, V. V.; NAZIPOV, R. A. Effect of Synthesis Temperature on the Transport Properties of Copper Ferrites. **Inorganic Materials**, v. 38, n. 1, p. 78-82, 2002.

- PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. **Tetrahedron**, v. 57, n. 45, p. 9199-9223, 2001.
- POPESCU, S. A.; VLAZAN, P.; NOTINGHER, P. V. *et al.* Synthesis, Morphology and Magnetic Characterization of Zn Ferrite Powders. **Journal of Electromagnetic Analysis and Applications**, v. 02, n. 10, p. 598-600, 2010.
- PRIYADHARSINI, P.; PRADEEP, A.; RAO, P. SAMBASIVA; CHANDRASEKARAN, G. Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni-Zn ferrites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, n. 1, p. 207-213, 2009.
- QUADRO, E. B.; DIAS, M. DE L. R.; AMORIM, A. M. M.; RANGEL, M. C. Chromium and Copper-Doped Magnetite Catalysts for the High Temperature Shift Reaction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 1, p. 51-59, 1999.
- RAJU, V.; MURTHY, S.; GAO, F.; LU, Q.; KOMARNENI, S. Microwave hydrothermal synthesis of nanosize PbO added Mg-Cu-Zn ferrites. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 5, p. 1475-1479, 2006.
- RASHAD, M. M.; MOHAMED, R. M.; IBRAHIM, M. A.; ISMAIL, L. F. M.; ABDEL-AAL, E. A. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. **Advanced Powder Technology**, v. xxx, n. xxx, p. xxx-xxx, 2012.
- RAVINDER, D. Thermoelectric power studies of zinc substituted copper ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 291, n. 1-2, p. 208-214, 1999.
- REDDY, K. N.; REDDY, G. S.; REDDY, S. L.; RAO, P. S. Optical absorption and EPR spectral studies of vauquelinite. **Crystal Research and Technology**, v. 41, n. 8, p. 818-821, 2006.
- REDDY, M. P.; MADHURI, W.; REDDY, N. R. *et al.* Influence of copper substitution on magnetic and electrical properties of MgCuZn ferrite prepared by microwave sintering method. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 8, p. 1094-1099, 2010.
- REZLESCU, N.; REZLESCU, E. Abnormal dielectric behaviour of copper containing ferrites. **Solid State Communications**, v. 14, n. 1, p. 69-72, 1974.
- REZLESCU, N.; REZLESCU, E.; TUDORACHE, F.; POPA, P. D. Some Spinel Oxide Compounds as Reducing Gas Sensors. **Sensors**, v. 78, n. 4, p. 1134-1142, 2007.

- ROBBINS, M.; DARCY, L. Cooperative jahn-teller distortions and site preferences in Cu²⁺-containing spinels. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 4, p. 741-743, 1966.
- SHANGGUAN, W. F.; TERAOKA, Y.; KAGAWA, S. Simultaneous catalytic removal of NO_x and diesel soot particulates over ternary AB₂O₄ spinel-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 8, n. 2, p. 217-227, 1996.
- SHIMADA, T.; TACHIBANA, T.; NAKAGAWA, T.; YAMAMOTO, T. A. Site occupation study of ZnFe₂O₄ and NiFe₂O₄ by far-infrared reflectivity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 379, n. 1-2, p. 122-126, 2004.
- SINGH, G.; KAPOOR, I. P. S.; DUBEY, S.; SIRIL, P. F. Kinetics of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate with Nanocrystals of Binary Transition Metal Ferrites. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 34, n. 1, p. xxx-xxx, 2009.
- SINGH, J. P.; SRIVASTAVA, R. C.; AGRAWAL, H. M.; CHAND, P.; KUMAR, R. Observation of size dependent attributes on the magnetic resonance of irradiated zinc ferrite nanoparticles. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. 532-537, 2011.
- SINGH, J. P.; SRIVASTAVA, R. C.; AGRAWAL, H. M.; KUMAR, R. Micro-Raman investigation of nanosized zinc ferrite: effect of crystallite size and influence of irradiation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 7, p. 1510-1517, 2011.
- SUGIMOTO, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 269-280, 1999.
- SUZUKI, Y. EPITAXIAL SPINEL FERRITE THIN FILMS. **Annual Review of Materials Research**, v. 31, n. 1, p. 265-289, 2001.
- TAI, Y.; WANG, LI; YAN, G. *et al.* Recent research progress on the preparation and application of magnetic nanospheres. **Polymer International**, v. 60, n. 7, p. 976-994, 2011.
- TANAKA, K.; MAKITA, M.; SHIMIZUGAWA, Y.; HIRAO, K.; SOGA, N. STRUCTURE AND HIGH MAGNETIZATION OF RAPIDLY QUENCHED ZINC FERRITE. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 59, n. 9, p. 1611-1618, 1998.
- TANAKA, M.; MAZUYAMA, E.; ARAKAKI, A.; MATSUNAGA, T. MMS6 protein regulates crystal morphology during nano-sized magnetite biomineralization in vivo. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 286, n. 8, p. 6386-6392, 2011.
- THAPA, D.; KULKARNI, N.; MISHRA, S. N.; PAULOSE, P. L.; AYYUB, P. Enhanced magnetization in cubic ferrimagnetic CuFe₂O₄ nanoparticles synthesized from a citrate

- precursor: the role of Fe²⁺. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 19, p. 195004, 2010.
- VERWEY, E. J.; HEILMANN, E. L. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel. **The Journal of Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p. 174-180, 1947.
- WAMOCHA, H. L.; MISAK, H. E.; ASMATULU, R. **Synthesis and biological evaluation of drug-carrying magnetic nanocomposite particles for targeted drug delivery**. Conference paper. Disponível em: <<http://soar.wichita.edu/dspace/handle/10057/2249>>. Acesso em: 17 mar. 2012.
- WANG, LI; ZHOU, Q.; LI, FASHEN. Ionic disorder and Yaffet–Kittel angle in nanoparticles of ZnFe₂O₄ prepared by sol-gel method. **physica status solidi (b)**, v. 241, n. 2, p. 377-382, 2004.
- WANG, W.; XU, Z.; FINCH, J. Fundamental Study of an Ambient Temperature Ferrite Process in the Treatment of Acid Mine Drainage. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 8, p. 2604-2608, 1996.
- WANG, Z.; SCHIFERL, D.; ZHAO, Y.; O'NEILL, H. S. C. High pressure Raman spectroscopy of spinel-type ferrite ZnFe₂O₄. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 12, p. 2517-2523, 2003.
- WU, R.; QU, J.; HE, H.; YU, Y. Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by adsorption and catalytic combustion using magnetic CuFe₂O₄ powder. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 48, n. 1, p. 49-56, 2004.
- YAN, A.; LIU, X.; YI, R. *et al.* Selective Synthesis and Properties of Monodisperse Zn Ferrite Hollow Nanospheres and Nanosheets. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, n. 23, p. 8558-8563, 2008.
- ZADE, D. Retrieval of Mercury from Wastewater as Stable Metal Ferrite. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 42, n. 4, p. 311, 2007.
- ZHANG, GAOSHENG; QU, J.; LIU, H.; COOPER, A. T.; WU, R. CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. **Chemosphere**, v. 68, n. 6, p. 1058-1066, 2007.
- ZHANG, Y. C.; TANG, J. Y.; HU, X. Y. Controllable synthesis and magnetic properties of pure hematite and maghemite nanocrystals from a molecular precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, n. 1–2, p. 24-28, 2008.

ZHAO, L.; LI, X.; ZHAO, Q. *et al.* Synthesis, characterization and adsorptive performance of MgFe₂O₄ nanospheres for SO₂ removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 704-709, 2010.

9. ANEXOS

9.1. TABELA PERIÓDICA ATUALIZADA 2011

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key:		atomic number		Symbol		name		standard atomic weight																					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
1 H hydrogen [1.007 84]	2 He helium 4.002 602	3 Li lithium [6.941 69(3)]	4 Be beryllium 9.012 2(2)	5 B boron [10.81 1(1)]	6 C carbon [12.01 1(12)]	7 N nitrogen [14.00 64(2)]	8 O oxygen [15.99 9(3)]	9 F fluorine 18.99 8(4)	10 Ne neon 20.17 9(4)	11 Na sodium 22.98 9(7)	12 Mg magnesium 24.30 4(1)	13 Al aluminum 26.98 1(1)	14 Si silicon [28.08 5(8)]	15 P phosphorus 30.97 3(1)	16 S sulfur [32.06 5(8)]	17 Cl chlorine [35.45 3(2)]	18 Ar argon 39.94 8(1)												
19 K potassium 39.09 8(1)	20 Ca calcium 40.07 8(4)	21 Sc scandium 44.95 5(1)	22 Ti titanium 47.88 7(1)	23 V vanadium 50.94 1(1)	24 Cr chromium 51.99 6(1)	25 Mn manganese 54.93 8(1)	26 Fe iron 55.84 5(1)	27 Co cobalt 58.93 3(1)	28 Ni nickel 58.69 3(1)	29 Cu copper 63.54 6(1)	30 Zn zinc 65.38 6(1)	31 Ga gallium 69.72 3(1)	32 Ge germanium 72.61 1(1)	33 As arsenic 74.92 1(1)	34 Se selenium 78.96 1(1)	35 Br bromine 79.90 4(1)	36 Kr krypton 83.80 1(1)												
37 Rb rubidium 85.47 7(1)	38 Sr strontium 87.62 1(1)	39 Y yttrium 88.91 1(1)	40 Zr zirconium 91.22 4(1)	41 Nb niobium 92.91 1(1)	42 Mo molybdenum 95.94 1(1)	43 Tc technetium [98.90 6(1)]	44 Ru ruthenium 101.1 1(1)	45 Rh rhodium 102.9 1(1)	46 Pd palladium 106.4 1(1)	47 Ag silver 107.9 1(1)	48 Cd cadmium 112.4 1(1)	49 In indium 114.8 1(1)	50 Sn tin 118.7 1(1)	51 Sb antimony 121.8 1(1)	52 Te tellurium 127.6 1(1)	53 I iodine 126.9 1(1)	54 Xe xenon 131.3 1(1)												
55 Cs caesium 132.9 1(1)	56 Ba barium 137.3 1(1)	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5 1(1)	73 Ta tantalum 180.9 1(1)	74 W tungsten 183.8 1(1)	75 Re rhenium 186.2 1(1)	76 Os osmium 190.2 1(1)	77 Ir iridium 192.2 1(1)	78 Pt platinum 195.1 1(1)	79 Au gold 197.0 1(1)	80 Hg mercury 200.6 1(1)	81 Tl thallium [204.3 2(4)]	82 Pb lead 207.2 1(1)	83 Bi bismuth 208.0 1(1)	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon												
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson												
57 La lanthanum 138.9 1(1)	58 Ce cerium 140.1 1(1)	59 Pr praseodymium 140.9 1(1)	60 Nd neodymium 144.2 1(1)	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4 1(1)	63 Eu europium 152.0 1(1)	64 Gd gadolinium 157.3 1(1)	65 Tb terbium 158.9 1(1)	66 Dy dysprosium 162.5 1(1)	67 Ho holmium 164.9 1(1)	68 Er erbium 167.3 1(1)	69 Tm thulium 168.9 1(1)	70 Yb ytterbium 173.1 1(1)	71 Lu lutetium 175.0 1(1)	72 Hf hafnium 178.5 1(1)	73 Ta tantalum 180.9 1(1)	74 W tungsten 183.8 1(1)	75 Re rhenium 186.2 1(1)	76 Os osmium 190.2 1(1)	77 Ir iridium 192.2 1(1)	78 Pt platinum 195.1 1(1)	79 Au gold 197.0 1(1)	80 Hg mercury 200.6 1(1)	81 Tl thallium [204.3 2(4)]	82 Pb lead 207.2 1(1)	83 Bi bismuth 208.0 1(1)	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0 1(1)	91 Pa protactinium 231.0 1(1)	92 U uranium 238.0 1(1)	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson



International Year of
CHEMISTRY
2011

Notes

- IUPAC 2009 Standard atomic weights abridged to four significant digits (Table 4 published in *Pure Appl. Chem.* 83, 359-396 [2011]; doi:10.1351/PAC-REP-10-09-14). The uncertainty in the last digit of the standard atomic weight value is listed in parentheses following the value.
- In the absence of parentheses, the uncertainty is one in that last digit. An interval in square brackets provides the lower and upper bounds of the standard atomic weight for that element. No values are listed for elements with no stable isotopes. See PAC for more details.
- "Aluminium" and "caesium" are commonly used alternative spellings for "aluminum" and "caesium."

For updates to this table, see iupac.org/reports/periodic_table/. This version is dated 21 January 2011.
Copyright © 2011 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

9.2. DIREITOS AUTORAIS

Gmail - IUPAC periodic table <https://mail.google.com/mail/?ui=2&ik=797a47c095&view=pt&cat=S...>

 Jefferson de Andrade <jeffdandrade@gmail.com>

IUPAC periodic table

trenner@iupac.org <trenner@iupac.org> 22 de janeiro de 2012 16:04
Para: Jefferson de Andrade <jeffdandrade@gmail.com>

Dear Mr. de Andrade,

Thank you for your note. Yes, you may append the IUPAC Periodic Table of the Elements to your Master's dissertation, so long as it is reproduced exactly as it exists in the 2011 copyrighted version to which you refer. There is no fee for this permission.

Best regards,

Dr. Terry Renner
Executive Director, IUPAC
[Texto das mensagens anteriores oculto]



RightsLink®

[Home](#)
[Create Account](#)
[Help](#)

ACS Publications Title:

High quality. High impact.

In Vivo Magnetic Resonance
Detection of Cancer by Using
Multifunctional Magnetic
Nanocrystals

Author: Yong-Min Huh et al.

Publication: Journal of the American
Chemical Society

Publisher: American Chemical Society

Date: Sep 1, 2005

Copyright © 2005, American Chemical Society

 [Enable Auto Login](#)

[Forgot Password/User ID?](#)

If you're a [copyright.com](#) user, you can login to Rightslink using your [copyright.com](#) credentials. Already a Rightslink user or want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

Copyright © 2012 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement.](#)
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer-care@copyright.com



RightsLink®

[Home](#)
[Create Account](#)
[Help](#)

ACS Publications Title:

High quality. High impact.

 Synthesis and Photoinduced Charge-Transfer Properties of a ZnFe₂O₄-Sensitized TiO₂ Nanotube Array Electrode

Author: Xinyong Li et al.

Publication: Langmuir

Publisher: American Chemical Society

Date: Mar 1, 2011

Copyright © 2011, American Chemical Society

User ID

Password

 [Enable Auto Login](#)

LOGIN

[Forgot Password/User ID?](#)

If you're a copyright.com user, you can login to Rightslink using your copyright.com credentials. Already a Rightslink user or want to [learn more?](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2012 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer-care@copyright.com

9.3. DIREITO AUTORAL PESSOAL E INSTITUCIONAL

Todas as figuras originais deste trabalho podem ser utilizadas com a devida citação (dispostas abaixo), sendo proibido, no entanto, a publicação destas em periódicos e afins sem expressa autorização do autor (Jefferson Maul de Andrade), bem como é vetada a utilização em qualquer meio das figuras modificadas pelo autor (Figura 2 e 4).

© Jefferson Maul, 2012

© PPGQ/DQ/CCEN/UFPB