



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

EDILAN SILVA LIMA

NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE ZINCO VIA MODIFICAÇÃO DO MÉTODO
DE COPRECIPITAÇÃO: ESTUDO DO GLICEROL COMO DIRECIONADOR
ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO

FORTALEZA

2019

EDILAN SILVA LIMA

**NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE ZINCO VIA MODIFICAÇÃO DO MÉTODO
DE COPRECIPITAÇÃO: ESTUDO DO GLICEROL COMO DIRECIONADOR
ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
Coorientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues
Loiola.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L697n Lima, Edilan Silva.
Nanopartículas de ferrita de zinco via modificação do método coprecipitação : Estudo do glicerol como direcionador estrutural e morfológico / Edilan Silva Lima. – 2019.
133 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. José Marcos Sasaki.
Coorientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola .
1. Ferrita de zinco . 2. Nanopartículas . 3. Glicerol . 4. Espinélios. I. Título.

CDD 620.11

EDILAN SILVA LIMA

**NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE ZINCO VIA MODIFICAÇÃO DO MÉTODO
DE COPRECIPITAÇÃO: ESTUDO DO GLICEROL COMO DIRECIONADOR
ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânica dos Materiais.

Aprovada em: ___/___/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tiago Pinheiro Braga
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Prof. Dr. João Maria Soares
Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN)

*Aos meus pais
e minha família.*

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao meu orientador, professor José Marcos Sasaki, por acreditar que esse trabalho seria possível e ter me dado o apoio para a sua realização. Por sempre estar aberto ao diálogo e me proporcionar a liberdade para aprender com a experimentação, pela sua visão e pelas lições para vida.

Ao meu Coorientador, Professor Adonay Rodrigues Loiola, por ter aceito o desafio de encarar a realização desse projeto e o apoio dado. Pelas conversas, por me propor novos pontos de vista e pelos ensinamentos transmitidos.

Aos meus amigos Aldilene Saraiva e José Gadelha, pelas conversas, paciência, direcionamento, disposição em ajudar, pela serenidade, sabedoria, por sempre estarem do meu lado, pelos incentivos, pelas chamadas a razão e por sempre acreditarem em mim. Por terem estado no início e por fazerem parte do fim desse ciclo. Por terem aberto a porta da casa de vocês e fazer de mim parte da família.

Aos professores participantes da banca examinadora Antoninho Valentini, Pierre Fechine, Tiago Braga e João Soares pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao professor Ronaldo Nascimento, ao professor Felipe Bohn, a pesquisadora Karine Moura, ao pesquisador Luelc Costa e ao doutorando Hélio Nascimento por serem extremamente solícitos, por toda a disponibilidade, ajuda e valiosa colaboração na realização e esclarecimento de experimentos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Luiz Gasparotto e ao mestre Thiago Yuri pela disposição em ajudar.

Aos antigos e novos amigos que estiveram comigo nessa caminhada, pelos diversos momentos de descontração dentro e fora da universidade, pelas reflexões, críticas e sugestões, sem vocês essa jornada não teria sido a mesma.

Aos meus pais, Francisco Edvaldo e Regina Vitória, pelo amor, carinho, orientação e exemplo. Por terem acreditado em mim e compreendido a minha ausência nesse tempo.

Aos meus irmãos, Bruno, Williams e Emillim, pelo apoio, carinho e compreensão.

A todos os membros do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) pela disponibilidade dos equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos envolvendo *TEM* (ME-22646).

A Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC/CT-INFRA /MCTI

SISNANO/Pró-equipamentos-CAPES) pela disponibilidade dos equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos envolvendo *SEM*.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

A todos que estiveram envolvidos de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

*“A vida é o que acontece com a gente
enquanto estamos fazendo outros planos”*

(Allen Saunders)

RESUMO

Nesta pesquisa investigou-se a relevância de um conjunto de modificações propostas para o método de síntese por coprecipitação tradicional, avaliando a sua influência sobre as características estruturais e morfológicas de cristais de ferrita de zinco obtidos por essa via. O desenvolvimento do trabalho é baseado na premissa do uso do glicerol como um agente direcionador capaz de promover tais transformações. Os materiais estudados incluem séries de amostras com e sem glicerol, em análises comparativas referentes a diferentes estágios do processo de síntese. A investigação implementada apoiou-se no uso de difração de raios X como principal técnica para acompanhar a evolução estrutural do material. Análises de espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia líquida de alta eficiência contribuíram para a compreensão das transformações sofridas pelos materiais orgânicos. Imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão foram utilizadas na elucidação das morfologias. Estudos termoanalíticos completaram o entendimento dos processos sofridos durante os estágios de calcinação. Uma avaliação das propriedades magnéticas atribuídas às modificações propostas foram realizadas pelo uso da técnica de *VSM*. Os resultados encontrados determinam que o glicerol é oxidado no segundo estágio do processo, passando a atuar por meio de seus produtos ao promover uma dissolução parcial e recristalização da fase de ferrita de zinco, operando também através da formação de fases intermediárias. As informações extraídas em cada uma das análises complementam os seus resultados, possibilitando o entendimento das questões propostas, apontando uma melhor organização estrutural e morfológica para o método modificado, observada na comparação com o método tradicional de síntese.

Palavras-chave: ferrita de zinco, nanopartículas, espinélios, glicerol

ABSTRACT

In the present thesis, the relevance of glycerol is investigated as a driving agent in the synthesis of zinc ferrite nanoparticles with particular physical properties, by means of a modified coprecipitation method. The studied materials include two series of zinc ferrite samples and its precursors obtained with or without glycerol throughout different stages during the synthesis process. The structural and morphological characteristics were evaluated by means of different techniques such as X-ray diffraction, Fourier transformed infrared spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy and thermal analysis. In addition, the oxidation products of glycerol were determined by high-performance liquid chromatography. In order to evaluate the magnetic properties of the ferrite nanoparticles, vibrating sample magnetometer measurements were performed. The obtained results indicate that the glycerol oxidation occurs at the second stage, leading to the partial dissolution and subsequent recrystallization of the zinc ferrite phase, which also act towards formation of intermediate phases and the encapsulation of the formed crystals. The samples obtained by the coprecipitation modified method using glycerol showed better structural and morphological organization as well as important improvements of physical properties of zinc ferrite nanoparticles, evidencing the potential of this method in the synthesis of ferrites.

Keywords: ferrites, nanoparticles, crystals/crystallization, spinels, Glycerol

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação da organização estrutural de uma ferrita do tipo espinélio. Destacado em amarelo estão os sítios tetraédricos e em azul os sítios octaédricos. As esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio.....25
- Figura 2 – Representação esquemática de um processo de difração de raios X por diferentes planos cristalinos.39
- Figura 3 – Pico de difração destacando-se as intensidades máxima obtida para o ângulo de Bragg e a largura a meia altura.40
- Figura 4 – Planos cristalinos paralelos incididos por feixes de raios X com pequena variação angular entorno do ângulo de Bragg.....41
- Figura 5 – Fluxograma do protocolo de síntese para a produção das amostras pelos métodos de coprecipitação estudados. O método de coprecipitação modificado é caracterizado pela adição de glicerol (em vermelho) após a dissolução dos sais de ferro e zinco.46
- Figura 6 – Esquema gráfico para as diferentes rampas e patamares de temperatura usadas no processo de calcinação.....49
- Figura 7 – Representação esquemática do sistema de calcinação utilizado na pesquisa.49
- Figura 8 – Tipo de varredura utilizado nas medidas ($\theta-\theta$). No centro a amostra permanece imóvel enquanto o tubo de raios X e o detector rotacionam em um intervalo de θ°/min50
- Figura 9 – Padrões de difração das amostras obtidas pelo método modificado: (a) padrão de difração de referência para a ferrita de zinco, (b) amostra S1-gly, (c) amostra S2-gly¹, (d) amostra S3-gly² e (e) amostra S4-gly.55
- Figura 10 – Padrões de difração das amostras obtidas pelo método tradicional: (a) padrão de difração de referência para a ferrita de zinco, (b) amostra S1-Ø, (c) amostra S2-Ø, (d) amostra S3-Ø e amostra (e) S4-Ø.56
- Figura 11 – Padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado: (a) S1-gly, (b) S2-gly e (c) S3-gly. A linha vermelha contínua e os pontos pretos representam os padrões teóricos e observados, respectivamente. A linha azul indica a diferença entre a intensidade observada e simulada.62
- Figura 12 – Padrão de difração refinado para a amostra S4-gly produzida pelo método de coprecipitação modificado. A linha vermelha contínua e os pontos pretos

	representam os padrões teóricos e observados, respectivamente. A linha azul indica a diferença entre a intensidade observada e simulada.	63
Figura 13 –	Padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação tradicional: (a) S1-Ø, (b) S2-Ø e (c) S3-Ø. A linha vermelha contínua e os pontos pretos representam os padrões teóricos e observados, respectivamente. A linha azul denota a diferença entre a intensidade observada e simulada.	64
Figura 14 –	Padrão de difração refinado para a amostra S4-Ø produzida pelo método de coprecipitação tradicional. A linha vermelha contínua e os pontos pretos representam os padrões teóricos e observados, respectivamente. A linha azul denota a diferença entre a intensidade observada e simulada.	65
Figura 15 –	Padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado: (a) S3-gly 5 °C/min, (b) S3-gly 4 °C/min, (c) S3-gly 3 °C/min.	67
Figura 16–	Padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado: (a) S3-gly 2 °C/min, (b) S3-gly 1 °C/min.	68
Figura 17 –	Comparação entre os padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado no quarto estágio da síntese: (a) taxa de 2 °C por minuto e (b) taxa de 5 °C por minuto, relacionadas a etapa de aquecimento entre a temperatura ambiente e 350°C.	70
Figura 18 –	Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly (a) e respectivo gráfico de Williamson-Hall (b) sob a taxa de 5 °C por minuto para o quarto estágio da síntese.	72
Figura 19 –	Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly (a) e respectivos gráficos de Williamson-Hall (b) sob a taxa de 4 °C por minuto para o quarto estágio da síntese.	73
Figura 20 –	Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly (a) e respectivo gráfico de Williamson-Hall (b) sob a taxa de 3 °C por minuto para o quarto estágio da síntese.	74
Figura 21 –	Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly (a) e respectivo gráfico de Williamson-Hall (b) sob a taxa de 2 °C por minuto para o quarto estágio da síntese.	75
Figura 22 –	Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly variando-se a temperatura final de calcinação: (a) 600 °C e (b)500 °C.	76

Figura 23 – Padrão de difração refinados para a amostras S4-gly com a temperatura final de calcinação em 400 °C.....	76
Figura 24 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly na temperatura de calcinação de 500 °C em diferentes taxas de aquecimento: (a) 500 °C sob taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e (b) 500 °C sob taxa de aquecimento de 2,5 °C por minuto..	78
Figura 25 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly na temperatura de calcinação de 400 °C em diferentes taxas de aquecimento: (a) 400 °C sob taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e (b) 400 °C sob taxa de aquecimento de 2,5 °C por minuto..	79
Figura 26 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 600 °C com tempo de calcinação de 2 horas: (a) Padrão de difração refinado e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.	81
Figura 27 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 600 °C com tempo de calcinação de 1 horas: (a) Padrão de difração refinados e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.	82
Figura 28 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 600 °C com tempo de calcinação de 0 horas: (a) Padrão de difração refinados e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.	83
Figura 29 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 500 °C com tempo de calcinação de 2 horas: (a) Padrão de difração refinado e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.	84
Figura 30 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 500 °C com tempo de calcinação de 1 hora: (a) Padrão de difração refinado e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.	85
Figura 31 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 500 °C com tempo de calcinação de 0 horas: (a) Padrão de difração refinado e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.	86
Figura 32 – Espectros de <i>FT-IR</i> das amostras obtidas pelo método modificado: (a) amostra S1-gly, (b) amostra S2-gly, (c) amostra S3-gly e (d) amostra S4-gly.....	87
Figura 33 – Espectros de <i>FT-IR</i> das amostras obtidas pelo método tradicional: (a) amostra S1-Ø, (b) amostra S2-Ø, (c) amostra S3-Ø e (d) amostra S4-Ø.	88
Figura 34 – Comparação entre os espectros de <i>FT-IR</i> das amostras obtidas antes e depois da realização do estudo de calcinação: (a) amostra S4-gly após o estudo de calcinação, (b) amostra S4-gly antes do estudo.....	90

Figura 35 – Ampliação da região espectral entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} : (a) amostra S4-gly após o estudo de calcinação, (b) amostra S4-gly na condição anterior ao estudo de calcinação.	90
Figura 36 – Possíveis produtos derivados da oxidação do glicerol. Cromatograma da solução contendo os reagentes utilizados como padrões analíticos com concentrações individuais de 0,142 g L^{-1}	91
Figura 37 – Cromatograma comparativo da amostra S2-gly com a solução dos padrões para identificação dos produtos formados. Os insets contidos na imagem destacam o processo de dopagem realizado para confirmação dos compostos identificados. .	92
Figura 38 – Curva de calibração para quantificação dos produtos obtidos: (a) ácido oxálico e (b) ácido glicólico.....	93
Figura 39 – Evolução da área dos picos ao longo do tempo: (a) ácido oxálico, (b) ácido glicólico e (c) ácido fórmico.....	95
Figura 40 – Imagens HRTEM e FFTs correspondentes ao segundo estágio dos métodos de síntese: (a) amostra S2-gly e (b) amostra S2- \emptyset . O inset contido em cada imagem refere-se ao processamento digital da imagem por <i>FFT</i>	98
Figura 41 – Imagens de <i>HRTEM</i> detalhando os cristais de ferrita de zinco e o efeito de confinamento presente na amostra S2-gly provocado pelo glicerol e seus derivados.	99
Figura 42 – Imagens de <i>HAADF-STEM</i> e mapas quantitativos de <i>EDS</i> correspondentes para a amostra S2-gly (intensidade proporcional ao percentual atômico). Ferro (vermelho), zinco (verde), oxigênio (magenta) e carbono (azul). As regiões destacadas indicam a presença de compostos ricos em zinco, consistentes com a presença de oxalato de zinco. Escala da barra em 50 nm.	100
Figura 43 – Imagens de <i>HAADF-STEM</i> e mapas quantitativos de <i>EDS</i> correspondentes para a amostra S2-gly evidenciando a presença generalizada de sólidos ricos em zinco (intensidade proporcional ao percentual atômico). Ferro (vermelho), zinco (verde), oxigênio (magenta) e carbono (azul). Escala da barra em 50 nm.....	100
Figura 44 – Micrografias de <i>TEM</i> para a amostra S2- \emptyset exibindo diferentes regimes de tamanho e apresentando aglomeração incontrolada dos cristais.	101
Figura 45 – Imagens de <i>SEM</i> e <i>TEM</i> exibindo detalhes da morfologia e agregação das amostras pelos métodos modificado e tradicional: (a-c) amostras S3-gly e (d-f) amostras S3- \emptyset	102

Figura 46 –	Imagens de <i>SEM</i> e <i>TEM</i> ao final dos protocolos de síntese: (a-c) amostras S4-gly e (d-f) amostras S4-Ø. Nas imagens pode se destacar diferenças entre os tamanhos médios dos cristais, distribuição de tamanhos, variação na morfologia, presença de hábito cristalino definido, efeitos de coalescência e agregação.	104
Figura 47 –	Histograma com a distribuição dos tamanhos de partículas para as amostras produzidas pelo método modificado e tradicional: (a) S4-gly e (b) S4-Ø.	105
Figura 48 –	Micrografia de <i>SEM</i> para a amostra S4-Ø. Detalhamento do efeito de coalescência das partículas.	105
Figura 49 –	Curvas de TGA/DTG das amostras segundo os métodos modificado e tradicional: (a) S1-gly e S1-Ø, (b) S2-gly e S2-Ø, e (c) S3-gly e S3-Ø. A linha continua corresponde à perda de massa das amostras e a linha tracejado representa a sua primeira derivada.	107
Figura 50 –	Espectros de massa obtidos conjuntamente com as análises termogravimétricas para as amostras obtidas segundo os métodos modificado e tradicional.	109
Figura 51 –	Curvas de magnetização obtidas para as amostra no primeiro estágio dos métodos modificado e tradicional : (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S1-gly; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S1-Ø.	111
Figura 52 –	Curvas de magnetização obtidas para as amostra no segundo estágio dos métodos modificado e tradicional : (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S2-gly; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S2-Ø.	113
Figura 53 –	Curvas de magnetização obtidas para as amostra no terceiro estágio dos métodos modificado e tradicional : (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S3-gly; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes	

	condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S3-Ø.	115
Figura 54 –	Curvas de magnetização obtidas para as amostra no quarto estágio dos métodos modificado e tradicional : (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S4-gly; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S4-Ø.	116
Figura 55 –	Curvas de magnetização obtidas para as amostra após o estudo de calcinação no terceiro e quarto estágio dos métodos modificado: (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S3-gly 2 °C/min; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S4-gly 0h.	117
Figura 56 –	Espectros de <i>FT-IR</i> para as amostras S2-gly 16h e S2-gly 20h destacando as bandas associados com vibrações da dupla ligação carbono oxigênio caracterizando a presença de sais de oxalato.	131
Figura 57–	Difratogramas das amostras S2-gly 16h e S2-gly 20h destacando a presença das fases de ferrita de zinco e zinco ferro oxalato.	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Relação das amostras obtidas durante o estudo de calcinação.	47
Tabela 2 –	Informações sobre os padrões de difração refinados: tamanho de cristalito, parâmetros de rede e fatores de confiabilidade para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado.	63
Tabela 3 –	Informações sobre os padrões de difração refinados: tamanho de cristalito, parâmetros de rede e fatores de confiabilidade para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação tradicional.	65
Tabela 4 –	Informações cristalográficas para a amostra S3-gly em diferentes taxas de aquecimento.	68
Tabela 5 –	Informações cristalográficas para a amostra S4-gly nas taxas de aquecimento de 2 °C por minuto e 5 °C por minuto.	71
Tabela 6 –	Informações cristalográficas para a amostra S4-gly nas taxas de aquecimento de 5 °C por minuto, 4 °C por minuto, 3 °C por minuto e 2 °C por minuto.	74
Tabela 7 –	Informações cristalográficas para as amostras S4-gly produzidas sob a taxa de aquecimento de 5 °C por minuto variando-se a temperatura final de calcinação. .	77
Tabela 8 –	Informações cristalográficas para a amostra S4-gly nas taxas de aquecimento de 5 °C e 2,5 °C por minuto, para as temperaturas de calcinação de 500 °C e 400 °C.	80
Tabela 9 –	Informações cristalográficas para as amostras S4-gly na temperatura de 600 °C com diferentes tempos de calcinação.	82
Tabela 10 –	Informações cristalográficas para as amostras S4-gly na temperatura de 500 °C em diferentes tempos de calcinação.	85
Tabela 11 –	Tempos de retenção para os padrões utilizados na identificação dos produtos oxidados.	92
Tabela 14 –	Dados de análise térmica dos diferentes estágios da síntese de nanopartículas de ferrita de zinco segundo os métodos modificado e tradicional.	108
Tabela 15 –	Valores de M_s , M_r e H_c para as curvas de magnetização a partir das análises de VSM.	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Objetivo geral.....	23
2.2	Objetivos específicos.....	23
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	24
3.1	Ferritas.....	24
3.1.1	Métodos de sínteses de ferritas do tipo espinélio	27
3.1.1.1	Método de síntese sol-gel.....	27
3.1.1.2	Método de síntese por microemulsão.....	28
3.1.1.3	Método de síntese solvotermal.....	29
3.1.1.4	Método de coprecipitação	30
3.1.1.5	Demais metodologias de síntese.....	32
3.1.2	Ferrita de zinco.....	32
3.2	Difração de raios X (DRX)	37
3.2.1	Princípios da DRX.....	38
3.2.2	Método Rietveld para refinamento de estrutura	43
4	METODOLOGIA	45
4.1	Reagentes.....	45
4.2	Síntese	45
4.3	Estudos de calcinação.....	47
4.4	Equipamentos de calcinação utilizados.....	49
4.5	Caracterização	50
4.5.1	Difração de raios X (DRX)	50
4.5.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	51
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura	51
4.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	51
4.5.5	Análise Termogravimétrica acoplada a espectrômetro de massa.....	52
4.5.6	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	52
4.5.7	Análises magnéticas	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1	Difração de raios X (DRX)	54
5.1.1	Refinamento de Rietveld	61
5.1.2	Estudo das condições de calcinação para o método modificado.....	65
5.1.2.1	Estudo das taxas de aquecimento para o terceiro estágio do processo de síntese.	66
5.1.2.2	Estudo das taxas de aquecimento para o quarto estágio do processo de síntese.	71
5.1.2.3	Estudo da temperatura de patamar para o quarto estágio do processo de síntese.	75

5.1.2.3.1	Taxas de aquecimento para o quarto estágio do processo de síntese nos patamares de 500 °C e 400 °C.....	78
5.1.2.4	Estudo do tempo em patamar para o quarto estágio do processo de síntese.....	80
5.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (<i>FT-IR</i>).....	87
5.3	Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>HPLC</i>).....	91
5.4	Microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (<i>SEM</i> e <i>TEM</i>).....	97
5.5	Análises termogravimétricas (<i>TGA/DTA</i>).....	106
5.6	Análises Magnéticas (<i>VSM / ZFC-FC</i>).....	110
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

Ferritas do tipo espinélio têm recebido considerável atenção no desenvolvimento de novos materiais devido às suas propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas, encontrando aplicações em catálise, sensores de gás, sistemas de gravação de informações, absorção de micro-ondas, eletrônica, diagnósticos médicos, terapias etc. (GOODARZ NASERI; SAION; KAMALI, 2012; GUO et al., 2013; MADHUKARA NAIK et al., 2019). A compreensão da influência dos parâmetros físicos e químicos envolvidos nesses materiais, e a escolha adequada do método de síntese para a sua obtenção, são elementos essenciais na determinação do conjunto de características que conduzirão às propriedades físicas e químicas desejadas, e ao tipo de aplicação e o seu desempenho (TATARCHUK et al., 2017).

As propriedades das ferritas podem ser moduladas a partir das suas características estruturais e morfologia. Por isso, grande parte das pesquisas desenvolvidas abordando essas cerâmicas têm se preocupado em estudar os mecanismos de síntese e controle de sua morfologia. Existem muitos exemplos de sínteses bem-sucedidas na obtenção de ferritas, possuindo vantagens e desvantagens que dependem fortemente dos métodos de preparação (EBRAHIMI et al., 2014; KANT SHARMA; GHOSE, 2015a; BHOSALE et al., 2016). A transição entre aplicabilidade desses métodos desenvolvidos da escala de laboratório para sistemas de escala industrial, passa necessariamente por exigências que envolvem a confiabilidade comercial das propostas, considerando custos, reprodutibilidade e adequação da infraestrutura existente, até questões mais amplas como a busca pela implementação de processos ambientalmente amigáveis. O método de síntese por coprecipitação tem sido aplicado nesses estudos, principalmente por ser de simples execução e economicamente viável, compatível com produção em massa, não envolvendo elementos de toxicidade na obtenção dos materiais, além do amplo e consolidado emprego em processos industriais, comparado a outros métodos.

Na rota de síntese por coprecipitação, a obtenção de ferritas do tipo espinélio é baseada na mistura de soluções de sais metálicos de elementos de transição divalentes e trivalentes, com razão molar de 1:2, em um procedimento de agitação contínua com ajuste do pH do meio para um ambiente básico. Muitos parâmetros nesse processo têm a capacidade de influenciar as características do material obtido, como o tipo de sal utilizado, a força iônica do meio, pH, taxa de agitação, velocidade de adição da solução básica, etc. (MAJIDI et al., 2014). A precipitação em condições ambiente de temperatura ou sob aquecimento e o tratamento

térmico dos materiais obtidos para melhora da cristalinidade também é possível, logo, sendo a temperatura um fator igualmente influente na qualidade do material.

As propriedades das ferritas obtidas por esse método estão intimamente ligadas às características exibidas pelos cristais tanto individualmente quanto coletivamente, podendo-se citar a composição química do material, tamanho de cristalito, distribuição de cátions entre os sítios intersticiais, microestrutura, morfologia dos cristais, área superficial e distribuição de tamanhos de cristalitos como elementos reguladores das propriedades. Uma vez que as condições de síntese são sistematicamente fixadas, os materiais obtidos apresentam boa reprodutibilidade. No entanto, existem algumas questões relacionadas especificamente ao controle de características como a morfologia, distribuição de tamanhos e nível de agregação dos cristais que ainda são consideradas como desafios dentro da proposta tradicional dessa síntese (ANDREW et al., 2018).

Em princípio, processos de modificação do método de síntese por coprecipitação têm sido propostos em abordagens que fazem o uso de agentes quelantes, como surfactantes e polímeros para o controle do crescimento e estabilização dos materiais formados (PEREIRA et al., 2012; AKBARI et al., 2017; DARWISH, 2017). Nesse contexto, o glicerol ($C_3H_8O_3$) tem sido apontado como um bom agente quelante, a partir da capacidade de adsorção desse álcool, limitando o crescimento excessivo dos cristais e reduzindo a aglomeração das partículas (GOKUL et al., 2015; GRZYB et al., 2016). O uso do glicerol com essa finalidade tem sido relatado, tanto em processos nos quais se obteve ferritas do tipo espinélio pelo método de síntese por coprecipitação, quanto na obtenção de outros óxidos sintetizados por demais rotas de síntese. (EDRISSI; HOSSEINI; SOLEYMANI, 2011; ICONARU et al., 2013; ABDELHAMID; KUMARAN; WU, 2016).

O emprego do glicerol em métodos de síntese explorando outras possibilidades de usos, como agente de redução e solvente, também tem sido observado (KOU; BENNETT-STAMPER; VARMA, 2013; GOKUL et al., 2015; DINKAR et al., 2018; HOU et al., 2018). O glicerol é considerado como o principal coproduto da produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais, tendo dramaticamente elevado a sua produção por conta do rápido crescimento da indústria ligada a esse setor. A grande oferta desse orgânico tem estimulado o interesse no desenvolvimento de novas possibilidades de aplicação associadas a questões econômicas e ambientais. Nesse sentido, alguns trabalhos têm sido realizados procurando possibilitar o desenvolvimento de processos para a conversão de glicerol a produtos de valor agregado superior, como por exemplo KOMBAIAH et al. (2017, 2018), que demonstraram a possibilidade de oxidação do glicerol pela aplicação de ferritas do tipo

espinélio obtendo-se ácido fórmico como principal produto deste processo. Estes fatos evidenciam as possibilidades de interações desse orgânico dentro do campo da ciência de materiais, sendo capaz de influenciar a obtenção de materiais com melhores características e ao mesmo tempo podendo ser modificado pela interação com diferentes estruturas inorgânicas.

Esta pesquisa procurou explorar a possibilidade de desenvolvimento de uma proposta de modificação do método de coprecipitação, a partir das potencialidades de uso do glicerol, orientada para o controle das características estruturais e morfológicas. O material cerâmico escolhido para aplicação no estudo refere-se a ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$), uma ferrita do tipo espinélio amplamente estudada e conhecida por apresentar alto desempenho eletromagnético (GOODARZ NASERI; SAION; KAMALI, 2012; HUANG et al., 2014). grande estabilidade química (ROONASI; NEZHAD, 2016; PATIL et al., 2018) e uma boa atividade catalítica (ANCHIETA et al., 2015; PATIL et al., 2018), com aplicações em dispositivos de absorção de radiação na faixa de micro-ondas, antenas, dispositivos de armazenamento de memória, etc. A premissa desenvolvida baseia-se na utilização da capacidade quelante do glicerol combinada com a possibilidade de sua oxidação por ação da ferrita de zinco inicialmente precipitada, e alterações promovidas por ação dos produtos oxidados gerados. As informações extraídas em cada uma das análises complementam os seus resultados, possibilitando o entendimento das questões propostas, apontando uma melhor organização estrutural e morfológica para o método modificado, observada na comparação com o método tradicional de síntese.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar o uso de glicerol na rota de síntese por coprecipitação como alternativa para modificação do método na obtenção de nanopartículas de ferrita de zinco, avaliando o impacto dessa modificação nos aspectos estruturais e morfológicos.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar as alterações sofridas pelo glicerol ao longo do desenvolvimento da proposta de modificação.

Determinar as melhores condições de calcinação da fase de ferrita de zinco dadas as alterações implementadas.

Analisar a variação do tamanho médio de cristalito, microdeformação e parâmetros de rede da fase de ferrita de zinco obtida, procurando correlacionar tais possíveis alterações com o uso do glicerol.

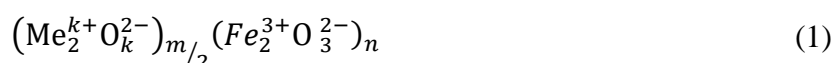
Observar a influência do processo proposto sobre a morfologia dos cristais de ferrita de zinco.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Ferritas

As ferritas são materiais cerâmicos com características magnéticas e comportamentos elétricos desejados em muitos campos de aplicação, possuindo constituição química e organização cristalina variada. Os estudos a respeito desses materiais correspondem ao início do século XX tornando-se mais intensos a partir de 1950, devido à descoberta da sua aplicabilidade em componentes eletrônicos e a necessidade de novas formas de utilização nesse campo (SUGIMOTO, 1999; VALENZUELA, 2012). As ferritas são materiais de destaque em muitas áreas, com aplicações baseadas em propriedades como sua significativa magnetização de saturação, alta resistividade elétrica, baixas perdas elétricas e pelo baixo custo de produção, resistência térmica e boa resistência a corrosão. A denominação ferrita é um termo genérico que designa materiais cerâmicos constituídos por óxidos metálicos mistos, com organização cristalina baseada em estruturas do tipo espinélio, granada, ou magnetoplumbita, utilizadas para classificá-las (HAJALILOU; MAZLAN, 2016).

Genericamente as ferritas são representadas pela fórmula química geral presente na equação (1):



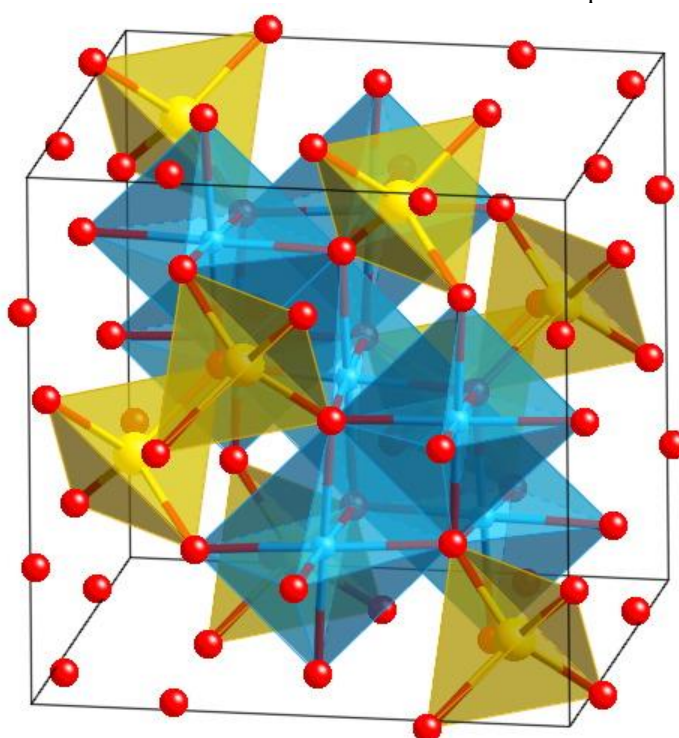
onde, Me representa um cátion metálico de valência k com m e n representando números inteiros. Os ânions na estrutura são constituídos por íons de oxigênio, no entanto, existem ferritas em que estes ânions podem ser substituídos por íons de flúor, cloro, enxofre, selênio e telúrio (CHEREMISINOFF, 1990).

As ferritas do tipo espinélio, estrutura sob a qual a ferrita de zinco se organiza, exhibe um empilhamento de camadas de átomos de oxigênio em um empacotamento cúbico de faces centradas. Pertencente ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, as células desses cristais são constituídas por 8 fórmulas químicas. A disposição dos ânions oxigênios nessas células cria uma configuração de 96 sítios intersticiais, com 32 sítios octaédricos e 64 sítios tetraédricos. Mesmo com ampla disponibilidade de sítios, a configuração estrutural desse tipo de espinélio permite que somente 8 dos 64 sítios tetraédricos e 16 dos 32 sítios octaédricos sejam ocupados por cátions. A fórmula química representante desse tipo de estrutura é dada por $(Me_2^{2+}O_2^{2-})_{1/2} (Fe_2^{3+}O_3^{2-})_1$ ou

simplesmente MeFe_2O_4 , onde Me indica um metal de transição divalente, como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . O nome dessa classe de ferritas se deve ao mineral aluminato de magnésio (MgAl_2O_4), conhecido também por espinélio. Essa estrutura foi determinada em 1915 por Bragg e Nishikawa em trabalhos distintos, nomeando a família de compostos isomorfos de mesmo tipo. (VALENZUELA, 2012).

A Figura 1 traz uma representação esquemática da estrutura de ferritas do tipo espinélio com destaque para os sítios tetraédricos e octaédricos.

Figura 1 – Representação da organização estrutural de uma ferrita do tipo espinélio. Destacado em amarelo estão os sítios tetraédricos e em azul os sítios octaédricos. As esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio.



Fonte:(DE GRAEF; MCHENRY, 2012)

A distribuição dos cátions segundo os sítios na estrutura das ferritas do tipo espinel é uma questão interessante e que está ligada a muitos fatores. Nesses materiais os parâmetros que determinam a preferência são afetados pelo tipo de cátions presentes e pelas interações decorrentes dessas combinações. Em princípio, o tamanho do sitio disponível é um dos fatores que define o tipo de cátion que irá ocupá-lo. Cátions com raios iônicos menores preferencialmente ocupam sítios com menor volume (tetraédricos) e cátions com raios iônicos maiores ocupam sítios de maior volume (octaédricos). Contudo, conforme a energia eletrostática, esse comportamento pode ser alterado. Cátions com carga elétrica maior devem estar coordenados por um maior número de ânions, em sítios octaédricos, e cátions com menor valência devem ser mais estáveis em sítios tetraédricos, em conformidade com os efeitos das

ligações covalentes. A estabilidade dos cátions nesses arranjos também resulta da distribuição do campo elétrico estabelecida pelos ânions em coordenação, onde a geometria e o arranjo dos orbitais d nos cátions dependendo da repulsão eletrostática estabelecida na interação com os ânions, mediante a energia de estabilização de campo cristalino. A combinação desses fatores define o tipo de sitio que será ocupado pelos cátions. O resultado desse processo configura diferentes modos de ocupação, fazendo com que cada tipo de cristal sob essa estrutura assuma características próprias (GOLDMAN, 2005).

A forma como a síntese das ferritas é realizada afeta esses fatores, e mesmo para cristais obtidos sob o mesmo método de síntese, diferentes condições energéticas modificam essa distribuição dos cátions. Dado essas características, a maneira como os sítios intersticiais podem ser ocupados possibilita a classificação desses materiais em três configurações cristalográficas distintas: normal, invertida e mista. Essa subdivisão é melhor compreendida a partir da fórmula cristalográfica representativa dessa distribuição na estrutura, equação (2).



O termo δ é chamado de parâmetro de inversão e por meio dele a configuração cristalográfica do espinélio é definida. Os elementos entre parênteses na equação representam cátions em sítios tetraédricos e os que estão entre colchetes indicam cátions em sítios octaédricos. Quando o parâmetro de inversão δ é igual a 1, os sítios tetraédricos disponíveis são ocupados exclusivamente por cátions metálicos divalentes, ficando todos os cátions de ferro em sítios octaédricos, esta configuração cristalográfica caracteriza uma ferrita espinel do tipo normal. No caso em que o parâmetro de inversão δ é igual a 0, os sítios tetraédricos são ocupados todos por cátions de ferro e os sítios octaédricos são compartilhados igualmente entre os cátions do metal divalente e a metade restante dos cátions de ferro, caracterizando uma ferrita espinel invertida. A configuração normal e invertida no espinélio representam apenas as condições extremistas dentro das possibilidades de organização dos cátions nessa estrutura, que apresenta uma terceira possibilidade de classificação, relacionada ao parâmetro de inversão com valores intermediário entre 0 e 1. As ferritas com esse tipo de ordenamento são chamadas de parcialmente invertidas ou mistas, caracterizadas pela presença de ambos os cátions, em maior ou menor grau, em ambos os sítios.

A distribuição e classificação dos cátions na estrutura de ferritas do tipo espinélio, segundo os sítios tetraédricos e octaédricos, é, assim, um reflexo da estabilidade dos cátions em cada sitio considerada a partir do tipo de cátions que estão envolvidos. Essa característica é

bastante notável nesse grupo, pois possibilita que um mesmo tipo de material apresente propriedades ajustáveis conforme essa distribuição, além de tornar as ferritas do tipo espinel aptas a constituírem soluções sólidas.

A composição química de uma dada ferrita pode ser modificada pela incorporação de pelo menos um terceiro tipo de cátion, sem que a sua estrutura cristalina seja alterada. As soluções sólidas constituídas dessa maneira apresentam propriedades magnéticas e elétricas ajustáveis, e igualmente diferentes das que o material teria sem a introdução desses íons metálicos. A distribuição de cátions nessa condição leva em conta a influência das espécies a mais de cátions, considerando a quantidade, dimensão e preferências destes cátions no tipo de síntese escolhida e sob as condições em que ela é desenvolvida (QIN et al., 2017). As múltiplas possibilidades que esse conjunto de características oferece na obtenção e melhora da performance desses materiais em diferentes aplicações, é o elemento que fundamenta o grande interesse no desenvolvimento de pesquisa envolvendo ferritas do tipo espinélio.

3.1.1 Métodos de sínteses de ferritas do tipo espinélio

O estudo da síntese de materiais nanométricos buscando diferentes propriedades e aplicações tem dimensionado a importância dada aos avanços obtidos no setor nanotecnológico. Os avanços nessa área residem na necessidade de desenvolvimento de dispositivos tão pequenos quanto possível, considerando as vantagens associadas as propriedades exibidas nessa escala. O comportamento dos materiais nesse regime está intimamente associado a definição estrutural e morfológica individual, além do comportamento global das nanopartículas; características que são definidas pelas condições de síntese desenvolvidas no método aplicado. Existem muitos exemplos de métodos de síntese que vêm sendo utilizados na preparação de ferritas do tipo espinélio, sendo alguns destes destacados a seguir:

3.1.1.1 Método de síntese sol-gel

O método sol-gel é descrito como processo baseado na transição de um sistema coloidal para um sistema em gelificação devido a reações de poli condensação de um precursor molecular em fase líquida. A fase sol é uma suspensão estável de íons metálicos ou alcóxidos metálicos em um solvente. A fase gel é representada pela criação de uma rede tridimensional contínua que imobiliza a fase líquida em seus interstícios, formada devido a união dos íons ou partículas em uma estrutura rígida, ou devido ao estabelecimento de cadeias poliméricas,

quando o solvente que constitui o gel começa a evaporar (GUPTA et al., 2017). Este é um processo simples de baixo custo que resulta em pós muito finos e homogêneos.

BEN ALI et al. (2016) estudaram a introdução de íons Zn^{2+} na estrutura da ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) utilizando o método de síntese sol-gel. A estrutura cristalina do material obtida permaneceu inalterada, no entanto o tamanho médio de cristalito variou de 11 nm a 28 nm. Mudanças nos parâmetros de rede também foram observadas e estão relacionadas a alterações no grau de inversão do material devido a redistribuição dos íons de Fe^{3+} nos sítios, provocada pela introdução dos íons de Zn^{2+} na rede. Os valores de coercitividade das amostras apresentaram uma redução de 2000 Oe para 170 Oe conforme a adição de íons de Zn^{2+} , com aumento do valor de magnetização de saturação. Possíveis aplicações como a preparação de ferrofluidos para conversão de energia utilizando convecção induzida magneticamente para dissipação térmica foram apontadas.

JALAI AH e VIJAYA BABU (2017) sintetizaram ferritas de manganês-zinco ($Mn_{0,85}Zn_{0,15}Ni_xFe_2O_4$) analisando o efeito da dopagem de íons de Ni^{2+} utilizando o método sol-gel. Os resultados mostram a formação de uma única estrutura do tipo espinélio, as análises de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica identificaram a presença de estruturas magnéticas não colineares. A condutividade das ferritas dopadas apresentaram valores mais altos comparados as amostras puras, as constantes dielétricas e as perdas dielétricas tangente reduziram com o aumento do conteúdo de íons de Ni^{2+} . Os autores concluíram que o material obtido possui características requeridas para aplicações em altas frequências.

3.1.1.2 Método de síntese por microemulsão

O uso de micelas aplicadas em metodologias de síntese de modo normal ou reverso compõem a rota de síntese por microemulsão. O tamanho das partículas obtidas por esse método é definido pelo diâmetro das micelas estabelecidas no meio, formada mediante a presença de três componentes essenciais: uma solução polar, uma solução não polar e um composto surfactante. O tamanho das micelas é controlado pela razão entre os componentes da microemulsão. Os materiais obtidos por essa rota de síntese podem passar por tratamentos térmicos posteriores para melhora das características cristalinas e propriedades magnéticas. O método garante a obtenção de nanopartículas com boa dispersão, podendo ser usada para obtenção de materiais com morfologias específicas (SCANO et al., 2019).

LAOKUL et al. (2015) sintetizaram nanopartículas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) pelo método de microemulsão utilizando micelas reversas, obtendo nanopartículas com

tamanhos médios de cristalito variando de aproximadamente 4 nm a 22 nm com morfologias esféricas, apresentando comportamento ferrimagnético e potencialidades de aplicação em tratamento de águas residuais. HASHIM et al. (2015) obtiveram ferrita de manganês (MnFe_2O_4) aplicando o processo de micelas reversas. Diferentes concentrações de íons Mn^{3+} foram utilizadas para dopar a estrutura. O tamanho médio dos cristalitos obtidos apresentou um valor entorno de 11 ± 3 nm. As análises magnéticas demonstram que o processo de dopagem utilizando os íons Mn^{3+} melhora o comportamento magnético do material.

GANURE et al. (2018) estudaram a influência da dopagem do elemento terra rara lantânio (La^{3+}) sobre nanopartículas da ferrita do tipo espinélio $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2-y}\text{La}_y\text{O}_4$, sintetizada via método de síntese por microemulsão de micelas normais. As análises demonstraram a formação da fase de ferrita do tipo espinélio e a formação de uma fase de ferrita de lantânio (LaFeO_3) do tipo perovskita. A formação da segunda fase em questão é uma consequência do aumento na concentração de defeitos na rede da ferrita. A processo de dopagem proposto apresenta um limite para a substituição dos íons de Fe^{3+} pelos íons de La^{3+} , devido ao maior raio iônico do íon dopante. Os íons La^{3+} em excesso levam a formação da fase de LaFeO_3 . A variação no tamanho médio de cristalito calculado para a ferrita do tipo espinel fica em torno de 15 nm a 20 nm. O efeito da dopagem do material melhorou a distribuição de tamanhos, apresentando apenas leve aglomeração.

3.1.1.3 Método de síntese solvotermal

O método de síntese solvotérmal (ou hidrotérmal quando o solvente utilizado é a água) envolve um procedimento de síntese baseado na dissolução de sais dos elementos de interesse em proporção molar adequada, normalmente na forma de nitratos, sulfatos e cloretos, em um solvente sob constante agitação, com o pH do meio ajustado para um valor intermediário entre 7 e 12 conforme o sal utilizado. As condições aquosas variam quanto ao tipo de solvente usado, podendo estar presente desde um único solvente, uma mistura de solventes e até sistemas multicomponentes, além da inclusão de surfactantes (PACAKOVA et al., 2017). A solução obtida é aquecida em uma autoclave durante um certo intervalo de tempo, sob condições elevadas de pressão. Os materiais obtidos nesse processo são centrifugados ou filtrados e o soluto é lavado e seco.

YU et al. (2018) produziram nanoesferas cristalinas completamente ocas de ferrita de zinco com dispersão uniforme através do método solvotermal, utilizando etilenoglicol como solvente e subsequente calcinação. O material obtido foi aplicado como anodo em baterias de

íons de lítio, atribuindo-se o bom desempenho eletroquímico alcançado à boa cristalinidade, uniforme dispersão e área superficial adequada das nanopartículas sintetizadas. Os autores apontam que o material obtido pode ser considerado como uma promessa de comercialização futura alternativa para anodos de baterias de íons de lítio, e que o seu processo de preparação pode ser estendido a outros óxidos metálicos de transição. GUO et al. (2013) obtiveram nanopartículas e clusters coloidais nanocristalinos de ferrita de zinco utilizando o método de síntese solvotermal, controlada pelo ajuste dos solventes utilizados. As nanopartículas obtidas foram preparadas utilizando uma mistura de 1:1 de glicerol e água, e os clusters foram obtidos pela adição de etilenoglicol. O estudo apontou diferenças nas características magnéticas dos materiais, sendo as nanopartículas ferrimagnéticas enquanto os nanoclusters superparamagnéticos. Os mecanismos apontados indicam que a hidrólise dos íons metálicos é importante na formação dos diferentes conjuntos de nanopartículas, e a auto-organização do material sob a forma de nanofolhas de ferritas de zinco em conjuntos esféricos, com orientações preferenciais, é a razão da formação dos nanoclusters quando etilenoglicol é utilizado.

3.1.1.4 Método de coprecipitação

O método de síntese por coprecipitação para obtenção de ferritas é baseado na mistura de duas soluções aquosas de sais metálicos em proporção molar de 1:2, com adição de uma base para provocar a precipitação das fases de interesse, simultaneamente estando envolvidos processos de nucleação, crescimento e aglomeração. A reação pode ser parcialmente controlada para melhora das características do material, dependendo do modo como os parâmetros envolvidos na preparação das amostras são conduzidos, existindo uma apreciável quantidade de pesquisas voltadas a analisar a influência dessas condições (temperatura de precipitação, velocidade de agitação, tipo de base utilizada, velocidade de adição da base, uso de processos de calcinação, etc.). Contudo, o método tem algumas demandas em aberto relacionadas a polidispersividade e ao controle de morfologia, o que tem feito com que especial atenção venha sendo dada a questões envolvendo o controle do tamanho, morfologia, nível de dispersão de tamanhos e de partículas, propondo-se alterações no processo de síntese, normalmente pela introdução de reagentes que visam alterar as condições do meio reacional, direcionando essas características.

KHURSHID et al. (2019) produziram ferrita de zinco superparamagnética através de um processo de modificação do método de coprecipitação com a introdução de trietilenoglicol como mediador da reação, atuando tanto como estabilizador quanto agente de

redução no processo. A partir do estudo foram avaliados três tipos de amostras decorrentes dessa preparação: a primeira analisada como preparada, a segunda submetida a tratamento térmico adicional e a terceira que foi tratada termicamente e teve a sua superfície funcionalizada utilizando-se 3-trietoxisilil propilamina (3-TEPA) solubilizado em isopropanol. A comparação entre as três amostras revela que a morfologia e a microestrutura das nanopartículas funcionalizada apresenta um tamanho médio de cristalito menor com redução do nível de agregação. As amostras foram testadas na detecção de vapores de etanol para aplicação como sensor para gás, demonstrando-se a superioridade da amostra funcionalizada

AIT KERROUM et al. (2019) reportaram o desenvolvimento de um estudo para otimização da síntese de ferrita de zinco usando o método de coprecipitação, particularmente analisando a influência do pH, com variação de 9 a 12, sobre as características morfológicas, estruturais e magnéticas das nanopartículas. Os resultados demonstraram a formação de ferritas de zinco com estrutura parcialmente invertida, apresentando aumento no tamanho médio de cristalito de 19 nm para 33 nm e mudança de morfologia poliédrica para um formato tipo esférico, a medida que o pH foi elevado de 9 para 12. As amostras exibiram comportamentos superparamagnéticos em temperatura ambiente e a amostra preparada em pH 12 exibiu um menor grau de agregação, apresentando também uma melhor resposta de aquecimento em estudos de hipertermia.

FAJAROH et al. (2019) propuseram a modificação do método de síntese de coprecipitação pela adição de polietilenoglicol 6000 (PEG 6000), atuando como um agente complexante capaz de inibir ou reduzir a interação entre as nanopartículas de ferrita de zinco, prevenindo a aglomeração e obtendo partículas uniformes com maior área superficial. A proposta de modificação foi motivada visando a aplicação das nanopartículas para adsorção do corante verde de malaquita. Os resultados demonstram o aumento da área superficial de 42% a 60% aproximadamente, a depender da concentração de PEG 6000 adicionado. Os testes de adsorção relevaram que o material preparado com a maior concentração do complexante adsorveu 83,55% do adsorbato, com uma capacidade de adsorção de 16,71 mg/g. GHERCA et al. (2014) também propuseram modificações no método de síntese por coprecipitação, utilizando óleo de canola como um agente de encapsulamento e dispersante na síntese de ferritas. As nanopartículas resultantes apresentaram tamanhos de 6 nm a 12 nm com morfologia esférica e comportamentos magnéticos que variam de ferromagnético a paramagnético.

3.1.1.5 Demais metodologias de síntese

Outros métodos de síntese relacionados a obtenção de nanopartículas de ferritas incluem método de síntese por micro-ondas (PHURUANGRAT et al., 2016; SUNDARARAJAN et al., 2017), método de síntese por ultrassom (HARZALI et al., 2016; SLIMANI et al., 2019), método de síntese por combustão (SUDHEESH et al., 2017, 2018) e tratamentos mecânicos (AL-GHAMDI et al., 2017b, 2017a). Procedimentos menos convencionais incluem a síntese eletroquímica (GALINDO et al., 2012; ZHANG et al., 2017) e métodos de sínteses por crescimento de sementes (LASHERAS et al., 2016), tendo sido relato recentemente também um método unindo *stop-flow* litografia e coprecipitação (SUH et al., 2012).

3.1.2 Ferrita de zinco

A ferrita de zinco é um material cerâmico de importância tecnológica com aplicações em áreas como sensor para gases, fotocatalise e catálise, pigmentos, dispositivos eletrônicos e magnéticos, etc. Essa cerâmica configura como um cristal isométrico, opaco, pertencente à classe hexaocáedrica, tipicamente exibindo hábito cristalino octaédrico, com coloração preta, exceto em seções muito finas, nos quais exibe cor marrom e branco-acinzentado em luz refletida (EBERT, 2017).

Na ferrita de zinco os íons Zn^{2+} preferencialmente ocupam os sítios tetraédricos e os íons de Fe^{3+} estão distribuídos nos sítios octaédricos, configurando uma organização cristalográfica segundo a estrutura cristalina do espinélio normal, com fórmula $(Zn_{2}^{2+}O_{2}^{2-})_{1/2}(Fe_{2}^{3+}O_{3}^{2-})_{1}$. A formação de estruturas parcialmente invertidas também é observada, possuindo forte dependência do método de síntese aplicado na obtenção da cerâmica. Métodos de síntese nos quais tratamentos a altas temperaturas são desenvolvidos aparentemente favorecem a formação do espinélio normal, enquanto que situações com condições mais brandas induzem uma ocupação com graus de inversão. Além da condição de temperatura, a mistura utilizada no meio reacional e outros parâmetros envolvidos no processo também apresentam forte influência sobre essa característica (BRÆSTRUP; HAUBACK; HANSEN, 2008).

GRANONE et al. (2018) estudando o efeito do grau de inversão sobre as propriedades ópticas da ferrita de zinco, analisaram um conjunto de amostras preparadas pelo

método de síntese de reação por estado sólido, sob diferentes condições de temperatura e resfriamento, e encontraram graus de inversão que variaram de 0,07 a 0,20. HARRIS e ŠEPELÁK (2018), revisando a obtenção de nanopartículas de ferrita de zinco por processamento mecanoquímico, discutiram a evolução dos mecanismos na obtenção dessas estruturas demonstrando o impacto desses processos na inversão dos cátions e nas propriedades do material. KURIAN e MATHEW (2018) sintetizaram nanopartículas de ferrita de zinco preparadas pelas técnicas de hidrotérmal e solvotérmal, sob as mesmas condições de temperatura e tempo em autoclave, utilizando dois tipos de surfactante no processo. No estudo foram obtidos cristais com alto grau de inversão e tamanhos médios de cristalito muito diferentes. AKHTAR et al. (2009) investigaram a distribuição de cátions em ferritas de zinco nanocristalinas utilizando o método de síntese sol-gel, em meio ácido e básico com diferentes temperaturas, concluindo que sob condições brandas de aquecimento o meio precursor direciona o grau de inversão.

A Ferrita de Zinco é encarada como um material promissor para utilização na área de sensores, com interesse no seu uso como sensor de compostos orgânicos como etanol e acetona. QU et al. (2018) reportaram a síntese de ferrita de zinco para estudos como material sensor para gás em que acetona estivesse presente, destacando que a grande área superficial, alta sensibilidade e a reduzida agregação do material sensor obtido contribuíram para alta performance na detecção. LIU et al. (2017) exploraram a relação entre estrutura e atividade de sensores a base de ferrita de zinco, e observaram que formas semelhantes a microesferas facetadas de ferrita de zinco apresentaram ganhos na sensibilidade, rapidez de resposta e recuperação e seletividade na detecção de etanol, com boa temperatura de trabalho. Além desses usos, há outros trabalhos que têm apontado respostas de alta performance para a ferrita, como o seu uso na detecção de formaldeído utilizando nanobastões de ferrita de zinco (RAHMAN et al., 2012) e na detecção de Sulfeto de hidrogênio (H_2S) através de nanofolhas de ferrita de zinco (GAO et al., 2017)

A capacidade da ferrita de zinco aplicada em fotocatalise tem sido estudada também em muitas pesquisas. As principais razões do interesse nesse material estão relacionadas a sua atividade na faixa do visível, com band gap entorno de 1,9 eV, e devido a sua estrutura eletrônica. As propriedades magnéticas dessa cerâmica também garantem uma eficiente separação e reciclagem em aplicações, que somada a capacidade de controle da sua morfologia permite a obtenção de estruturas com sítios de alta reatividade e o ajuste de propriedades físicas e químicas de interesse.

WU et al. (2018) investigaram detalhadamente a formação, morfologia e propriedades fotocatalíticas de uma ferrita de zinco hierarquicamente estruturada com poros micro-nanométricos. A atividade fotocatalítica do material hierarquicamente estruturado foi avaliada na degradação do corante azul de metileno exibindo excelente desempenho fotocatalítico para a região visível do espectro, e boa capacidade de recuperação e reutilização, indicando sua potencial aplicação no tratamento de águas residuais. MADHUKARA NAIK et al. (2019) estudaram a obtenção de nanopartículas de ferrita de zinco através de síntese verde, utilizando suco de *Limonia acidíssima*, e avaliaram a sua atividade em fotocatalise na degradação dos corantes azul de Evans e azul de metileno, obtendo rendimentos acima de 89% e 99%, respectivamente. Procedimento similar foi desenvolvido por PATIL et al. (2018) ao produzirem nanopartículas de ferrita de zinco utilizando extrato de cana de açúcar. Os autores avaliaram igualmente a atividade fotocatalítica do material na degradação de uma mistura dos corantes azul de metileno, rosa de bengala, azul de Evans e índigo-carmim obtendo excelente atividade fotocatalítica, sugerindo-se o potencial uso no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

A atividade catalítica da ferrita de zinco também tem sido explorada em processos de oxidação e decomposição de orgânicos. KOMBALIAH et al. (2017) estudaram a ação catalítica de nanopartículas de ferrita de zinco na oxidação de glicerol para obtenção de ácido fórmico. O material testado foi produzido por um método de síntese verde fazendo uso do extrato da planta *Opuntia dilenii* como um reagente natural. Os resultados dos experimentos apontaram bom desempenho no processo catalítico e alta seletividade para obtenção de ácido fórmico segundo as condições de tempo, temperatura e quantidade de catalisador utilizado. KOLEVA et al. (2013) investigaram o uso de nanopartículas de ferrita de zinco preparadas pelo método de coprecipitação em experimentos de decomposição catalítica de metanol. Os autores concluíram que todos os materiais testados com diferentes tamanhos de cristalitos tiveram sua reação de decomposição iniciada em temperatura acima de 227 °C, com a conversão atingindo valores entre 90-95% acima de 327 °C. O principal produto obtido foi o monóxido de carbono (CO) com seletividade de 50-70%, e também metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) como coprodutos.

Os óxidos de estrutura espinélio são de grande interesse na indústria de pigmentação, por apresentarem boa capacidade de coloração, baixo preço, inércia química e térmica, altos pontos de fusão e grande resistência a ácidos e álcalis. LIU et al. (2015) exploraram o uso da ferrita de zinco como um pigmento inorgânico refletivo para o infravermelho próximo, em sua forma pura e dopada com magnésio. No estudo os autores

atribuem a cor da ferrita de zinco e a mudança de cor, com a introdução do magnésio dopante, ao band gap dos materiais produzidos. Os materiais testados exibiram uma alta refletância da luz solar (acima de 51%) e a performance térmica dos revestimentos apresentou uma redução de pelo menos 6 °C no fluxo de transferência de calor para o interior dos ambientes analisados, comparado aos pigmentos convencionais. O estudo sugere que a ferrita de zinco é um excelente candidato para uso como pigmento de resfriamento.

As ferritas apresentam propriedades anticorrosivas que igualmente tem sido explorada no campo de pigmentação. O uso de pigmentos de ferrita em revestimentos de aços laminados e até mesmo em superfícies corroídas tem sido relatado. A ação protetiva contra o intemperismo químico e ambiental é pautada na criação de um ambiente alcalino na interface de revestimento desses materiais. MAHVIDI et al. (2017) estudaram a ação inibidora da corrosão em pigmentos de ferrita de zinco com diferentes tamanhos de partículas revestindo amostras de aço inoxidável. Os autores obtiveram informações sobre diversas propriedades do sistema como taxas de corrosão e morfologia que demonstraram a superioridade das nanopartículas de ferrita de zinco como um pigmento anticorrosivo. AHMED et al. (2015) desenvolveram um novo tipo de pigmento *core-shell* baseado na precipitação de uma fina camada de ferritas, entre elas ferrita de zinco, sobre kaolin natural. Foram encontrados resultados que demonstram ação protetiva contra corrosão em substratos metálicos comparáveis a proteção obtida por revestimentos que usam pigmentos somente a base de ferritas, apresentando a vantagem de ser mais barato dada a constituição do seu núcleo.

Na eletrônica as ferritas chamam a atenção pelas características eletromagnéticas e possibilidade de flexibilização no ajuste de suas propriedades. RAUT et al. (2018) exploraram o uso de ferritas de zinco na preparação de eletrodos híbridos de nanotubos de carbono com esta cerâmica (ZFO-CNT), revelando que o dispositivo simétrico de estado sólido baseado na ZFO-CNT, fabricado com gel eletrolítico PVA-LiCl, apresenta ótimos valores de capacitância específica de 92,20 Fg⁻¹, com energia específica de 12,80 WhKg⁻¹ e densidade de energia de 377,86 Wkg⁻¹ em meio a uma densidade de corrente de 0,35 Ag⁻¹ com estabilidade de 70% em mais de 2000 ciclos de voltametria, considerando vantajosa a possibilidade de aplicação desses dispositivos em *smart* eletrônicos miniaturizados. (RAUT; SANKAPAL, 2016) relataram a primeira síntese de um filme fino de ferrita de zinco obtido por um processo simples e de baixo custo empregando sucessivas camadas iônicas de adsorção e o método de reação (SILAR). O filme preparado exibiu uma capacitância máxima específica de 471 Fg⁻¹ a uma taxa de varredura de 5mVs⁻¹, com 53,22 WhKg⁻¹ de densidade de energia e densidade de potência de 1,87 kWkg⁻¹ em meio a uma densidade de corrente de 2,72 Ag⁻¹, em solução eletrolítica de 1 M de

hidróxido de sódio (NaOH). Os autores construíram ainda um dispositivo supercapacitor ZnFe₂O₄-SSS usando um gel eletrolítico PVA-LiClO₄ exibindo excelente performance eletrolítica, boa densidade de energia, potência e longos ciclos de vida.

As aplicações da ferrita de zinco baseadas em suas propriedades magnéticas englobam áreas como campos de alta frequência, ferrofluidos, catálise, armazenamento de dados, ciências biomédicas, etc. A ferrita de zinco apresenta propriedade antiferromagnética abaixo da sua temperatura de Néel, em torno de 10,5 K, apresentando acima desse valor de temperatura um comportamento ferrimagnético. A origem do magnetismo em ferritas se deve à presença de elétrons 3d desemparelhados e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e tetraédricos.

O uso de ferritas no campo de altas frequências é baseado no fato destes materiais serem óxidos eletricamente isolantes que permitem a penetração total de campos eletromagnéticos, possuindo aplicações em áreas como telecomunicações e sistemas de radar, onde são requeridas larguras de banda acima de 100 GHz (VALENZUELA, 2012). SUN et al. (2019) estudaram a absorção de micro-ondas e propriedades eletromagnéticas de compósitos LiFeO₃/ZnFe₂O₄. A perda mínima por reflexão registrada foi de -10,4 dB obtida em 17,7 GHz para um compósito com espessura de 16,7 mm. Os autores destacam que o compósito produzido apresenta características que o tornam candidato a aplicações práticas em compatibilidade eletromagnética. YANG et al. (2015) produziram compósitos nano-híbrido de ZnFe₂O₄ e óxido de grafeno reduzido (RGO), a perda por reflexão mínima registrada foi de -29,3 dB em 16,7 GHz e a largura de banda de absorção efetiva foi de 2,6 GHz com uma espessura mínima de 1,6 mm. As propriedades de absorção de micro-ondas dos nano-híbridos são melhores do que as reportadas para os RGO, destacando o material como uma promessa para minimização dos efeitos prejudiciais das interferências eletromagnéticas em bandas de alta frequência.

A aplicação de ferritas em biomedicina envolvem o uso tanto interno aos organismos *in vivo* quanto o uso externo *in vitro*, distribuídas em processos terapêuticos e de diagnósticos. O uso de ferritas de zinco em aplicações biomédicas está relacionado com a baixa toxicidade dos íons de Zn²⁺. A possibilidade de uso de ferritas de zinco como agente de contraste biocompatível para aplicação em ressonância magnética tem sido explorado, considerando que as doses diárias de ferro e zinco são muito mais altas comparadas a outros materiais biocompatíveis. HOQUE et al. (2016) sintetizaram nanopartículas de ferrita de zinco utilizando PEG e quitosana como agentes de encapsulamento, sendo as partículas revestidas com quitosana foram novamente encapsuladas com lipossomos. A possibilidade de aplicação em procedimentos de hipertermia também foi explorada na pesquisa. Os autores observaram

que a amostra encapsulada com quitosana alcançou a melhor resposta de eficiência para geração de contraste, estudando esse composto na obtenção de imagens de ressonância. O grau de escurecimento obtido com esse material indica a adequação para uso como agente de contraste T_2 . O estudo de hipertermia demonstrou que as soluções contendo as nanopartículas encapsuladas conseguem atingir o valor de temperatura de 41 °C tornando-as apto a serem utilizadas em aplicações sensíveis a mudança de temperatura.

RALAND e BORAH (2017) sintetizaram nanopartículas de ferrita de zinco dopadas com manganês pelo método de coprecipitação utilizando Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como surfactante para inibir a aglomeração das nanopartículas, discutindo a influência desses dois parâmetros no ajustes das propriedades da ferrita para aplicação em processos de hipertermia. A alteração no tamanho médio dos cristalitos variou entre 18 nm e 22 nm, e o encapsulamento do material por ação do CTAB foi confirmado em medidas de espectroscopia Raman. A análise do comportamento magnético evidencia que todas as amostras apresentam superparamagnetismo e que a magnetização de saturação aumenta com a adição de manganês. A eficiência do processo de aquecimento das nanopartículas, por aplicação de campo magnético, mostrou que as ferritas com maior quantidade de dopantes apresentaram ótimas razões entre a taxa de absorção específica (SAR) e a perda de potência intrínseca (ILP), chegando a atingir a temperatura de 43 °C. Os autores concluíram que a possibilidade de ajuste das propriedades magnéticas da ferrita de zinco confere a esse espinélio potencial aplicação na área de hipertermia.

3.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) representa umas das principais técnicas para o estudo de estruturas cristalinas, com ampla aplicação na caracterização de materiais policristalinos. A técnica une a conveniência do baixo custo e o seu caráter não destrutivo com a capacidade de determinação de fases cristalinas, cálculo do tamanho de cristalito, nível de microdeformação da estrutura dos materiais, etc. Historicamente, a descoberta da DRX é atribuída ao físico alemão Wilhelm C. Röntgen, que em meio a experimentos envolvendo tubos de raios catódicos percebeu que, de alguma forma, a operação desse equipamento provocou a revelação de uma chapa fotográfica presente em seu laboratório. Röntgen assumiu a possibilidade de o tubo de raios catódicos estar emitindo algum tipo de radiação capaz de provocar esse efeito, denominando-a como raios X, por ser desconhecida na época. Voltando-se para a observação desses raios X, Röntgen realizou uma série de experiências com objetos opacos e organismos

vivos. A investigação desenvolvida por ele teve impactos no campo da medicina, com aplicabilidade na obtenção de imagens de radiografia, sendo agraciado com o prêmio Nobel de física em 1901 pelo seu trabalho.

A aplicabilidade dessa descoberta no estudo de materiais foi proposta pelo pesquisador von Laue, demonstrando que essa forma de radiação é capaz de interferir construtivamente com a matéria. Os experimentos conduzidos por Laue foram realizados com base na pesquisa desenvolvida por Röntgen e na tese proposta por P. P. Ewald, que considerava as estruturas cristalinas como osciladores harmônicos tridimensionais equiespaçados. O ponto em comum entre esses estudos residia na grandeza do comprimento de onda da radiação de raios X e na distância entre as unidades de matéria que se repetem em estruturas cristalinas, ambas na ordem de 10^{-8} cm. A demonstração matemática desse fenômeno foi realizada por W. H. Bragg (pai) e W. L. Bragg (filho), considerando os estudos desenvolvidos por Laue (BRAGG; BRAGG, 1913).

3.2.1 Princípios da DRX

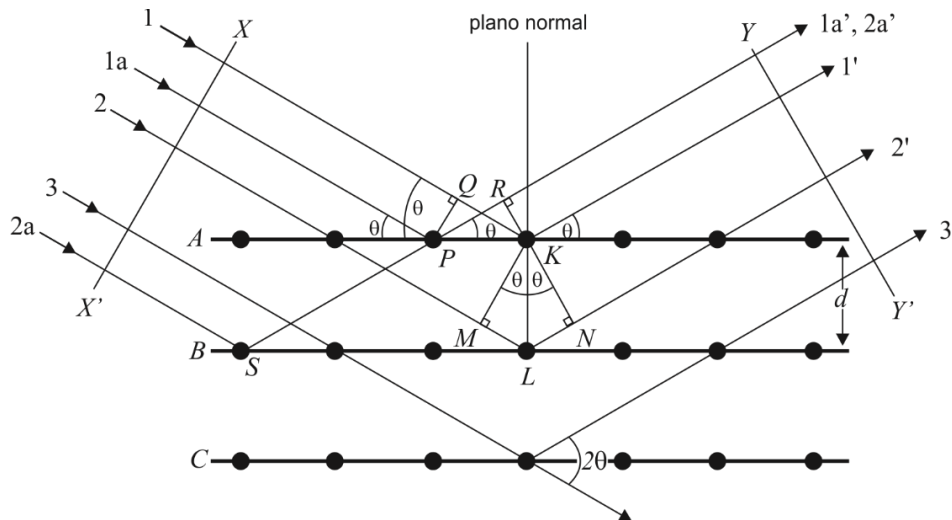
As informações obtidas no estudo de materiais utilizando a técnica de DRX são possíveis por causa da união de dois fenômenos: o primeiro relacionado ao espalhamento do feixe de raios X incidente por cada um dos átomos que compõem o material analisado, e o segundo ligado a interferência das ondas espalhadas pelos diferentes elementos que formam os planos atômicos. A combinação desses fatores permite a determinação de informações cristalográficas sobre a estrutura dos cristais. Na prática, essas informações estão contidas no padrão de difração que são constituídos por um conjunto de picos de difração; com cada pico apresentando intensidade, largura e posição. Fundamentalmente, a ocorrência ou não do fenômeno de difração é determinado pela lei de Bragg, umas das equações primordiais nos estudos de DRX (BRAGG, 1949).

A lei de Bragg, equação (3), relaciona o ângulo de difração 2θ , medido entre o feixe difratado e o feixe incidente, com o comprimento de onda λ dos raios X e a distância interplanar d do conjunto de planos que estão participando da difração (AZÁROFF; BUERGER, 1958). O n define a ordem de reflexão (1ª ordem, 2ª ordem, ...).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3)$$

A relação estabelecida pela lei de Bragg determina se a interferência entre as ondas eletromagnéticas espalhadas pela estrutura produzirá um pico de difração sob as condições de medida. O comportamento observado depende da diferença de caminho percorrido por essas ondas para gerar uma interferência construtivamente, ilustrada na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática de um processo de difração de raios X por diferentes planos cristalinos.



Fonte: Adaptado de CULLITY e STOCK (2001)

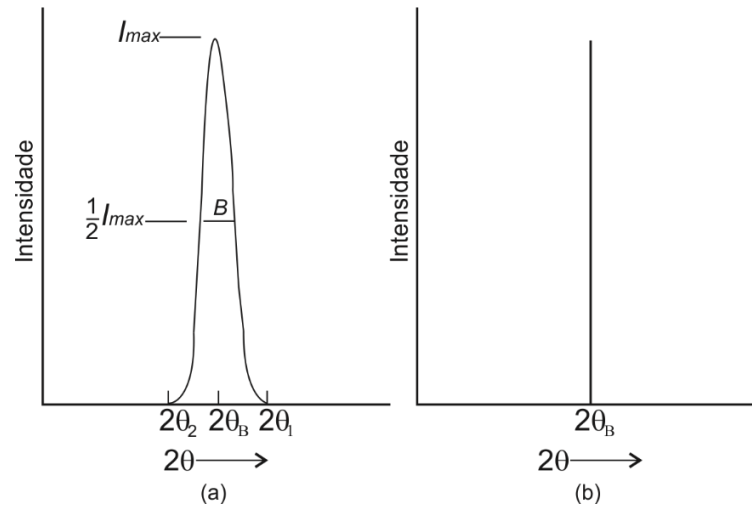
Nessa representação a seção transversal de um cristal, onde os átomos estão arranjados em planos paralelos e com uma distância interplanar d , interagem com um feixe de raios X monocromático de comprimento de onda λ em um ângulo θ com os planos, satisfazendo a condição de difração. A diferença de caminho percorrido pelos feixes 1 e 2 é igual à soma dos segmentos ML e LN, que podem ser individualmente expressados em termos da distância entre os planos de átomos multiplicada pelo seno do ângulo θ , obtido a partir do triângulo retângulo formado ($ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta$). Quando a frente de onda dos feixes 1 e 2 estão em fase, a diferença entre os caminhos percorridos é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, resultando em uma interferência construtiva. A quantidade n presente na equação (3) é denominado ordem de reflexão e assume sempre valores inteiros, estando ligado a diferença de caminhos percorridos pelos feixes (CULLITY; STOCK, 2001).

O ângulo sob o qual a interferência construtiva assume o máximo valor é chamado de ângulo de Bragg (θ_B). Para condições fora desse ângulo as ondas espalhadas encontram-se defasadas, havendo situações em que essa condição chega a assumir um valor de $\lambda/2$ levando a uma interferência destrutiva. Contudo, para as situações entre esses dois extremos, com a diferença de caminho percorrido assumindo um valor intermediária, o fenômeno de interferência passa a ter um caráter parcialmente construtivo. A lei de Bragg pode ser ajustada

para se analisar o que acontece com a intensidade do feixe difratado nesses casos. Um ponto interessante dentro desse conjunto refere-se a largura do pico de difração quando se chega a metade do valor da intensidade máxima. Fisicamente essa largura a meia altura (do inglês: *Full Width at Half Maximum – FWHM*) está ligada a espessura dos cristais. A equação matemática que relaciona essas duas características é chamada de equação de Scherrer, podendo ser obtida usando a equação de Bragg e aproximações para essa condição (BRAGG, 1949).

Para todos os picos de difração existe um intervalo angular entorno do ângulo de Bragg em que a interferência das ondas espalhadas deixa de ser destrutiva, conforme a Figura 3.

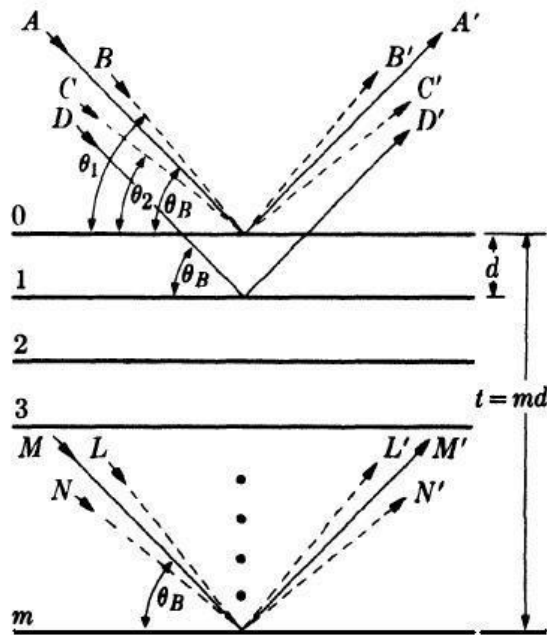
Figura 3 – Pico de difração destacando-se as intensidades máxima obtida para o ângulo de Bragg e a largura a meia altura.



Fonte: Adaptada de CULLITY e STOCK (2001)

Nesse intervalo a *FWHM*, representado na imagem pela letra B, pode ser aproximadamente escrita como uma função dos ângulos envolvidos, onde $B = \frac{2\theta_1 - 2\theta_2}{2} = \theta_1 - \theta_2$. Os ângulos θ_1 e θ_2 podem ser escritos como uma variação entorno do ângulo de Bragg de modo que $\theta_1 = \theta_B + \delta$ e $\theta_2 = \theta_B - \delta$, ao considerar-se δ como uma variação muito pequena, a aproximação $\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B$ passa a ser válida. Desse modo pode-se avaliar o efeito dessa pequena variação sobre a diferença de caminho percorrido pelos feixes e como a lei de Bragg pode ser usada para se encontrar a espessura desses cristais. Na Figura 4 a situação que leva a formação de um pico de difração é ilustrada, Os feixes A e M estão sob a condição do ângulo de Bragg, os feixes B e L fazem um ângulo θ_1 com o plano cristalino e os feixes C e N fazem um ângulo θ_2 . Os feixes difratados A' e M' estão em fase, enquanto que o L' no m-ésimo plano está defasado $(m+1)\lambda$ do feixe B', a mesa situação acontece para o N' defasado $(m-1)\lambda$ em relação ao feixe C'.

Figura 4 – Planos cristalinos paralelos incididos por feixes de raios X com pequena variação angular entorno do ângulo de Bragg.



Fonte: (CULLITY; STOCK, 2001)

Para essa condição, a lei de Bragg sob os ângulos θ_1 e θ_2 é escrita como:

$$2t \operatorname{sen} \theta_1 = (m + 1)\lambda, \quad (4)$$

$$2t \operatorname{sen} \theta_2 = (m - 1)\lambda \quad (5)$$

Nesse arranjo t representa espessura do cristal. Ao fazermos a diferença entre essas duas equações tem-se:

$$2t(\operatorname{sen} \theta_1 - \operatorname{sen} \theta_2) = (m + 1 - m + 1)\lambda \quad (6)$$

Ao aplicarmos a identidade $\operatorname{sen} x - \operatorname{sen} y = 2 \operatorname{sen} \frac{x-y}{2} \cos \frac{x+y}{2}$ e considerarmos que $\frac{x-y}{2}$ é muito pequeno, o que implica que $\operatorname{sen} \frac{x-y}{2} \approx \frac{x-y}{2}$ tem-se:

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \approx \lambda, \quad (7)$$

Lembrando que $\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta_B$ e que $\theta_1 - \theta_2 = B$ tem-se:

$$t \approx \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (8)$$

A equação (8) pode ser reescrita como:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (9)$$

onde, K é um fator que depende da forma dos cristais e da reflexão (LANGFORD; WILSON; IUCR, 1978).

A equação de Scherrer é limitada a cristais com tamanhos inferiores a ordem de micrômetros, válida apenas dentro da teoria cinemática da difração de raios X (MIRANDA, 2017; MUNIZ, 2017; BATISTA, 2018). Na equação (8) o B representa o valor de *FWHM* corrigido. Essa correção é necessária ao considerar-se que o equipamento de difração de raios X contribui adicionalmente na largura dos picos difratados, o que torna indispensável a subtração dessa largura, chamada de largura instrumental (CULLITY, 1978). Para correção desse efeito utiliza-se uma amostra padrão instrumental de Hexaborreto de Lantânio (LaB₆), comercializada pela agência governamental NIST (*National Institute of Standard Technology*) do Departamento de comércio dos Estados Unidos, o qual apresenta cristais homogêneos, com tamanho de cristalito na ordem de micrometros e baixo nível de microdeformação. O valor de *FWHM* dos picos de difração por contribuição do tamanho de cristalito é muito estreita, com a *FWHM* composta basicamente pelo alargamento provocado devido ao equipamento, sem que haja contribuição no alargamento por microdeformação.

A equação de Scherrer representa apenas um dos modelos para cálculo do tamanho de cristalito. Outra forma de realizar esse procedimento faz uso do modelo de tratamento desenvolvido pelos pesquisadores Williamson e Hall, que diferentemente do tratamento dado por Scherrer, consideraram que a largura dos picos de difração tem componentes associadas não só com o tamanho dos cristais, mas também sofre influência da microdeformação da rede (WILLIAMSON; HALL, 1953). No trabalho desenvolvido, esses pesquisadores assumiram que o perfil dos picos de difração poderia ser definido a partir de duas funções de distribuição lorentzianas, de modo que a *FWHM* total seria dada por:

$$B = B_D + B_\epsilon, \quad (10)$$

onde B_D seria a largura relacionada ao tamanho (D) e B_ϵ a largura ligada a microdeformação (ϵ). A largura associada ao tamanho dos cristais é obtida pela equação de Scherrer e a largura relacionada a microdeformação pode ser obtida ao considerarmos a definição de microdeformação $2\epsilon = \frac{\delta d}{d}$ e a diferenciação da lei de Bragg, chegando-se a $B_\epsilon = 4\epsilon \tan\theta$.

A substituição dessas expressões na equação (10) resulta na seguinte equação:

$$\frac{B \cos\theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin\theta \quad (11)$$

A equação resultante desse tratamento representa a equação de uma reta. Ao plotar-se o gráfico a partir das informações extraídos experimentalmente, conhecido como gráfico de Williamson-Hall, é possível obter-se tanto o tamanho médio de cristalino, considerando o coeficiente linear da reta formada pelos pontos experimentais, quanto o valor da microdeformação, associada com o coeficiente angular. Nesta abordagem, quanto mais alto o fator de correlação entre os pontos experimentais e a reta calculada, mais homogênea é considerada a amostra (BATISTA, 2018).

3.2.2 Método Rietveld para refinamento de estrutura

O método de Rietveld é uma técnica de refinamento de estruturas desenvolvida pelo cristalógrafo holandês Hugo Rietveld com aplicabilidade em difração de raios X e difração de nêutrons. O método consiste em obter o melhor ajuste para um padrão de difração calculado, comparativamente ao difratograma experimental, ao considerar parâmetros estruturais e instrumentais. Estruturalmente as coordenadas atômicas (x,y,z) na célula unitária, vibrações térmicas, densidade ocupacional das posições atômicas e os parâmetros de rede de uma amostra cristalina são características refináveis. Instrumentalmente as informações sobre a largura, assimetria e forma dos picos de difração; parâmetros globais envolvendo o comprimento de onda e o zero da escala 2θ ; o fator de escala de cada amostra para ajuste da intensidade das reflexões e a orientação preferencial dos cristalitos na amostra são refináveis. O método utiliza dados prévios da estrutura a ser analisada para o ajuste (RIETVELD, 1967, 1969).

O método de Rietveld foi desenvolvido inicialmente para o refinamento de estruturas usando-se medidas obtidas da difração de nêutrons, posteriormente sendo adaptada por Young e colaboradores para refinar estruturas onde as medidas são provenientes da difração

por raios X (YOUNG et al., 1977). Baseado no método numérico dos mínimos quadrados, o refinamento conduzido procura minimizar a função S , equação (12), que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão de difração do quadrado da diferença entre as intensidades observadas e calculadas.

$$S = \sum w(I_{obs} - I_{calc})^2, \quad (12)$$

onde I_{obs} representa a intensidade observada, I_{calc} a intensidade calculada e $w_i = \frac{1}{I_{obs}}$ refere-se ao desvio de cada ponto. As informações refináveis encontram-se presentes na equação (13) que descreve a intensidade calculada,

$$I_{calc} = S' \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} M_{hkl} A + I_{bkg}, \quad (13)$$

onde: S' é o fator de escala; L_{hkl} representa a função que contém os fatores de Lorentz e polarização; F_{hkl} é o fator de estrutura; $\phi(2\theta - 2\theta_{hkl})$ representa a função perfil da reflexão; P_{hkl} representa a função de orientação preferencial; M_{hkl} é a multiplicidade, A é o fator de correção da absorção e I_{bkg} representa a intensidade do background. O progresso do processo de refinamento é acompanhado por alguns fatores usados para avaliar a qualidade do ajuste. Esses indicadores são chamados de fatores residuais (R 's) dos mínimos quadrados (LARSON; DREELE, 2004). Na maioria dos casos o fator R_{wp} , equação (14), é utilizado por conter a função S_y .

$$R_{wp} = \frac{\sum w(I_{obs} - I_{calc})^2}{\sum w(I_{obs})^2} \quad (14)$$

Outro fator igualmente considerado é o χ^2 , equação (15), que também indica o quão próximo o padrão de difração calculado está do padrão de difração experimental.

$$\chi^2 = \frac{\sum w(I_{obs} - I_{calc})^2}{N - P} \quad (15)$$

onde N representa o número de observações em todos os histogramas e P o número de variáveis utilizadas. A qualidade dos refinamentos conduzidos baseou-se nesses dois critérios.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

Todos os reagentes químicos empregados na proposta de síntese foram de grau analítico, adquiridos da Sigma-Aldrich Inc. e utilizados sem modificações. Esses reagentes incluem cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com pureza 97%, cloreto de zinco anidro (ZnCl_2) com pureza $\geq 98\%$, glicerol ($\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_8$) com pureza $\geq 99,5\%$ e hidróxido de sódio (NaOH) com pureza $\geq 98\%$.

4.2 Síntese

Duas séries de amostras foram obtidas através do método de coprecipitação. A primeira referindo-se a proposta de modificação do método de coprecipitação pelo uso do glicerol, e a segunda relacionada à utilização do método tradicional de coprecipitação, para efeito de comparação.

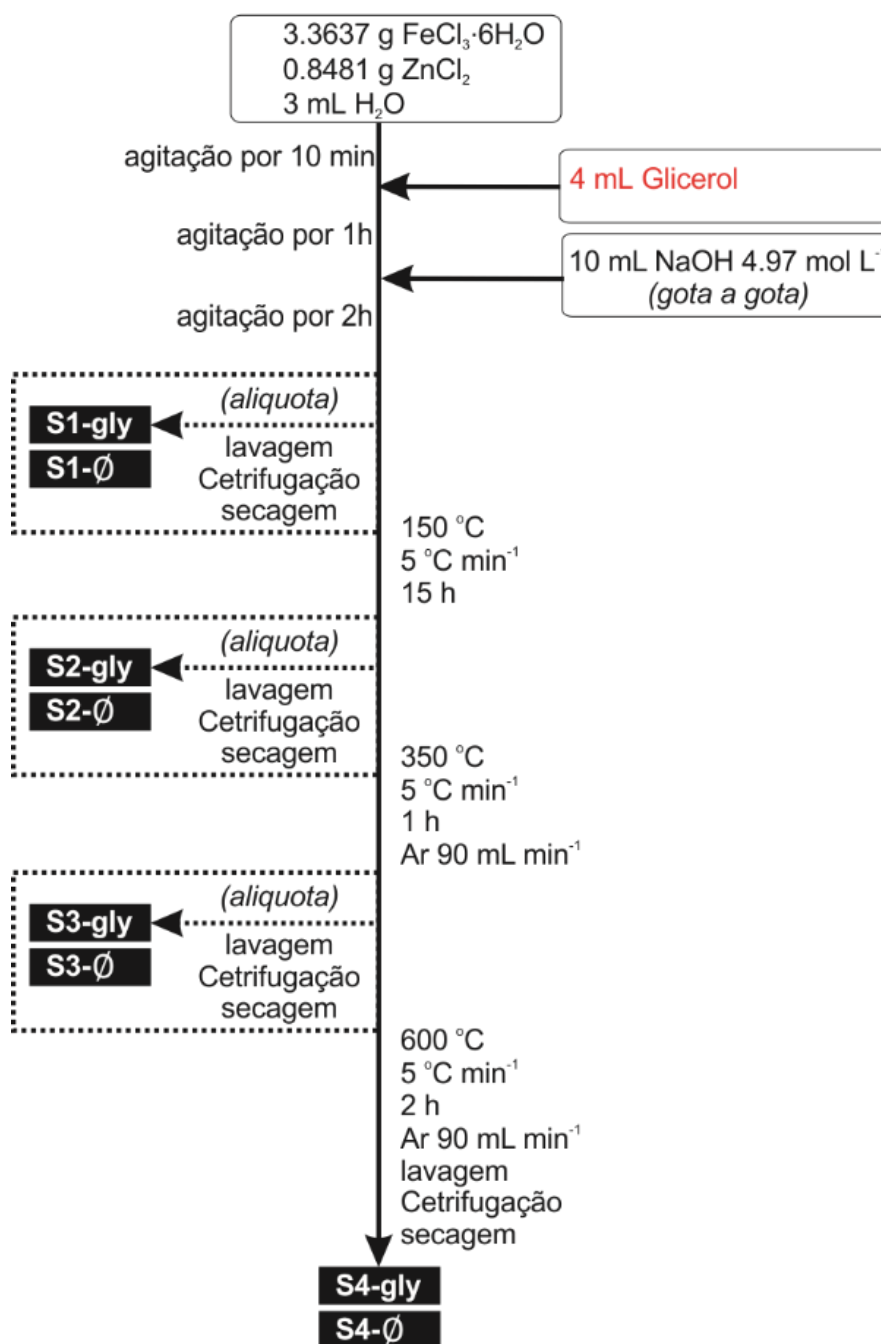
A preparação das amostras para a série modificada incluiu a dissolução de 3,3637 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,8481 g de ZnCl_2 em 3 mL de água destilada e adição de 4 mL de glicerol em temperatura ambiente. Essa solução foi mantida sob agitação magnética por 1 hora, com sequencial adição de 10 mL de NaOH $4,97 \text{ molL}^{-1}$ gota a gota, permanecendo em agitação por 2 horas. Para as amostras sintetizadas pelo método tradicional o mesmo protocolo foi adotado, excluindo-se a adição do glicerol. Esse procedimento compõe a primeira etapa do processo de síntese para os respectivos métodos. A segunda etapa do processo, comum a ambos, diz respeito à transferência do material obtido no estágio 1 para um tubo de alumina, com posterior aquecimento em estufa à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 horas.

Para o terceiro estágio, a amostra sintetizada pelo método modificado foi calcinada em $350 \text{ }^\circ\text{C}$ com patamar de 1 hora usando taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar atmosférico constante de 90 mL min^{-1} . Para a amostra equivalente no método tradicional a mesma condição de calcinação foi adotada. No quarto estágio a amostra envolvendo glicerol foi calcinada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ em patamar de 2 horas, com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e fluxo de ar atmosférico de 90 mL min^{-1} . A mesma consideração para a calcinação foi utilizada nas amostras do quarto estágio para o material sem a presença de glicerol.

As amostras componentes das séries para cada método estudado referem-se a alíquotas retiradas dos estágios descritos, lavadas com água destilada, centrifugadas a 6000 rpm e secas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. A nomenclatura de cada uma delas tem relação com o estágio a

que se referem e ao uso ou não de glicerol no processo. Assim, a amostra produzida no estágio 1 do método modificado foi nomeada como S1-gly e a amostra equivalente para o método tradicional foi nomeada como S1- \emptyset , onde o símbolo \emptyset é usado para representar a ausência do glicerol. A mesma lógica foi aplicada para os nomes das demais amostras nos estágios subsequentes. O processo de síntese descrito é esquematicamente apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma do protocolo de síntese para a produção das amostras pelos métodos de coprecipitação estudados. O método de coprecipitação modificado é caracterizado pela adição de glicerol (em vermelho) após a dissolução dos sais de ferro e zinco.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Estudos de calcinação

Estudos adicionais envolvendo a calcinação das amostras obtidas pelo método modificado foram realizados, baseados em evidências experimentais que apontaram para uma sensibilidade das amostras relacionadas com as condições que compõem a etapa de calcinação: taxas de aquecimento, temperatura de patamar e tempo em patamar. A influência das taxas de aquecimento de 5 °C/min, 4 °C/min, 3 °C/min, 2 °C/min e 1 °C/min para o terceiro estágio e o efeito que a alteração dessa condição provocou na amostra final foram analisados, a temperatura de patamar de 350 °C e o tempo de 1 h de patamar permaneceram inalterados durante este procedimento no estudo. Para o quarto estágio, após a definição da condição da taxa de aquecimento mais adequada ao terceiro estágio, a influência das taxas de aquecimento com variação de 5 °C/min a 2 °C/min em tempo de patamar de 2 h sob temperatura de 600 °C foi igualmente analisada.

A partir da definição da taxa mais adequada para o aquecimento da amostra até a temperatura de patamar do quarto estágio, o comportamento das amostras em diferentes temperaturas de patamar (600 °C, 500 °C e 400 °C) foi analisado. Devido a constatação de um comportamento semelhante ao observado durante os eventos do terceiro estágio, ligado a presença de fases espúrias, um novo estudo para a taxa de aquecimento nas temperaturas de patamar de 500 °C e 400 °C foi realizado, afim de definir o comportamento dessas fases sob esses patamares e determinar as condições mais adequadas para essa etapa da calcinação, propondo-se para isso taxas de aquecimento de 5 °C/min e 2,5 °C/min em patamar de 2 h. Posteriormente fixada a condição da taxa para os diferentes patamares, prosseguiu-se com o estudo do tempo em patamar nos intervalos de 2 h, 1 h e 0 h. A análise da influência do tempo em patamar para a temperatura de patamar de 400 °C não foi realizada considerando dados experimentais obtidos anteriormente.

A relação das amostras produzidas durante o estudo de calcinação e as características avaliadas podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação das amostras obtidas durante o estudo de calcinação.

Amostras produzidas	Característica analisada: Taxa de aquecimento
S3-gly 5 °C/min	Influência da taxa de aquecimento sobre as características da fase espúria de óxido de zinco.
S3-gly 4 °C/min	
S3-gly 3 °C/min	

Fonte: Elaborada pelo autor.

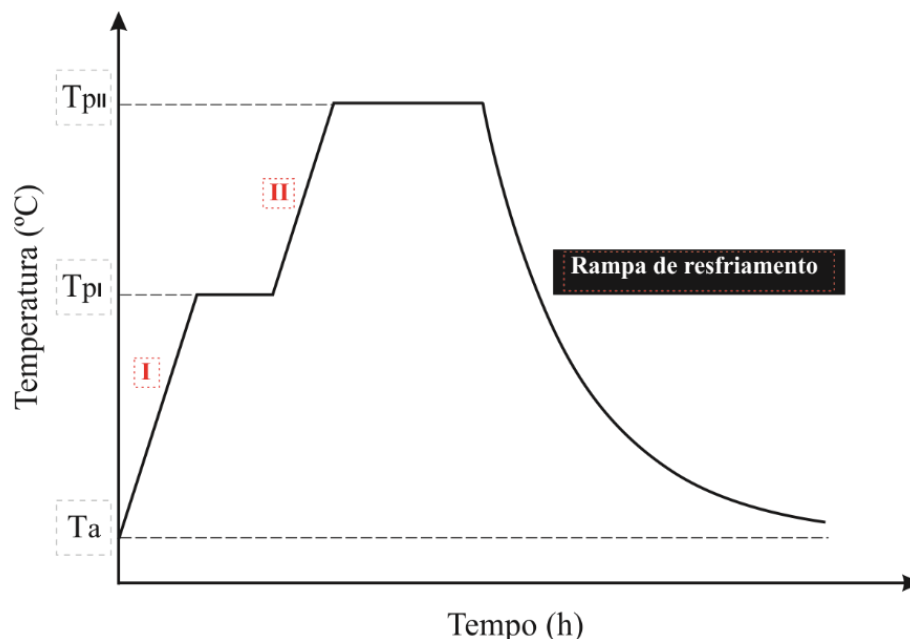
Tabela 1 – Relação das amostras obtidas durante o estudo de calcinação (Continuação).

Amostras produzidas	Característica analisada: Taxa de aquecimento
S3-gly 2 °C/mim	Influência da taxa de aquecimento sobre as características da fase espúria de óxido de zinco.
S3-gly 1 °C/mim	
S4-gly 5 °C/mim	Influência da taxa de aquecimento relacionada ao terceiro estágio sobre as características da amostra ao final do processo de calcinação.
S4-gly 2 °C/mim	
S4-gly 5 °C/mim	
S4-gly 4 °C/mim	Influência da taxa de aquecimento relacionada às características da amostra ao final do quarto estágio.
S4-gly 3 °C/mim	
S4-gly 2 °C/mim	
Amostras produzidas	Característica analisada: Temperatura de patamar
S4-gly 600 °C	Influência da temperatura de patamar utilizada na calcinação.
S4-gly 500 °C	
S4-gly 400 °C	
Amostras produzidas	Característica analisada: Taxa de aquecimento
S4-gly 500 °C 5 °C/mim	Estudo adicional da influência da taxa de aquecimento sob as temperaturas de patamar de 500 °C e 400 °C relacionada a formação de fases espúrias.
S4-gly 500 °C 2 °C/mim	
S4-gly 400 °C 5 °C/mim	
S4-gly 400 °C 2 °C/mim	
Amostras produzidas	Característica analisada: Tempo em patamar
S4-gly 600 °C 2h	Influência da tempo de patamar sob a estruturação da fase cristalina.
S4-gly 600 °C 1h	
S4-gly 600 °C 0h	
S4-gly 500 °C 2h	
S4-gly 500 °C 1h	
S4-gly 500 °C 0h	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma representação esquemática das condições de calcinação usadas no estudo está resumida visualmente na Figura 6.

Figura 6 – Esquema gráfico para as diferentes rampas e patamares de temperatura usadas no processo de calcinação.



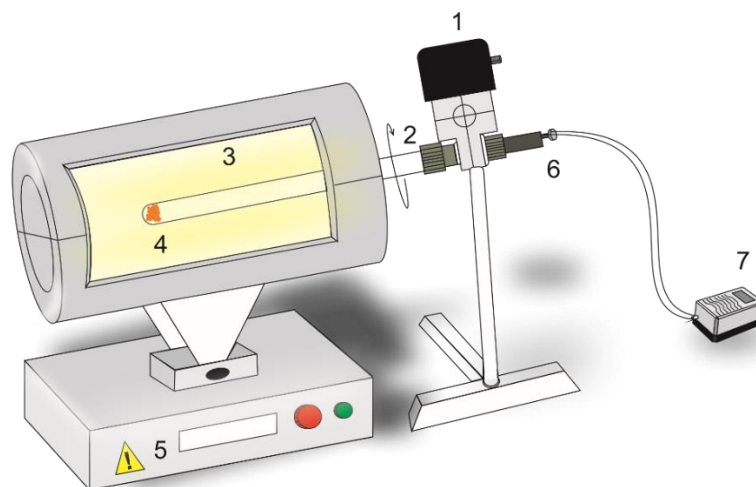
Fonte: Elaborada pelo autor.

Onde T_a representa a temperatura ambiente; I e II (em vermelho) representa diferentes taxas de aquecimento; T_{pI} e T_{pII} representam os patamares utilizados.

4.4 Equipamentos de calcinação utilizados

As calcinações desenvolvidas no estudo foram realizadas no forno tubular modelo FT-HI 20 bipartido 1300 da EDG e no forno tubular modelo FT-HI 10P bipartido EDG, adaptados com sistema rotativo para tubo de alumina e controle de gases (GUIMARÃES et al., 2015). A Figura 7 ilustra o arranjo utilizado.

Figura 7 – Representação esquemática do sistema de calcinação utilizado na pesquisa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

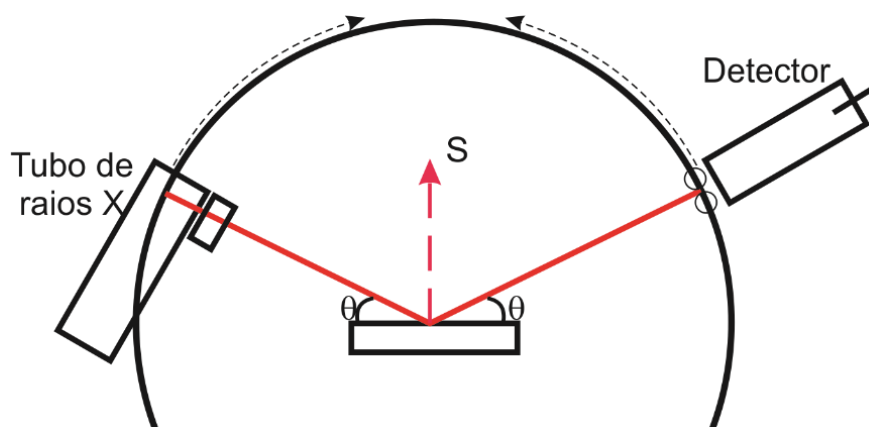
Onde: 1 Controle de rotação, 2 Tubo de alumina, 3 Sistema de aquecimento, 4 Amostras, 5 controlador de temperatura, 6 Tubo para inserção de gases, 7 bomba de injeção de ar atmosférico.

4.5 Caracterização

4.5.1 Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X na forma de pó foram realizadas em difratômetro Xpert MPD (PANalytical) usando radiação de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=1,7889\text{\AA}$) operado a 40 kV e 40 mA localizado no laboratório de raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. A DRX de alta-resolução foi obtida com um monocromador híbrido de feixe paralelo, formado por um espelho e dois cristais de Ge cortados na direção (200), produzindo um feixe paralelo altamente monocromático. Os dados foram coletados com o detector de estado sólido Pixcel utilizando 255 canais, com passo mínimo de varredura de $0,013^\circ$ em intervalo angular 2θ de 10° a 100° , com o tempo de contagem de 150 segundos. Uma fenda de $1/4^\circ$ foi usada para limitar o feixe incidente sob as amostras. O tipo de varredura de todas as medidas foi theta-theta ($\theta-\theta$), representada na Figura 8. As amostras foram preparadas utilizando uma placa de Silício monocristalino chamada *zero-background* nas dimensões de 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, possuindo uma cavidade de 0,2 mm de profundidade e 10 mm de diâmetro. A identificação das fases presentes foi realizada utilizando o *software* Xpert HighScore da PANalytical (DEGEN et al., 2014). O refinamento estrutural e análise quantitativa das nanopartículas foram realizados pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1967, 1969) utilizando pacote de software GSAS (LARSON; DREELE, 2004) com a interface EXPGUI (TOBY, 2001).

Figura 8 – Tipo de varredura utilizado nas medidas ($\theta-\theta$). No centro a amostra permanece imóvel enquanto o tubo de raios X e o detector rotacionam em um intervalo de θ°/min .



Fonte: Elaborada pelo autor

4.5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: *Fourier-transform infrared spectroscopy - FT-IR*) foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Shimadzu IRTracer-100, operando na região do infravermelho de 400-4000 cm^{-1} , com uma resolução nominal de 4 cm^{-1} realizando 64 varreduras por análise. O equipamento encontra-se localizado na central analítica da pós-graduação em química no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. Para esse experimento as amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), prensadas a 8 toneladas por prensa hidráulica.

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (do inglês: *Scanning electron Microscopy- SEM*) foram realizadas no equipamento modelo Quanta 450 FEG-FEI operando sob tensão de 20 kV em módulo SE, pertencente a Central Analítica da UFC, localizado no Departamento de Física. As amostras sem magnetismo aparente foram preparadas utilizando fita de carbono dupla face fixada sobre suporte de alumínio. Para as amostras com magnetismo aparente, cola de prata coloidal foi utilizada em substituição da fita de carbono de dupla face.

4.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (do inglês: *Transmission electron Microscopy- TEM*) foram adquiridas utilizando um JEOL JEM 2100 LaB₆ operando com uma tensão de 200 kV, equipado com uma TV (Gatan ES500). As análises de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão (do inglês: *High-resolution transmission electron microscopy - HRTEM*), microscopia eletrônica de varredura por transmissão de campo escuro anular de alto ângulo (do inglês: *high angle anular dark-field scanning transmission electron microscopy - HAADF-STEM*) e espectroscopia de energia dispersiva por microscopia eletrônica de varredura por transmissão (do inglês: *scanning transmission electron microscopy energy-dispersive spectroscopy - STEM-EDS*) foram obtidas usando um microscópio de emissão de campo JEOL 2010F operando a 200 kV e equipado com um detector X-MaxN 80 T da Oxford instrumentos. O *software* para microanálises AZtecTEM EDS foi utilizado na análise dos dados de EDS. Os equipamentos descritos encontram-se disponíveis no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNnano) integrante do Centro Nacional de Pesquisa em Energia

e Materiais (CNPEM). A distribuição dos tamanhos de partículas foi determinado utilizando o *software* Image J (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012). A preparação das amostras para análise foi realizada utilizando alguns miligramas, dispersas em álcool isopropílico e sonicadas durante 15 min. Duas gotas da dispersão foram depositadas sobre grades de cobre recobertas com fitas de carbono ultrafinas. Após a deposição, as amostras foram secas à temperatura ambiente durante a noite antes da aquisição das imagens.

4.5.5 Análise Termogravimétrica acoplada a espectrômetro de massa

Medidas termogravimétricas e de espectroscopia de massa foram realizadas utilizando um analisador térmico TGA-QMS customizado modelo STA 409 CD/403/5/G SKIMMER (Netzsch, Alemanha), operando em módulo termogravimétrico (do inglês: *Thermogravimetric Analysis-TGA*) com espectrômetro de massa tetrapolar acoplado (do inglês: *Quadrupole Mass Spectrometer-QMS*), localizado no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO₂ (LPACO₂) do Departamento de Engenharia Química da UFC. O procedimento experimental consistiu na pesagem de aproximadamente 20 mg das amostras, acomodando-as em cadinhos de alumina (10µL) e submetendo-as a aquecimento usando uma taxa de 5 °C min⁻¹, em um intervalo de temperatura de 30 a 900 °C, em atmosfera de ar (N₂ / O₂) com fluxo de 50 mL min⁻¹. O mesmo procedimento foi realizado na ausência das amostras para obtenção da curva de referência dos experimentos.

4.5.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

As análises de cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês: *High performance liquid chromatography – HPLC*) foram realizadas utilizando um Shimadzu LC20AT com detector de arranjo de diodos (DAD) e comprimento de onda de detecção fixado em 210 nm, localizado no Laboratório de Análise de Traços do Departamento de Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC. A separação cromatográfica dos produtos analisados utilizou uma coluna AMINEX HPX-87H (300x7,8 mm) com H₂SO₄ como fase móvel (3 mmol L⁻¹), empregando uma taxa de fluxo de 0,4 mL min⁻¹, em modo isocrático a uma temperatura de 60 °C. O volume injetado durante as análises foi fixado em 20 µL para todas as amostras. O método *HPLC* usado foi baseado em um método anteriormente publicado por BELTRÁN-PRIETO *et al.*, (2013). Para esta análise, as alíquotas das amostras referentes ao segundo estágio foram lavadas com 50 mL da fase móvel e centrifugadas durante 7 min a 7500 rpm, o

sobrenadante foi filtrado e injetado no equipamento de *HPLC*. A identificação e quantificação dos produtos presentes foi realizada utilizando os reagentes Gliceraldeído (2,3-diidroxipropanal), ácido glicérico (ácido 2,3-diidroxipropanóico), di-hidroxiacetona (1,3-diidroxipropano-2-ona), ácido tartrônico (ácido 2-hidroxiopropanodioico) e ácido glicólico (ácido hidroxiacético), comprados da empresa Sigma Aldrich, utilizados como padrões. Além desses, ácido oxálico (ácido etanodióico) e o ácido fórmico (ácido metanoico) também foram utilizados como padrões, adquiridos da empresa Dinâmica (Brasil).

4.5.7 Análises magnéticas

O comportamento magnético das amostras foi analisado utilizando um sistema de medição de propriedades físicas (do inglês: *Physical Property measurement System - PPMS*), operando no módulo magnetômetro de amostra vibrante (do inglês: *Vibrating Sample Magnetometer - VSM*), da Quantum Designs modelo Dynacool, USA, localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. As Medidas magnéticas de resfriamento a campo zero (do inglês: *Zero Field Cooling – ZFC*) e resfriamento em campo (do inglês: *Field Cooling - FC*) foram realizadas em um intervalo de temperatura de entre 5 K e 300K aplicando-se campo de exploração de 200 Oe. Curvas de magnetização isotérmicas, com campos magnéticos no valor de até 100 kOe foram adquiridas nas temperaturas de 5 K, 50 K, 100 K, 200 K e 300 K

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas seções subsequentes será apresentado o conjunto de análises realizadas baseadas na variedade de técnicas utilizadas afim de determinar a influência e relevância das modificações propostas para o método de síntese por coprecipitação. Nesta abordagem, procurou-se compreender como a introdução do glicerol e das condições de síntese que foram aplicadas atuaram sobre as características estruturais e morfológicas das nanopartículas obtidas. A investigação apoia-se no uso do DRX como principal técnica para acompanhar a evolução estrutural do material. As alterações provocadas nos orgânicos presentes foram determinadas por meio das análises de *FT-IR* e *HPLC*. As modificações morfológicas tiveram o seu acompanhamento realizado pelas técnicas de *SEM* e *TEM*, utilizando-se também a técnica de *TEM* como assessora na definição de informações estruturais. Um estudo térmico foi realizado no sentido de validar a escolha das condições de calcinação e contribuir na determinação de fases intermediárias de acordo com o comportamento térmico padrão observado na literatura. As propriedades magnéticas associadas as modificações propostas e o comportamento do material de referência foram estabelecidos pelo uso da técnica de *VSM*. As informações extraídas em cada um desses processos se conectam de modo a complementarem os seus resultados possibilitando a completude no entendimento das questões propostas.

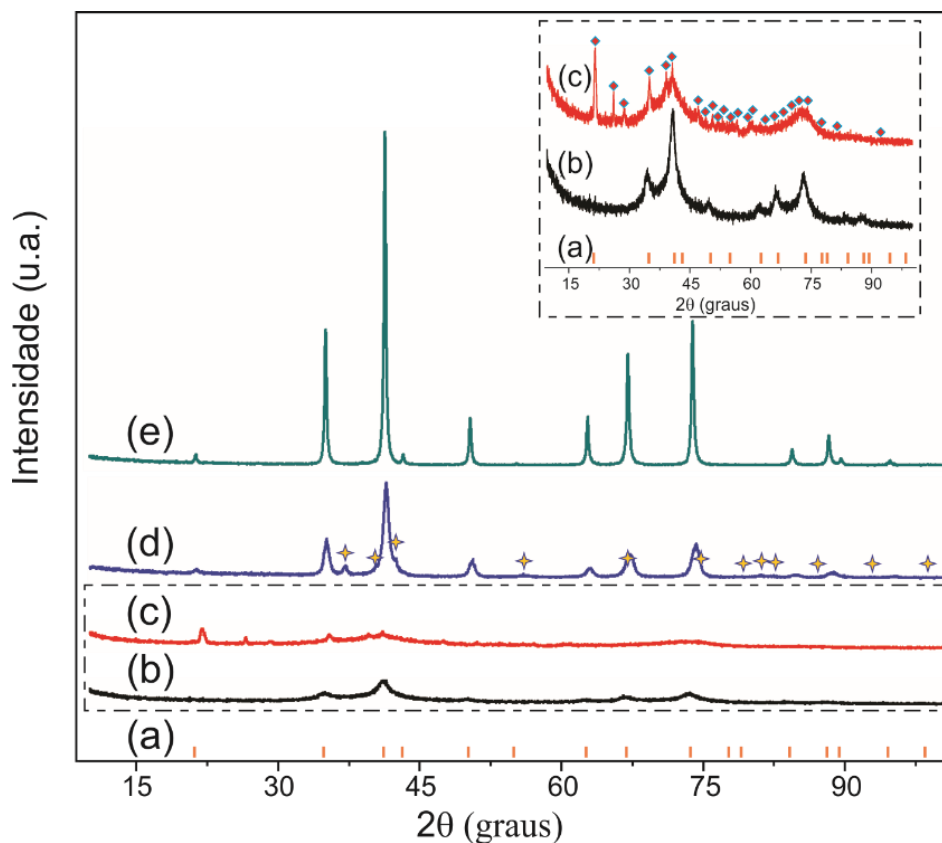
5.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 9 e a Figura 10 apresentam os padrões de difração obtidos a partir das amostras preparadas segundo os métodos modificado e tradicional, respectivamente. Os dados presentes nessas imagens traçam um paralelo entre as diferentes características demonstradas pelos métodos. O uso do software Xpert HighScore da PANalytical confirma a fase de ferrita de zinco como o produto final resultante de ambos os métodos, porém, as informações obtidas a partir da aplicação do método de refinamento de Rietveld utilizando o programa GSAS, por meio da interface EXPGUI, demonstram existir significativas diferenças estruturais para essa fase ao longo de cada uma das etapas, além da presença de fases intermediárias no caso do método modificado.

O padrão de difração de referência para identificação da fase de ferrita de zinco, coletado a partir do *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* com número 85866, é apresentado na Figura 9a e Figura 10a, (LOPEZ et al., 1998). A base de estruturas cristalinas *ICSD* é provida pela FIZ Karlsruhe – Leibniz Institute for Information Infrastructure

(ZAGORAC et al., 2019) e disponibilizada on-line no país pela empresa brasileira Dot.lib informação profissional LTDA. As amostras produzidas no primeiro estágio dos dois métodos, Figura 9b e Figura 10b, apresentam a fase de ferrita de zinco como única constituinte. Para a amostra produzida na presença de glicerol a largura a meia altura (*FWHM*) é menor, podendo ser observada na ampliação desses padrões, contida no *inset* de cada imagem. Esse comportamento indica a existência de diferenças no processo de cristalização dependendo do meio em que essa precipitação se processa. De fato, o tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer utilizando os dados refinados, determina que o material policristalino obtido no método modificado possui tamanho maior, além de apresentar uma distribuição bimodal com frações da amostra possuindo tamanho médio de cristalito de 6 nm (*ICSD* 85866) e outra com 12 nm (*ICSD* 89732). Para o seu equivalente foi identificado um único tamanho médio de 2 nm.

Figura 9 – Padrões de difração das amostras obtidas pelo método modificado: (a) padrão de difração de referência para a ferrita de zinco, (b) amostra S1-gly, (c) amostra S2-gly¹, (d) amostra S3-gly² e (e) amostra S4-gly.



Fonte: Elaborada pelo autor.

¹ Os picos destacados referem-se à fase de oxalato de zinco.

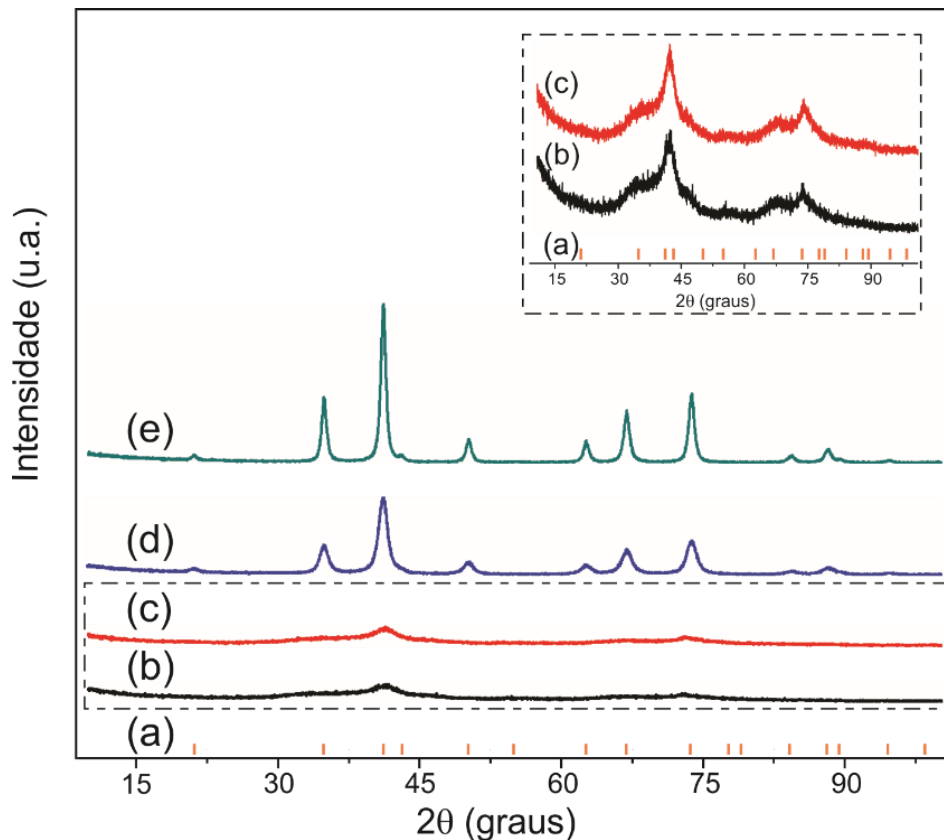
² Os picos destacados referem-se à fase de óxido de zinco.

Independentemente da presença ou não do glicerol é possível observar que os tamanhos dos cristais obtidos se encontram em um regime considerado diminuto. Este

comportamento está associado a forma como o processo de precipitação foi conduzido podendo se citar a basicidade e força iônica do meio como elementos reguladores dessa característica, além da influência de fatores como a velocidade de agitação, taxas de adição, temperatura e tempo (ANEESH KUMAR; BHOWMIK, 2014; HUANG et al., 2016).

Comparativamente a amostra S1-gly teve um maior tamanho médio de cristalito em relação a sua equivalente, apesar da similaridade das condições de precipitação. Esse comportamento pode ser considerado como um resultado direto da variação na solubilidade dos sais precursores provocada pela presença do glicerol. O estabelecimento de ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxil das moléculas de glicerol e os íons em solução seria o elemento propulsor dessa mudança (JALALIAN; MIRKAZEMI; ALAMOLHODA, 2016). Além disso, é possível que esse mesmo efeito seja a razão da distribuição bimodal observada nos refinamentos, o qual teria reforçando a tendência natural dentro do método de coprecipitação para produzir cristais com distribuição de tamanhos ao ponto de criar no meio dois regimes diferenciados de tamanhos.

Figura 10 – Padrões de difração das amostras obtidas pelo método tradicional: (a) padrão de difração de referência para a ferrita de zinco, (b) amostra S1-Ø, (c) amostra S2-Ø, (d) amostra S3-Ø e amostra (e) S4-Ø.



Fonte: Elaborada pelo autor.

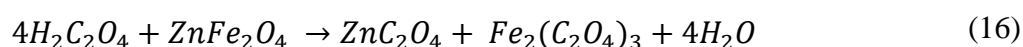
Para a amostra S2-gly, Figura 9c, o processo de refinamento do padrão difratométrico observado confirma a identificação de duas fases cristalinas, nomeadamente, ferrita de zinco e a fase intermediária oxalato de zinco dihidratado ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). As informações cristalográficas utilizadas no refinamento da fase de oxalato foram obtidas do arquivo *ICSD* número 56466 (GIESTER G., 1997). Essa amostra apresentou significativas mudanças em comparação com a amostra S1-gly. O tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer foi de 2 nm para a ferrita de zinco, apresentando somente um único regime de tamanho, e 10 nm para o oxalato de zinco dihidratado. A mudança no tamanho médio de cristalito da ferrita, a ausência da distribuição bimodal de tamanhos e o aparecimento de uma nova fase podem ser explicados a partir da ocorrência de um processo de oxidação durante esse estágio da síntese.

Sabe-se que ferritas atuam como catalizadores em reações de oxidação do glicerol (KOMBAIAH et al., 2017, 2018). Nessas reações, potencialmente são produzidos compostos como gliceraldeído e di-hidroxiacetona que, por vias simultâneas ou subsequentes, são convertidos a produtos oxidados como ácido glicérico, ácido tartrônico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido oxálico, etc. (LIU; SUN; XU, 2014; KOMBAIAH et al., 2017). A presença de oxalato de zinco dihidratado nesse material é um indicativo da provável geração *in situ* desses ácidos e da ocorrência de reações de dissolução entre estes produtos oxidados e a ferrita de zinco, seguida por reações de neutralizações.

A formação do sal de oxalato observado no meio reacional necessariamente depende da disponibilidade do cátion metálico Zn^{2+} nesse meio, o que implica na ocorrência da liberação desse íon a partir da estrutura da ferrita de zinco, através de uma reação de dissolução. Dentro os possíveis produtos oxidados do glicerol, o ácido oxálico comprovadamente é um reagente capaz de promover a dissolução de óxidos de ferro, possuindo alto grau de ionização comparado a outros ácidos orgânicos (LEE et al., 2007; SATHYASEELAN et al., 2011; SULTANA; KURNY, 2012; SALMIMIES; VEHEMAANPERÄ; HÄKKINEN, 2016). Assim, a redução no tamanho médio dos cristais de ferrita evidenciada no refinamento, e a formação do sal insolúvel correspondente do ácido oxálico, estariam correlacionados a formação desse ácido por ação catalítica da própria ferrita, que por sua vez seria consecutivamente consumida em uma reação de dissolução por este mesmo ácido, liberando cátions metálicos no meio, aptos a reagir com o ácido oxálico e com os demais ácidos possíveis presentes, resultando na formação de sais.

Embora cristalinamente não haja registro, o sal de ferro relacionado ao ácido oxálico é teoricamente passível de formação nesse processo, pois nas reações químicas

decorrentes da interação entre a ferrita de zinco e este ácido, quando livre de interferentes, também resultam na formação de oxalato de ferro, conforme a fórmula de reação química (16). A ausência de uma identificação de outros possíveis compostos salinos não reduz a probabilidade da ocorrência das reações de formação destes, apenas denota que estes produtos podem não estar cristalinamente organizados, constituindo fases amorfas, ou que foram subtraídos por ação da lavagem realizada na amostra antes das análises, uma vez que entre os possíveis ácidos orgânicos resultantes da oxidação do glicerol a maioria deles possui sais correspondes de alta solubilidade em meio aquoso.



A dissolução provocada pelo ácido oxálico sobre fase de ferrita tem sido interpretada dentro do processo desenvolvido no método modificado, como um ponto fundamentalmente importante para o direcionamento estrutural e morfologia final da amostra. Esse direcionamento se deve principalmente ao modo como essa dissolução atuou no meio, promovendo a eliminação da distribuição bimodal de tamanhos dos cristais.

O processo de coprecipitação é conhecido por gerar uma larga distribuição de tamanhos de cristalito, devido a não separação entre as etapas de nucleação e crescimento, com a mitigação dessa característica sendo considerada um desafio a ser superado (SULISTYANINGSIH et al., 2017). Na amostra precipitada na presença de glicerol, esse comportamento natural ao método foi amplificado pelo uso desse reagente, ao ponto de gerar uma expressiva distribuição bimodal de cristais. Esse efeito criou uma condição benéfica para a estruturação da fase de ferrita, pois o ataque ácido promovido no meio reacional seletivamente eliminou os cristais com menor tamanho, suprimindo a distribuição bimodal, ao mesmo tempo em que diminuiu o tamanho médio dos cristais pertencentes a fração inicialmente de maior tamanho. A consequência final deste processo para o segundo estágio foi a reorganização do modo como os cristais de ferrita de zinco encontram-se distribuídos na amostra, com uma população reduzida de pequenas dimensões e com estreita distribuição de tamanhos semeando-a. Configuração esta que nas etapas posteriores serviu como pontos preferenciais de crescimento da fase reproduzindo a estruturação presente nas sementes, com poucos defeitos associados, além destas estarem envolvidas pelas fases intermediárias, reservatórios dos cátions de interesse necessários ao crescimento da fase.

Para a amostra equivalente ao segundo estágio do método tradicional, Figura 10c, não existem diferenças cristalográficas observáveis em relação a estrutura do material. O

tamanho médio do cristal permanece igual quando essa amostra é comparada com a sua antecessora S1-Ø, indicando que o tratamento térmico aplicado ainda não possui condições suficientes para provocar alterações no material.

Para o processo de calcinação desenvolvido no terceiro estágio do estudo a condição térmica passa a ser o elemento preponderante na modificação das estruturas cristalinas. A partir desse estágio a tendência de decréscimo no tamanho médio da fase de ferrita para amostra com glicerol se inverte, e os cristais contidos na amostra produzida sem glicerol passam por igual crescimento. Conforme a Figura 9d, duas fases cristalinas foram identificadas para a amostra S3-gly, ferrita de zinco e óxido de zinco (ZnO), com tamanhos médios de cristalitos de 13 nm e 9 nm, respectivamente. Para a amostra sem a adição de glicerol, S3-Ø Figura 10d, a formação de óxido de zinco não ocorre e somente a fase de ferrita de zinco com 10 nm foi identificada.

De acordo com a análise dos dados de DRX a estrutura cristalina para ferrita de zinco em ambas as amostras apresentam similaridades, possuindo tamanhos relativamente próximos, entretanto, o crescimento da fase de ferrita de zinco na amostra S3-gly foi acompanhado pelo estabelecimento de uma fase de óxido de zinco. O surgimento dessa fase é explicado pela ocorrência do evento de degradação térmica do oxalato de zinco dihidratado, inicialmente presente durante o procedimento de aquecimento do forno. O resultado dessa degradação é a liberação de moléculas de água livre e gás CO₂ com a estabilização da fase de óxido de zinco (MUSIĆ et al., 2002; HU et al., 2014). A ficha cristalográfica ICSD número 76641 foi utilizada no refinamento da fase de óxido de zinco (HELLER; MCGANNON; WEBER, 1950).

As amostras obtidas ao final do quarto estágio apresentaram padrões de difrações para ferrita de zinco obtidos sem a presença de fases espúrias. A amostra S4-Ø, Figura 10e, manteve sua tendência de crescimento atingindo um tamanho médio de cristalito de 20 nm. Para a amostra S4-gly, Figura 9e, o crescimento da fase atingiu um tamanho médio de cristalito de 46 nm. A diferença entre os tamanhos obtidos nos dois métodos essencialmente destaca a influência do glicerol e de seus derivados ao longo de todo o processo de cristalização.

A explicação para essa diferença comportamental reside nas transições pelas quais o meio onde esse crescimento ocorreu passou. O uso do glicerol introduziu variáveis que alteraram desde o modo como esses cristais precipitaram no primeiro estágio, implicando comparativamente em cristais maiores com uma população menor apresentando uma distribuição bimodal (GNANAPRAKASH et al., 2007), até aos eventos de dissolução do segundo estágio, provocando o reordenamento dos cristais ferrita como sementes, além de possibilitar a presença de fases intermediárias.

A presença dessas duas últimas variáveis na etapa de calcinação estimulou o consumo das fases intermediárias preferencialmente orientado para alimentar o crescimento das sementes de ferrita de zinco, respondem pelo bom ordenamento estrutural e morfológico observado. No entanto, apesar desse direcionamento, o maior tamanho médio de cristalito presente nessa amostra é uma consequência de um processo de crescimento secundário relacionado a formação de novos núcleos de ferrita de zinco durante o aquecimento, a partir das fases intermediárias, com o crescimento das sementes e o processo nucleação ocorrendo simultaneamente nas condições de calcinação desenvolvidas. Esse fato leva os cristais a experimentarem diferentes tempos de crescimento induzindo a uma polidispersividade de tamanhos.

A polidispersividade no tamanho de cristalito é uma característica que favorece o processo de crescimento secundário das fases cristalinas por ação de um mecanismo chamado *Ostwald ripening* (SUGIMOTO, 2001; GOODARZ NASERI; SAION; KAMALI, 2012). O mecanismo de crescimento *Ostwald ripening* é preponderante em sistemas com variados tamanhos de cristalitos e se baseia na diferença de solubilidade entre esses, nos quais os de menor tamanho, e mais instáveis, apresentam uma maior tendência a se dissolverem, comparado aos de maior tamanho, que passam a crescer consumindo os menores (HASHEMI; MOHANDÉS; SALAVATI-NIASARI, 2016). Esse efeito é potencializado em altas temperaturas de calcinação, exatamente como a utilizada nesse estudo, impulsionando o crescimento das fases e respondendo pelo maior tamanho médio dos cristais obtidos ao final dos procedimentos executado no método modificado.

Para o método tradicional, o menor tamanho observado é como consequência da ausência de condições necessárias para potencialização do evento de crescimento secundário. A fase de ferrita de zinco é um material obtido diretamente na precipitação sem que fases intermediárias e tratamentos térmicos sejam necessários (RAEISI SHAHRAKI et al., 2012; HUANG et al., 2016). A etapa de calcinação normalmente aplicada nessas amostras é utilizada para melhorar a organização estrutural e por consequência promovendo o crescimento. Nesse caso, o crescimento é baseado no mecanismo secundário *Ostwald ripening*, determinado pela distribuição de tamanhos pré-existente. A amostra precipitada na condição tradicional possui um tamanho médio de cristalito extremamente pequeno e uma distribuição de tamanhos mínima. Essa configuração durante a etapa de calcinação se opõe a observada na amostra para o método modificado, impondo dificuldades ao crescimento, que na ausência de uma distribuição de tamanhos maior necessitaria de temperaturas mais elevadas para romper essa

barreira de crescimento. Assim, por essa razão, a diferença no tamanho dos cristais entre os métodos é expressiva, embora a temperatura de calcinação utilizada tenha sido a mesma.

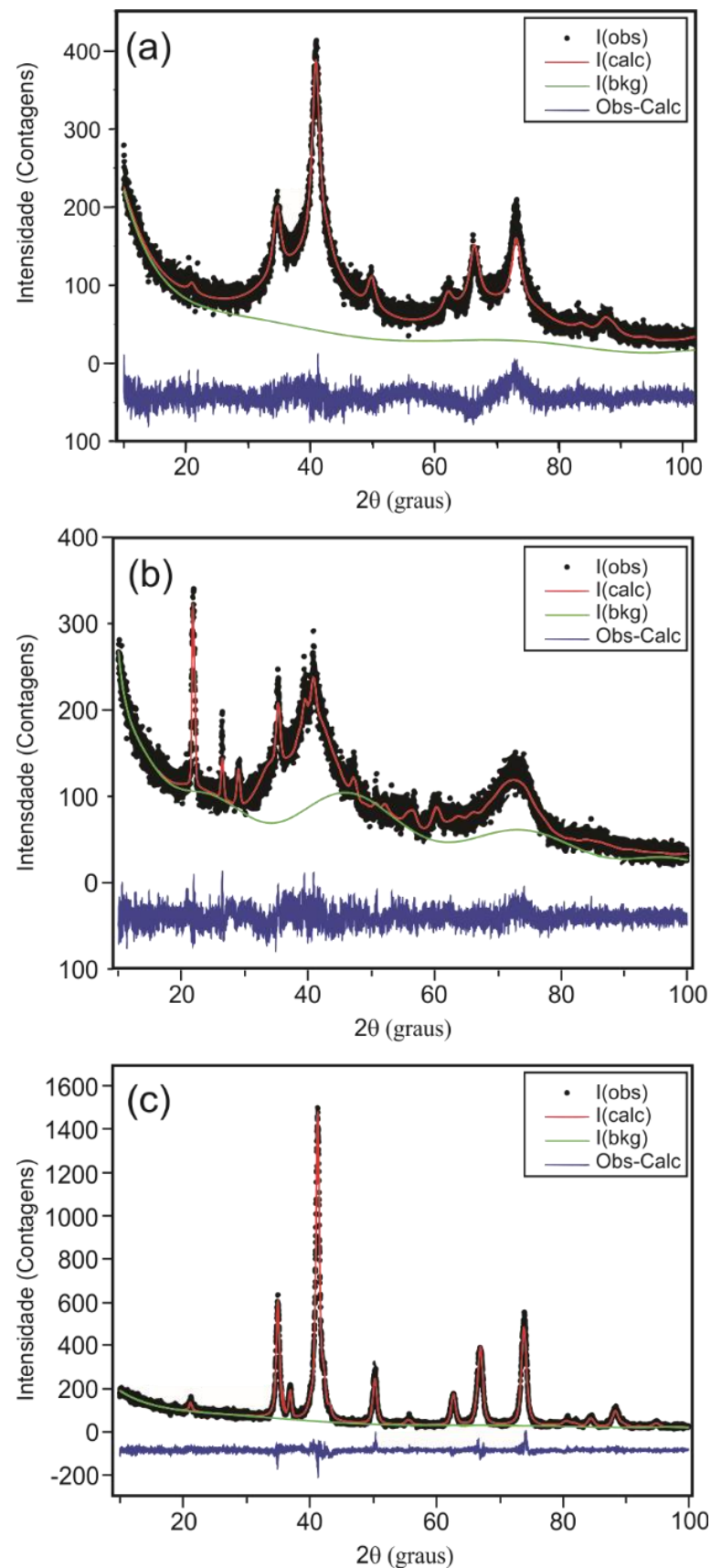
5.1.1 Refinamento de Rietveld

As discussões apresentadas para o conjunto de amostras produzidas pelos dois métodos foram embasadas em informações cristalográficas obtidas a partir do processo de refinamento de Rietveld. Nessa subseção serão apresentar as condições sob as quais esse procedimento foi realizado, detalhando-se as informações extraídas sobre a estrutura dos cristais presentes nessas amostras

No processo de refinamento aplicado, uma função perfil pseudo-Voigt foi utilizada para modelar o perfil dos picos de difração. Os parâmetros de deslocamento na posição da amostra, fator de escala, coeficientes polinomiais para determinação do background e parâmetros de rede (a,b e c) foram otimizados. As informações calculadas para a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) estão associadas com uma célula unitária cúbica, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, contendo posições especiais para os átomos de zinco e ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos, com os átomos de oxigênio não ocupando posições especiais, o que permitiu o refino de suas coordenadas. A fase de óxido de zinco (ZnO) pertencente ao grupo espacial $P63mc$, cela unitária hexagonal, possui posições especiais para as coordenadas x e y de ambos os átomos, com as coordenadas z passíveis de otimização. O sal oxalato de zinco dihidratado ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) presente está estruturado sob o sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C12/c1$, com posições especiais apenas para as coordenadas x e z do átomo de zinco, todas as demais posições foram refináveis. A última etapa do processo de refinamento ocorreu com ajuste dos parâmetros térmicos isotrópicos para cada uma das amostras.

Na Figura 11 e Figura 12 as informações gráficas do refinamento para todas as amostras produzidas pelo método modificado são apresentadas. Nela o perfil de difração observado (pontos pretos), o perfil calculado no refinamento (linha vermelha) e a diferença entres eles (linha azul) são observados. Qualitativamente, as curvas descrevem uma boa concordância entre os padrões calculados e os observados experimentalmente. A Tabela 2 traz as informações quantitativas sobre essas fases, indicando que os valores encontrados para os índices de confiabilidade em cada um dos refinamentos, χ^2 e Rwp, possuem boa convergência na determinação das fases cristalinas.

Figura 11 – Padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado: (a) S1-gly, (b) S2-gly e (c) S3-gly. A linha vermelha contínua e os pontos pretos representam os padrões teóricos e observados, respectivamente. A linha azul indica a diferença entre a intensidade observada e simulada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 12 – Padrão de difração refinado para a amostra S4-gly produzida pelo método de coprecipitação modificado. A linha vermelha contínua e os pontos pretos representam os padrões teóricos e observados, respectivamente. A linha azul indica a diferença entre a intensidade observada e simulada.

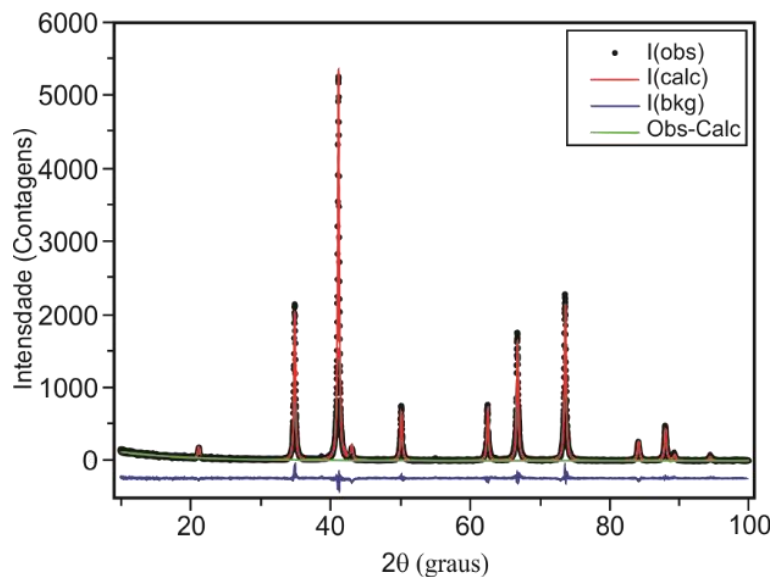


Tabela 2 – Informações sobre os padrões de difração refinados: tamanho de cristalito, parâmetros de rede e fatores de confiabilidade para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado.

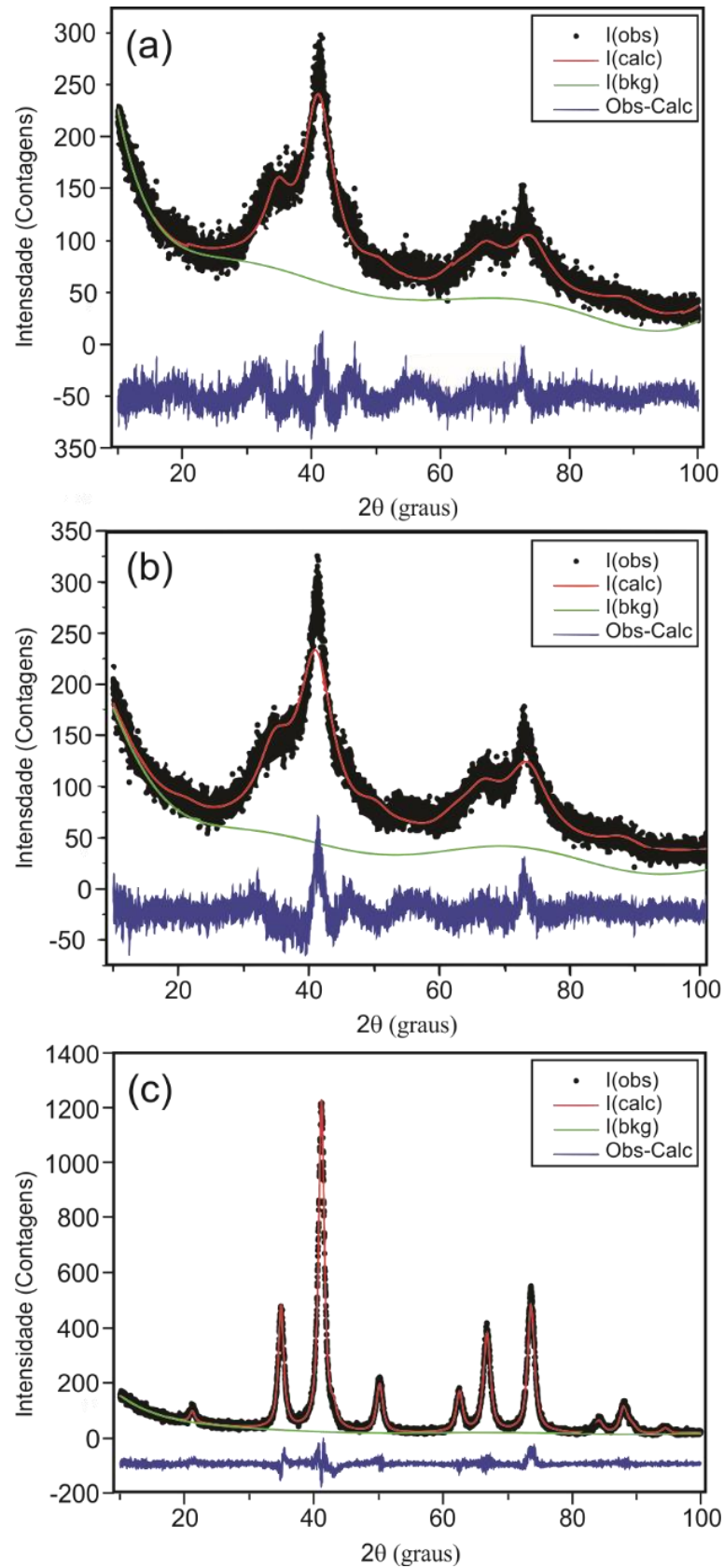
Amostras	S1-gly		S2-gly		S3-gly		S4-gly	
χ^2	1,04		0,86		0,91		1,69	
Rwp (%)	10,46		9,49		9,81		13,76	
Fases	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnC ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	
Massa (%)	29,70	70,30	80,06	19,94	91,84	8,16	100,00	
Tamanho de cristalito (nm)	6,6(6)	12,0(1)	2(1)	10(3)	13(2)	9(4)	46(1)	
Parâmetros de rede (Å)	a	8,473(1) ¹	8,411(6)	8,560(3)	11,838(4)	8,412(1)	3,258(3)	8,4155(3)
	b	8,473(1)	8,411(6)	8,560(3)	5,438(2)	8,412(1)	3,258(3)	8,4155(3)
	c	8,473(1)	8,411(6)	8,560(3)	9,902(3)	8,412(1)	5,21(1)	8,4155(3)

Fonte: Elaborada pelo autor

¹ Imprecisão associada ao cálculo.

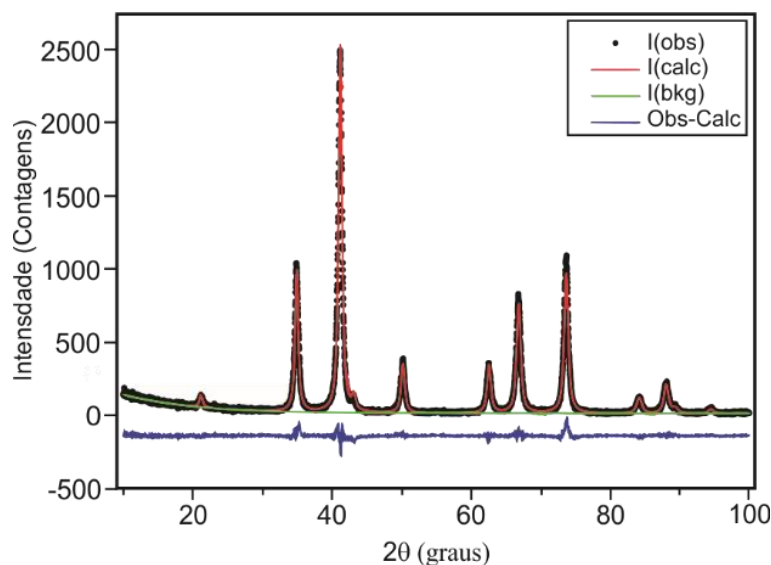
Os padrões refinados para o método tradicional estão presentes na Figura 13 e Figura 14. As imagens revelam o bom ajuste igualmente conseguido para as fases. A verossimilhança entre esses dados é confirmada pelos fatores de confiabilidade do refinamento presentes na Tabela 3, indicando boa convergência.

Figura 13 – Padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação tradicional: (a) S1-Ø, (b) S2-Ø e (c) S3-Ø. A linha vermelha contínua e os pontos pretos representam os padrões teóricos e observados, respectivamente. A linha azul denota a diferença entre a intensidade observada e simulada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14 – Padrão de difração refinado para a amostra S4-Ø produzida pelo método de coprecipitação tradicional. A linha vermelha contínua e os pontos pretos representam os padrões teóricos e observados, respectivamente. A linha azul denota a diferença entre a intensidade observada e simulada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3 – Informações sobre os padrões de difração refinados: tamanho de cristalito, parâmetros de rede e fatores de confiabilidade para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação tradicional.

Amostras	S1-Ø	S2-Ø	S3-Ø	S4-Ø
χ^2	1,13	1,14	1,02	1,53
Rwp (%)	10,84	11,13	10,68	12,66
Fases	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Massa (%)	100	100	100	100
Tamanho de cristalito (nm)	2,0(2)	2,0(1)	10,0(7)	20(3)
Parâmetros de rede (Å)	$a=b=c$ 8,386(3)	8,424(5)	8,4418(2)	8,4270(3)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise gráfica dos ajustes entre os dados calculados e observados somados aos indicadores numéricos do refinamento são os elementos que imprescindivelmente determinam a qualidade das informações obtidas (YOUNG, 1993).

5.1.2 Estudo das condições de calcinação para o método modificado.

Um olhar mais detalhado sobre as informações existentes na Tabela 2 em relação as fases de oxalato de zinco dihidratado e óxido de zinco revela uma inconsistência entre os valores teórico e calculado para o percentual em massa do óxido. Por ser uma consequência da

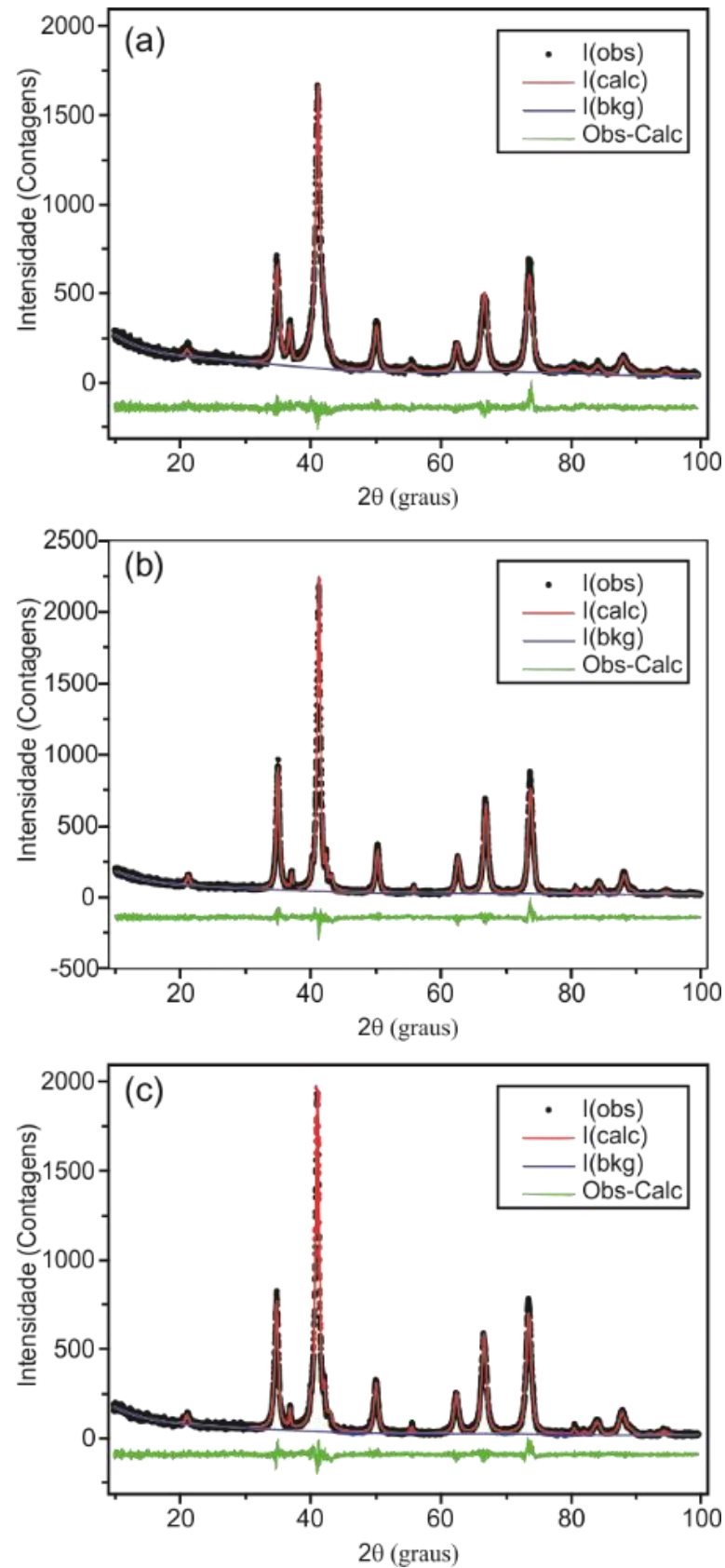
reação de degradação térmica, era esperado que toda a massa do sal de oxalato tivesse sido convertida em óxido de zinco, o que representaria uma fração em peso de aproximadamente 10,72% da fase na amostra S3-gly. No entanto, a informação extraída define para esse percentual uma correspondência de apenas 8,16%, esse comportamento sugere que o oxalato de zinco estaria em partes sendo consumido em favor de alguma outra fase durante a rampa de aquecimento. A existência de uma instabilidade da fase durante o aquecimento aponta a necessidade de um estudo do comportamento da amostra ao longo do processo de calcinação. O procedimento adotado nesse estudo levou em consideração a sensibilidade das características analisadas em relação a taxa de aquecimento, a temperatura de patamar e o tempo em patamar.

5.1.2.1 Estudo das taxas de aquecimento para o terceiro estágio do processo de síntese.

Antes de apresentarmos o resultado desse procedimento se faz necessário mencionar que o equipamento utilizado no processo de calcinação durante esse estudo não foi o mesmo utilizado para as amostras discutidas anteriormente. O forno usado para produzir as amostras na primeira parte do trabalho sofreu avarias eletrônicas ficando inutilizado, vindo a ser substituído por um outro modelo do mesmo fabricante. Embora os dois equipamentos desempenhem a mesma tarefa no controle da temperatura, a arquitetura associada com cada modelo e a maneira como eles realizam trocas térmicas com o ambiente diferem. Essas mudanças podem inserir pequenas alterações no comportamento das amostras. Contudo, a influência do novo equipamento foi considerada desprezível, uma vez que as informações constantes na Tabela 4, obtidos no estudo a partir das amostras calcinadas no forno novo, apresentam coerência com o comportamento observado anteriormente, de modo que ao compararmos o valor das características analisadas nessa tabela para a taxa de aquecimento de 5 °C por minuto com os observados na Tabela 2, eles apresentam um comportamento semelhante.

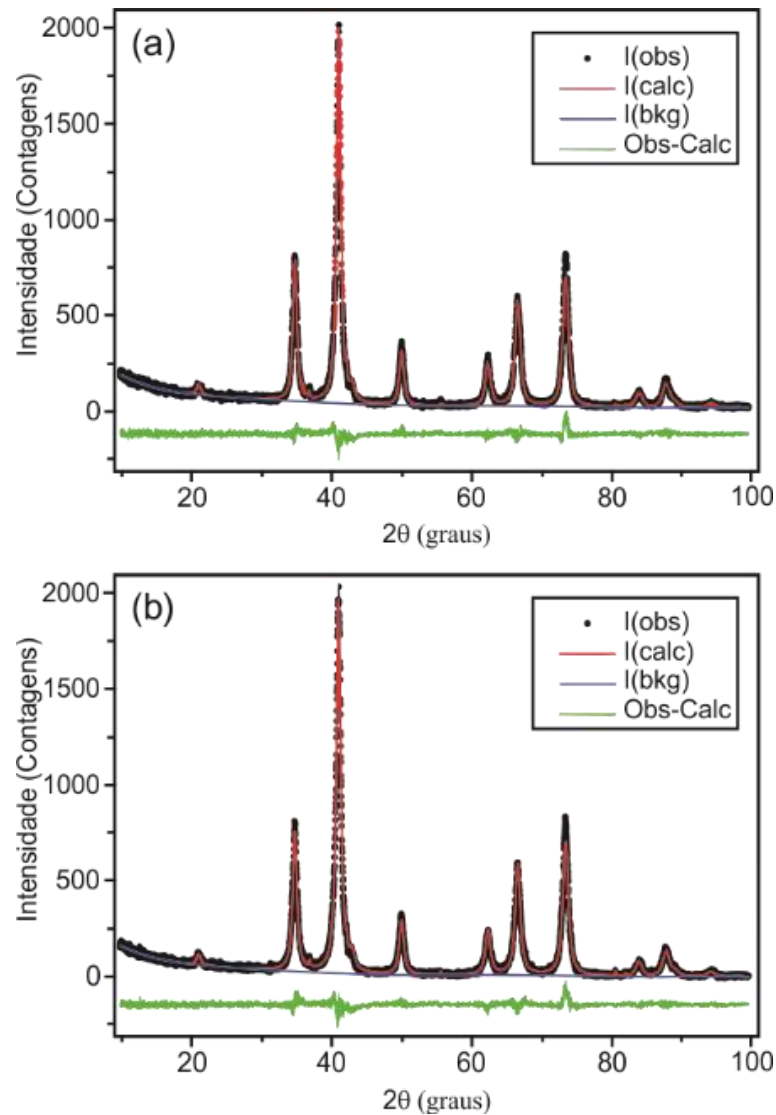
O estudo realizado considerou diferentes taxas de aquecimento para a rampa de temperatura, com variações de 5 °C por minuto a 1 °C por minuto, analisando o efeito dessas mudanças nas características estruturais das fases estabelecidas. O resultado desse estudo é baseado nas informações cristalográficas obtidas a partir do refinamento de Rietveld e está presente na Figura 5, Figura 15, Figura 16 e na Tabela 4. A diferença entre os padrões observados e calculados denota um bom ajuste em todos os procedimentos, alcançando êxito na definição das informações cristalográficas.

Figura 15 – Padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado: (a) S3-gly 5 °C/min, (b) S3-gly 4 °C/min, (c) S3-gly 3 °C/min.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16– Padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado: (a) S3-gly 2 °C/min, (b) S3-gly 1 °C/min.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4 – Informações cristalográficas para a amostra S3-gly em diferentes taxas de aquecimento.

Amostras	S3-gly 5 °C/min		S3-gly 4 °C/min		S3-gly 3 °C/min		S3-gly 2 °C/min		S3-gly 1 °C/min	
	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO
Fases	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO
Massa (%)	90,94	9,06	96,44	3,56	96,49	3,51	99,18	0,82	99,20	0,80
Tamanho cristalito (nm)	12	10	15	48	14	42	14	40	13	54
χ²	0,95		0,95		0,94		1,01		1,07	
Rwp (%)	9,55		9,57		9,51		9,57		9,93	

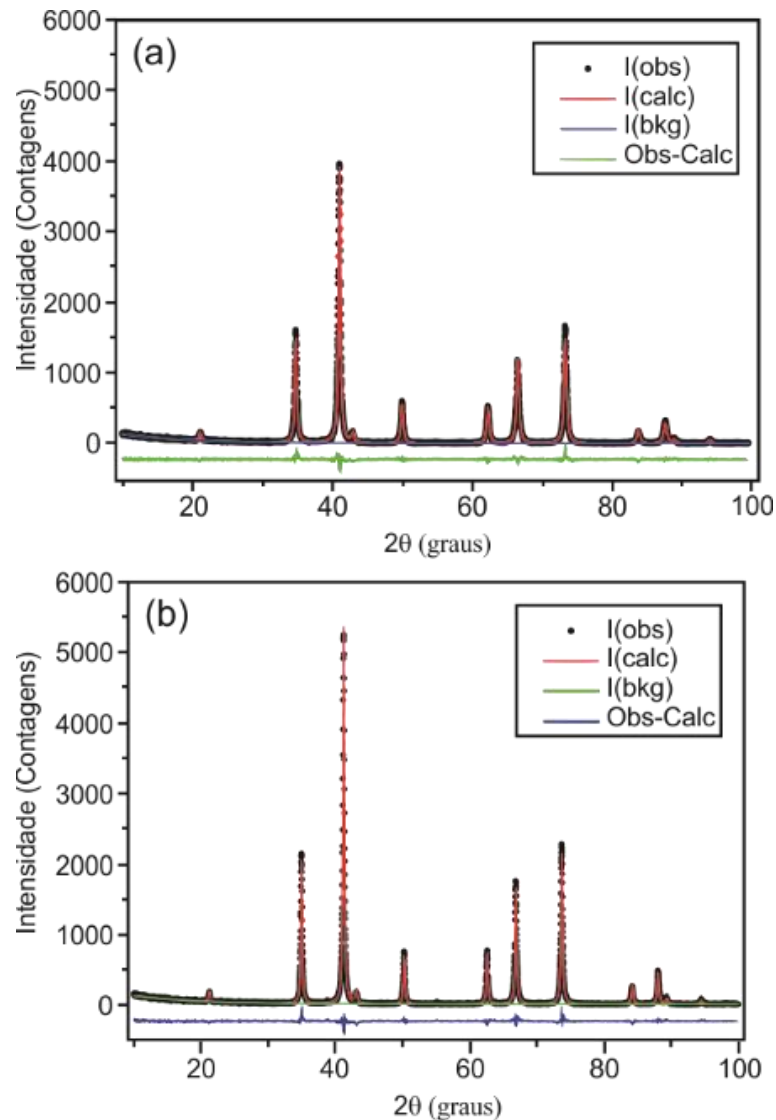
Fonte: Elaborada pelo autor.

As variações de tamanho médio de cristalito para a ferrita de zinco com a mudanças na taxa de aquecimento são mínimas quando comparadas com a fase de óxido de zinco. Os dados analisados demonstram que a dinâmica de crescimento e nucleação da fase sofreu alterações com as mudanças propostas. Os cristais de óxido de zinco na primeira condição analisada apresentavam o mesmo tamanho dos cristais de oxalato de zinco, Tabela 2. Contudo, após as alterações houve expressivo crescimento. Os valores do tamanho médio desse óxido para todas as condições em que a taxa utilizada foi inferior a inicial apresentaram um aumento relativo entre 4,5 a 5,4 vezes. O comportamento observado possui um pico de crescimento após a alteração da taxa para 4°C/mim, com manutenção do maior tamanho nas demais amostras, porém inferiores ao da taxa de 4°C/mim, a não ser para a taxa de 1°C/mim cujo tamanho médio observado foi maior.

O crescimento dos cristais de óxido de zinco foi acompanhado por uma retração em relação a fração em peso da fase nas amostras. Houveram perdas aproximadas de 2,5 vezes para as taxas de 4 °C e 3 °C por minuto e 11,3 vezes para as taxas de 2 °C e 1 °C por minuto, comparadas ao percentual para a taxa de 5 °C por minuto. A progressiva diminuição da fração em peso do óxido nos resultados de refinamento confirma a hipótese sinalizadora da necessidade do estudo. A mudança na taxa de aquecimento favorece de fato o consumo da fase de oxalato de zinco, com o material advindo do sal passando a compor a estrutura da ferrita de zinco, conforme o concomitante aumento da fase à medida que taxas foram reduzidas. O efeito da supressão da fase de óxido de zinco nesse estágio restringi a sua influência sobre a consolidação da ferrita de zinco na etapa posterior de calcinação. Assim, ao cruzarmos as informações sobre as variáveis do estudo, observa-se que a condição de 2 °C por minuto produz a melhor combinação de resultados.

A repercussão da mudança na condição de síntese do terceiro estágio sobre a calcinação do material durante o estágio final do método foi investigada, Figura 17. Na imagem, o perfil refinado para o material obtido após a mudança é confrontado com o comportamento da fase antes da alteração implementada. O ajuste obtido para o padrão calculado na condição da nova taxa de aquecimento apresenta boa concordância com a informação observada. A comparação entre os padrões nas duas condições revela a existência de diferenças estruturais. O valor de *FWHM* para amostra final da ferrita, na condição de 2 °C por minuto, para etapa de aquecimento entre a temperatura ambiente e 350 °C, Figura 17a, é maior que o calculado para amostra na condição de 5 °C por minuto para esse mesmo intervalo, Figura 17b. O menor valor para o tamanho médio de cristalito com a diminuição da taxa de aquecimento é confirmado pelo refinamento de Rietveld. A Tabela 5 compara as características extraídas para as duas amostras.

Figura 17 – Comparação entre os padrões de difração refinados para as amostras produzidas pelo método de coprecipitação modificado no quarto estágio da síntese: (a) taxa de 2 °C por minuto e (b) taxa de 5 °C por minuto, relacionadas a etapa de aquecimento entre a temperatura ambiente e 350°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A alteração no tamanho médio do cristalito provocada é significativa, com uma redução em mais de 40% nas dimensões do cristal, demonstrando que as mudanças introduzidas no terceiro estágio passam a afetar o crescimento da fase de ferrita de zinco nesse intervalo final do método. Nessa nova configuração a mudança na taxa de aquecimento alterou o modo como os cristais de ferrita são estabelecidos, direcionando ainda mais a transferência de matéria proveniente das fases intermediárias e, por consequência, reduzindo a formação de novos núcleos, com a dinâmica de crescimento secundário perdendo performance por retração do seu principal mecanismo propulsor, a polidispersividade. A partir dessa interpretação, as mudanças observadas para o óxido de zinco durante o terceiro estágio passam a ser entendidas como um resultado direto desse direcionamento.

Tabela 5 – Informações cristalográficas para a amostra S4-gly nas taxas de aquecimento de 2 °C por minuto e 5 °C por minuto.

Amostras	S4-gly 2 °C/min	S4-gly 5 °C/min
Fases	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Fração em peso (%)	100	100
Tamanho cristalito (nm)	27	46
χ^2	1,06	1,69
Rwp (%)	10,59	13,76
Parâmetro de rede (Å)	<i>a=b=c</i> 8,444(1)	8,4155(3)

Fonte: Elaborada pelo autor.

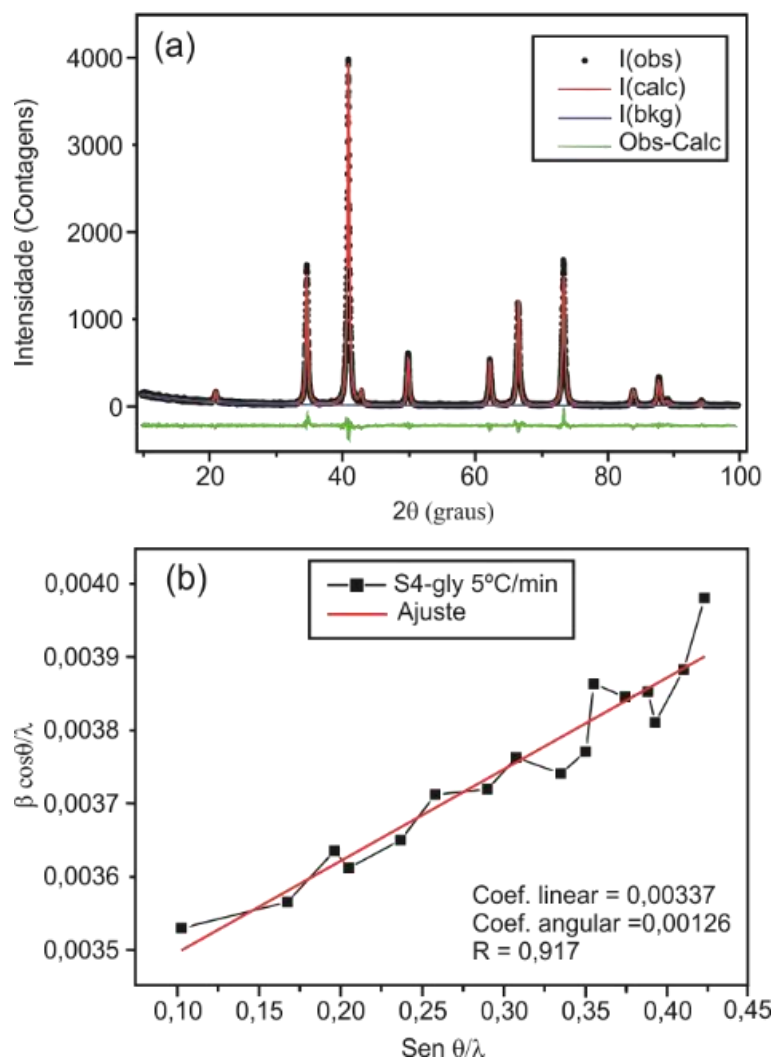
Ainda na Tabela 5 é possível notar que a informação calculada para o parâmetro de rede indica que as dimensões da célula unitária também passaram por alterações, apresentando maior parâmetro com a diminuição da taxa de aquecimento. Apesar da ferrita de zinco na sua forma bulk ser um espinélio do tipo normal, na condição nanométrica é comum encontrar associado a ela algum grau de inversão na distribuição dos cátions entres os sítios tetraédricos e octaédricos (ABU-DIEF et al., 2016). Assim, o comportamento observado para o parâmetro de rede pode ser explicado por uma alteração no modo como os cátions de Fe³⁺ e Zn²⁺ estão distribuídos na estrutura do material. Especificamente no caso do sítio tetraédrico, o tipo de íon em ocupação impacta diretamente no comprimento médio das ligações cátion-oxigênio. Para cátions Zn²⁺ ocupando essa posição na rede, o comportamento resultante se traduz em um aumento no comprimento médio dessa ligação, dado o maior raio iônico do Zn²⁺ comparado ao do Fe³⁺, e o fato das dimensões do sitio tetraédrico ser 0,866 vezes menor que o sitio octaédrico. Dessa forma, uma mudança no grau de inversão comparativamente entre as duas amostras, com um aumento na concentração de cátions Zn²⁺ em sítios tetraédricos, responderia pelas alterações nas dimensões da célula unitária (PHILIP et al., 2007; GAUDISSION et al., 2015).

5.1.2.2 Estudo das taxas de aquecimento para o quarto estágio do processo de síntese.

O comportamento da amostra com a variação da taxa de aquecimento entre as temperaturas de 350 °C e 600 °C foi igualmente analisado. No estudo considerou-se a variação da taxa nas condições de 5 °C por minuto a 2 °C por minuto. A taxa de aquecimento de 2 °C por

minuto para o terceiro estágio foi adotada como padrão. O principal intuito desse procedimento foi investigar se existem modificações perceptíveis na estrutura do material. Na Figura 18, Figura 19, Figura 20, Figura 21 e Tabela 6 estão contidas as informações obtidas. Nesse estudo as informações sobre microdeformação, ϵ , e tamanho de cristalito por Williamson-Hall também passaram a ser analisadas, considerando a sensibilidade da estrutura do material com respeito a esses parâmetros microestruturais na condição final de síntese.

Figura 18 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly (a) e respectivo gráfico de Williamson-Hall (b) sob a taxa de 5 °C por minuto para o quarto estágio da síntese.

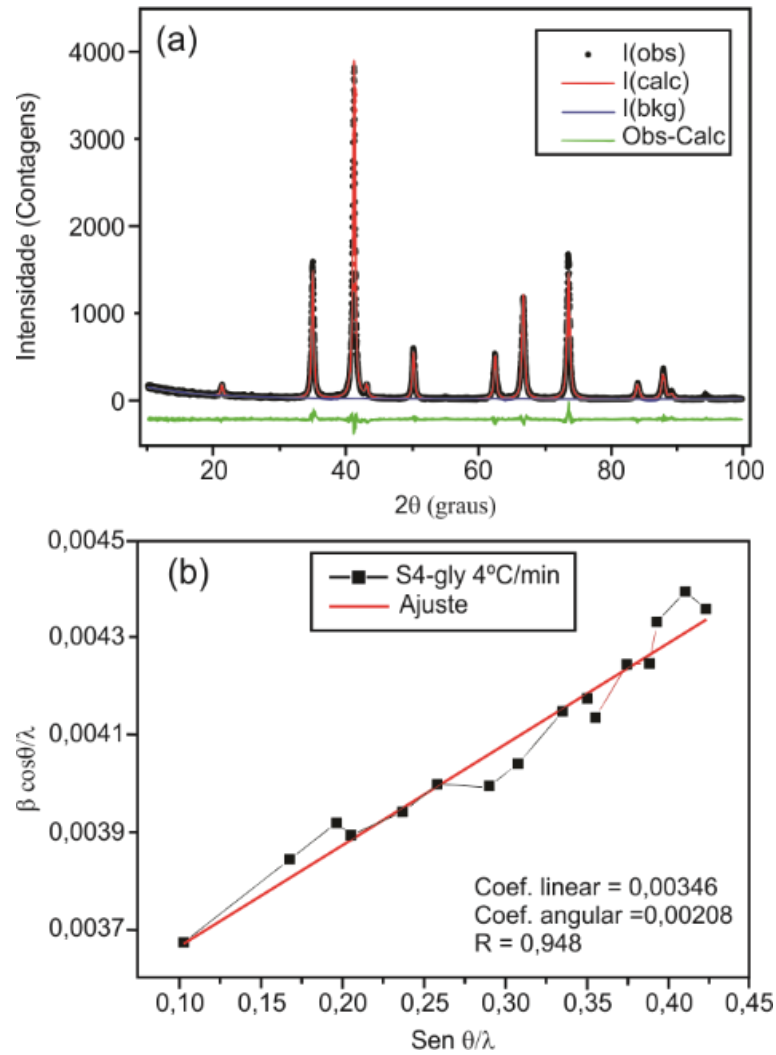


Fonte: Elaborada pelo autor.

O ajuste para os padrões calculados nas diferentes da taxa de aquecimento apresentam boa concordância com a informação observada, os fatores de confiabilidade confirmam a qualidade da convergência. A variação na taxa de aquecimento evidência que o material ganhou estabilidade na sua estrutura, não havendo alteração nos parâmetros de rede. Os dados sobre o tamanho médio dos cristalitos também não apresentam grandes diferenças,

independentemente do método usado no cálculo, sugerindo que o comportamento do material nesse quesito está agora associado mais a condição energética fornecida a amostra, do que o modo como essa condição é alcançada.

Figura 19 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly (a) e respectivos gráficos de Williamson-Hall (b) sob a taxa de 4 °C por minuto para o quarto estágio da síntese.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma informação importante extraída desse estudo diz respeito a microdeformação associada ao material. Independentemente da taxa de aquecimento usada todas as amostras apresentaram um valor na ordem de 10^{-4} . O hexaborreto de lantânio (LaB_6) usado como padrão instrumental na pesquisa tem entre as suas principais características uma baixa microdeformação associada na ordem de 10^{-5} (BATISTA, 2018). A diferença de apenas uma ordem de grandeza para essa característica reflete o bom ordenamento que o processo possibilita a estrutura do material.

Figura 20 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly (a) e respectivo gráfico de Williamson-Hall (b) sob a taxa de 3 °C por minuto para o quarto estágio da síntese.

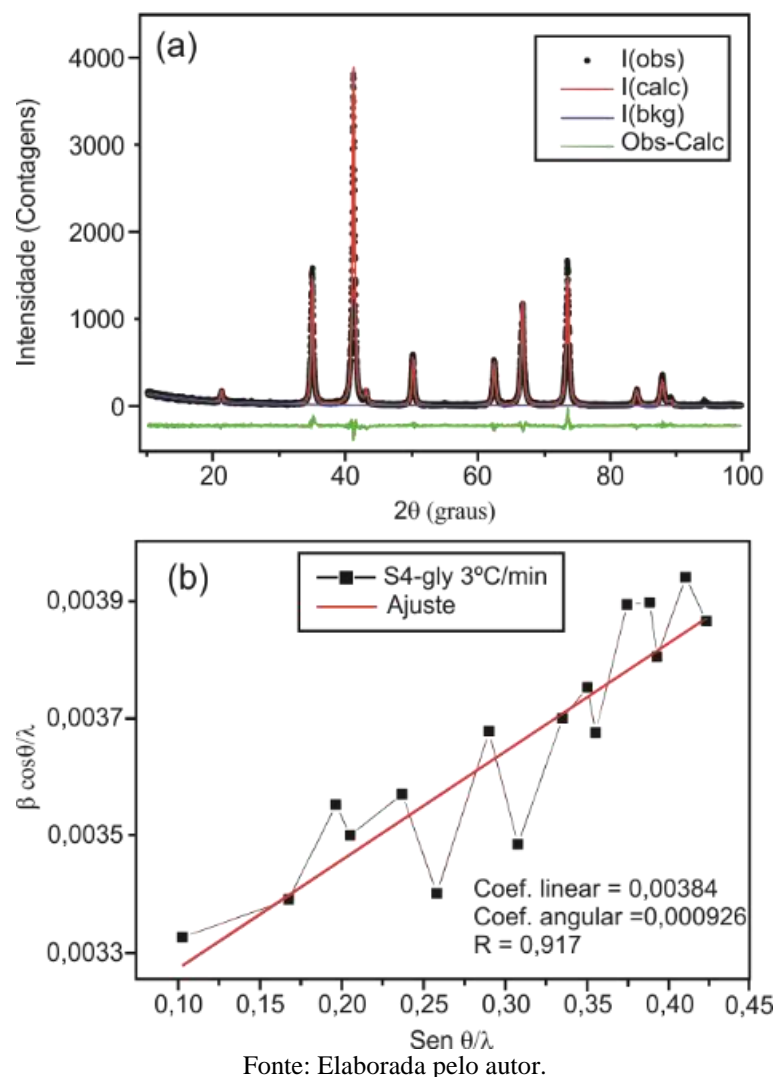


Tabela 6 – Informações cristalográficas para a amostra S4-gly nas taxas de aquecimento de 5 °C por minuto, 4 °C por minuto, 3 °C por minuto e 2 °C por minuto.

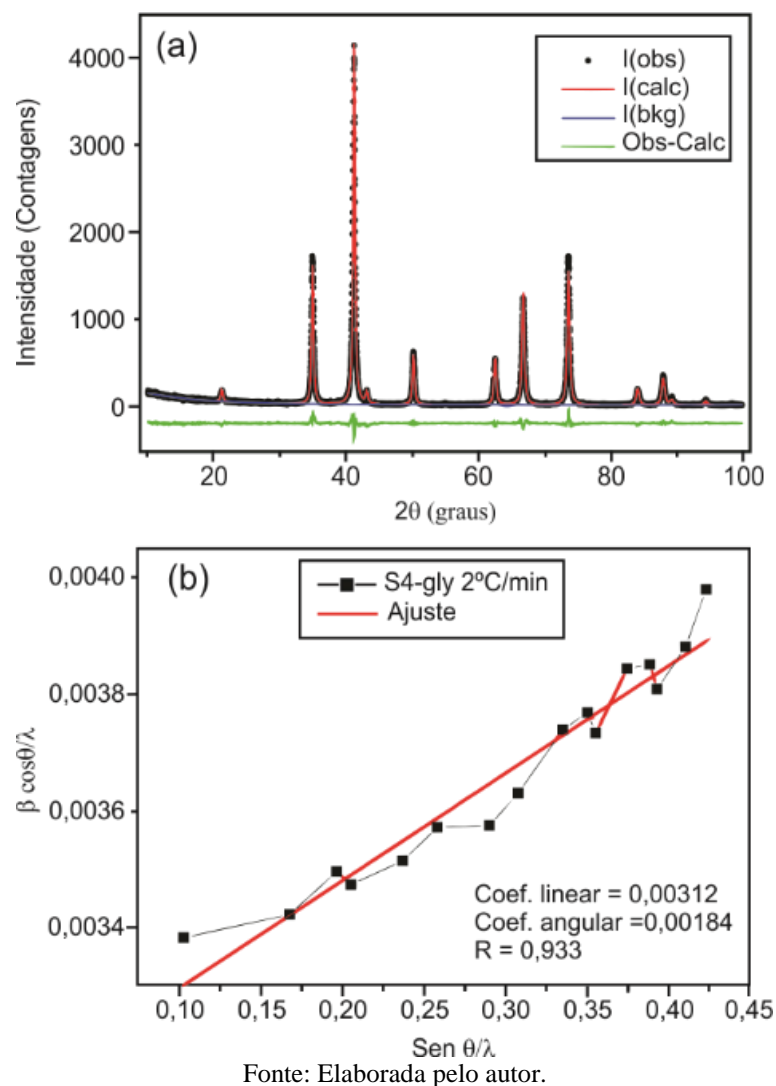
Amostras	S4-gly 5 °C/min	S4-gly 4 °C/min	S4-gly 3 °C/min	S4-gly 2 °C/min
Fases	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Massa (%)	100	100	100	100
Tamanho cristalito-SH ¹ (nm)	27	25	24	27
Tamanho cristalito-WH ² (nm)	30	30	26	32
ϵ	$3,15 \times 10^{-4}$	$5,23 \times 10^{-4}$	$2,31 \times 10^{-4}$	$4,62 \times 10^{-4}$
χ^2	1,06	1,09	1,05	1,08
Rwp (%)	10,59	10,38	10,32	10,53
Parâmetro de rede (Å)	$a=b=c$ 8,444(1)	8,444(1)	8,444(1)	8,444(1)

Fonte: Elaborada pelo autor.

¹ Tamanho obtido pela equação de Scherrer

² Tamanho obtido pela equação de Williamson-Hall

Figura 21 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly (a) e respectivo gráfico de Williamson-Hall (b) sob a taxa de 2 °C por minuto para o quarto estágio da síntese.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dado o conjunto das informações levantadas a manutenção da taxa de 5 °C por minuto representa a melhor condição para obtenção das amostras, uma vez que as demais têm variações estruturais mínimas no estudo, não justificando a mudança.

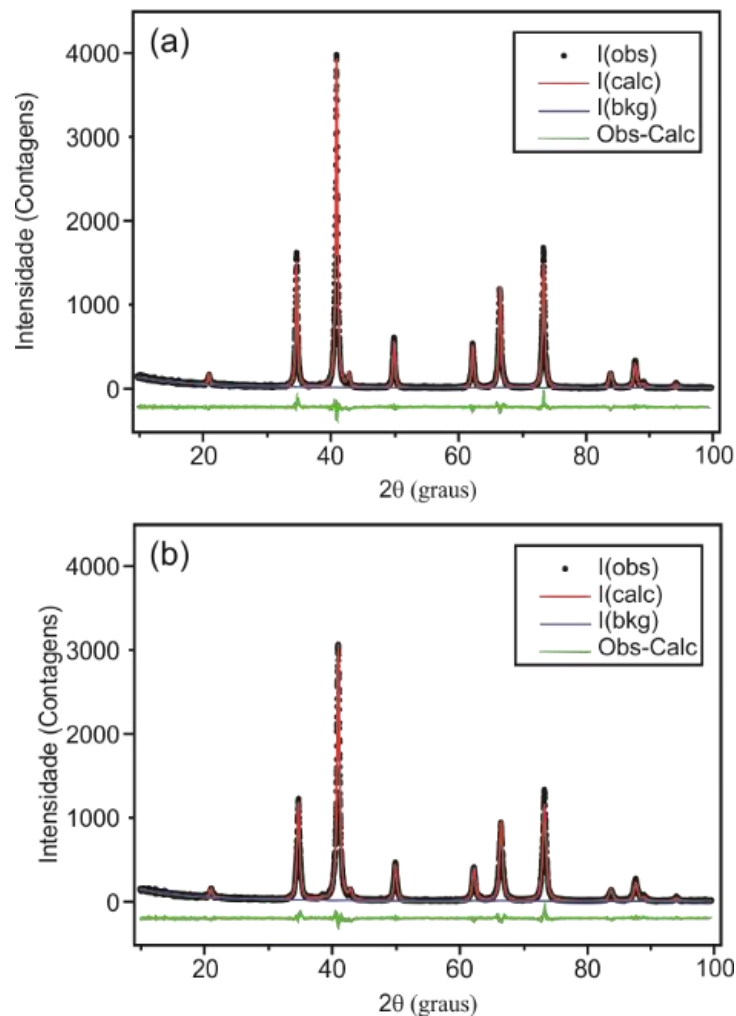
5.1.2.3 Estudo da temperatura de patamar para o quarto estágio do processo de síntese.

Com o estabelecimento da melhor configuração para as taxas de aquecimento, a análise da temperatura de calcinação tornou-se o segundo elemento foco do processo, propondo-se explorar o comportamento do material em condições de temperatura mais brandas. O estudo comparativo foi conduzido sobre as temperaturas de 600 °C, 500 °C e 400 °C. O resultado desse processo é apresentado na Figura 22, Figura 23 e na Tabela 7. Novamente as informações gráficas refletem a qualidade do refinamento alcançado. Nelas é possível perceber

mudanças na *FWHM* para a fase de ferrita acompanhando a alteração na temperatura de calcinação, conforme esperado. Os dados extraídos com o refinamento ratificam a redução do tamanho médio de cristalito para cada amostra.

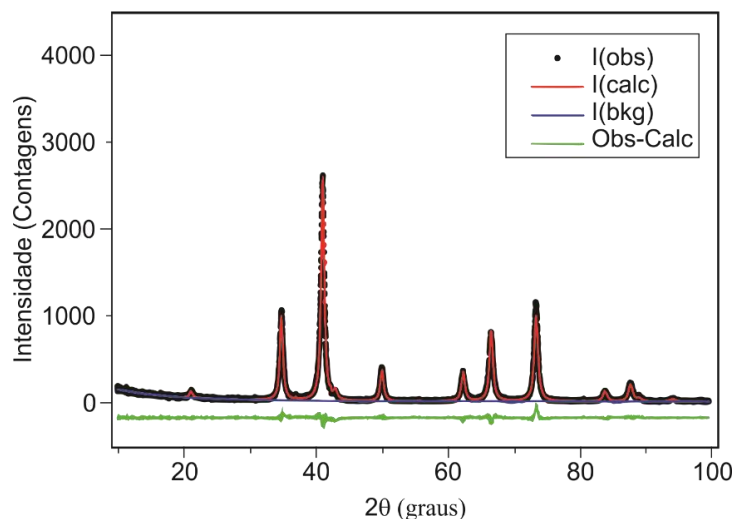
Para as amostras obtidas nas temperaturas de 500 °C e 400 °C o processo de refinamento indicou a existência fases espúrias. A presença de hematita (Fe_2O_3) para a amostra a 500 °C foi observada, revelando que o estabelecimento da fase final de ferrita passa pela supressão de mais uma fase intermediária. A cristalização do óxido em questão confirma a suspeita anteriormente levantado sobre a formação de compostos amorfos contendo ferro em sua estrutura, ligados aos eventos de dissolução observados no segundo estágio da síntese. Para a amostra a 400 °C observa-se ainda resquícios da presença de óxido de zinco referente aos eventos ocorridos no terceiro estágio.

Figura 22 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly variando-se a temperatura final de calcinação: (a) 600 °C e (b) 500 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23 – Padrão de difração refinados para a amostras S4-gly com a temperatura final de calcinação em 400 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 – Informações cristalográficas para as amostras S4-gly produzidas sob a taxa de aquecimento de 5 °C por minuto variando-se a temperatura final de calcinação.

Amostras	S4-gly 600 °C		S4-gly 500 °C		S4-gly 400 °C	
χ^2	1,06		1,06		1,09	
Rwp (%)	10,59		10,32		10,48	
Fases	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	
Massa (%)	100,00	99,06	0,94	99,64	0,36	
Tamanho de cristalito (nm)	27	20	42	18	46	
Parâmetros de rede (Å)	<i>a</i>	8,444(1)	8,443(1)	5,04 (1)	8,441(2)	3,251(7)
	<i>b</i>	8,444(1)	8,443(1)	5,04 (1)	8,441(2)	3,251(7)
	<i>c</i>	8,444(1)	8,443(1)	13,74 (5)	8,441(2)	5,20(2)

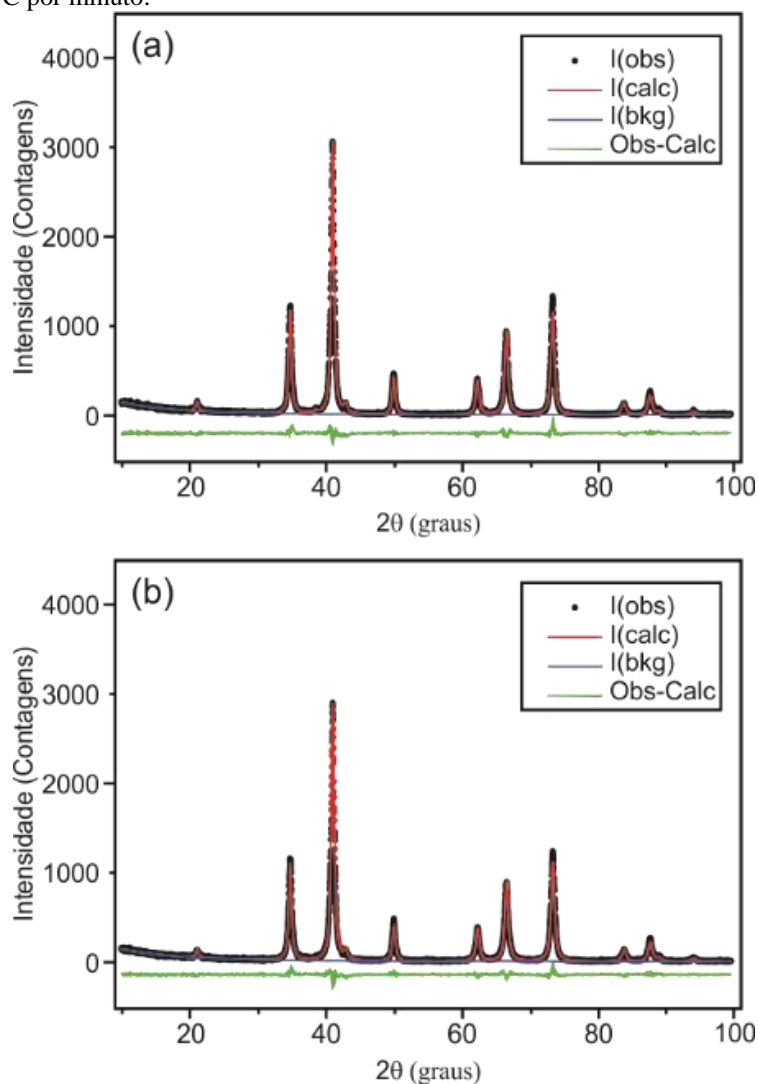
Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento observado deixa claro que tanto a taxa de aquecimento usada, quanto a temperatura de calcinação adotada são elementos fundamentais para o estabelecimento de uma fase pura de ferrita de zinco. Assim, tornasse obrigatório analisar o comportamento das amostras com a alteração na taxa de aquecimento para as temperaturas de 500 °C e 400 °C, considerando-se o fato de além das condições estruturais e morfológicas desejadas, explorar a obtenção desses materiais em condições energéticas mais brandas também configura como um dos objetivos dessa pesquisa.

5.1.2.3.1 Taxas de aquecimento para o quarto estágio do processo de síntese nos patamares de 500 °C e 400 °C.

O estudo conduzido para avaliar o comportamento das amostras nas condições propostas seguiu o padrão adotado em todas as análises anteriores, estabelecendo sempre a comparação do procedimento proposto com a condição que originou o seu desenvolvimento. A taxa de aquecimento escolhida para a comparação foi de 2,5 °C por minuto, baseada no comportamento observado no mesmo estudo para a temperatura de 350 °C. Assim como no caso anterior, a taxa de aquecimento tem influência definida apenas sobre a fase espúria dos óxidos. A Figura 24, Figura 25 e Tabela 8 trazem as informações obtidas no processo.

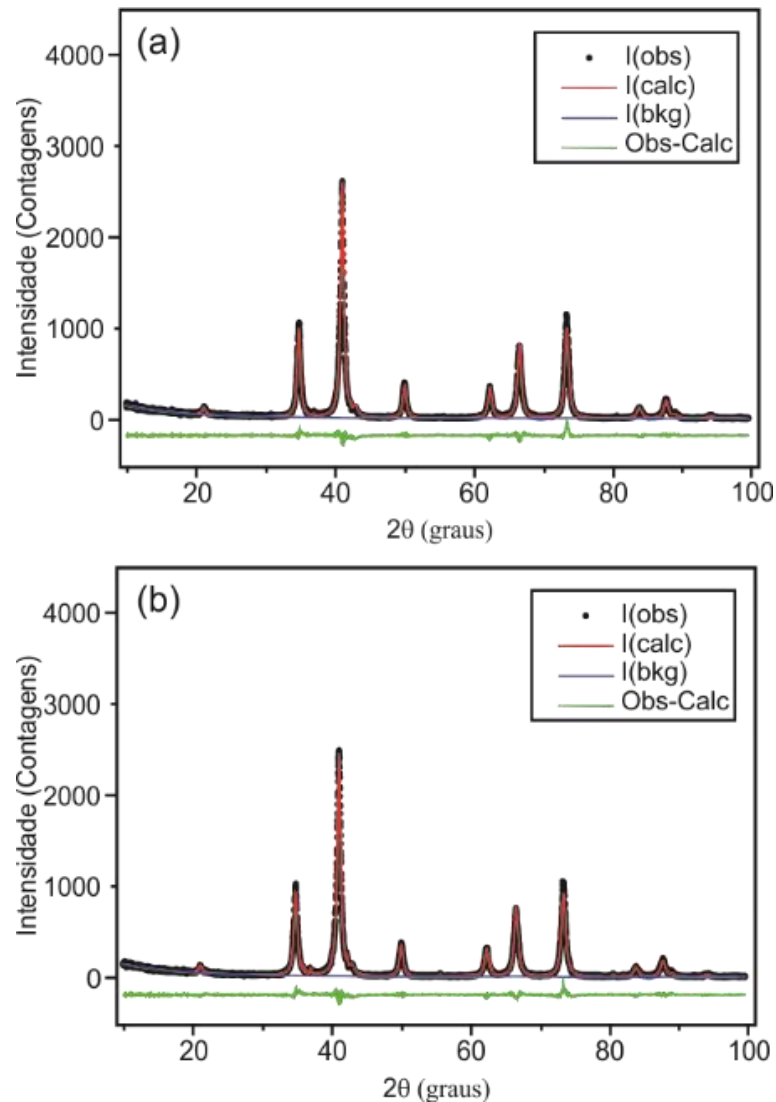
Figura 24 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly na temperatura de calcinação de 500 °C em diferentes taxas de aquecimento: (a) 500 °C sob taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e (b) 500 °C sob taxa de aquecimento de 2,5 °C por minuto.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas condições em análise, somente para a temperatura de 500 °C, sob a taxa de 2,5 °C por minuto, foi possível eliminar a presença do respectivo óxido. Para a amostra em 400 °C o efeito foi contrário, houve um favorecimento da fase, com aumento das dimensões dos cristais e do percentual em peso. O resultado observado nesse caso é similar ao ocorrido com a amostra a 350 °C na condição de taxa de 1 °C por minuto, Tabela 4, o que sugere a ideia de um limite inferior da taxa de aquecimento para a supressão dessas fases.

Figura 25 – Padrões de difração refinados para as amostras S4-gly na temperatura de calcinação de 400 °C em diferentes taxas de aquecimento: (a) 400 °C sob taxa de aquecimento de 5 °C por minuto e (b) 400 °C sob taxa de aquecimento de 2,5 °C por minuto.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8 – Informações cristalográficas para a amostra S4-gly nas taxas de aquecimento de 5 °C e 2,5 °C por minuto, para as temperaturas de calcinação de 500 °C e 400 °C.

Amostras	500 °C		500 °C		400 °C		400 °C	
	5 °C/min		2,5 °C/min		5 °C/min		2,5 °C/min	
χ^2	1,06		1,01		1,09		1,01	
Rwp (%)	10,32		10,09		10,48		10,12	
Fases	ZnFe ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	ZnO	
Massa (%)	99,06	0,94	100	99,64	0,36	99,00	1,00	
Tamanho de cristalito (nm)	20	42	20	18	46	17	63	
Parâmetros de rede (Å)	<i>a</i>	8,443(1)	5,04 (1)	8,443(1)	8,441(2)	3,251(7)	8,441(2)	3,252(7)
	<i>b</i>	8,443(1)	5,04 (1)	8,443(1)	8,441(2)	3,251(7)	8,441(2)	3,252(7)
	<i>c</i>	8,443(1)	13,74 (5)	8,443(1)	8,441(2)	5,20(2)	8,441(2)	5,209(7)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados que foram expostos, sabe-se que dependendo da taxa de aquecimento utilizada, existem duas condições que garantem a obtenção da fase de ferrita de zinco pura na amostra, a depender da temperatura de patamar utilizada. Contudo, para completude do estudo ainda se faz necessário analisar o terceiro elemento essencial no processo de calcinação, o tempo em patamar.

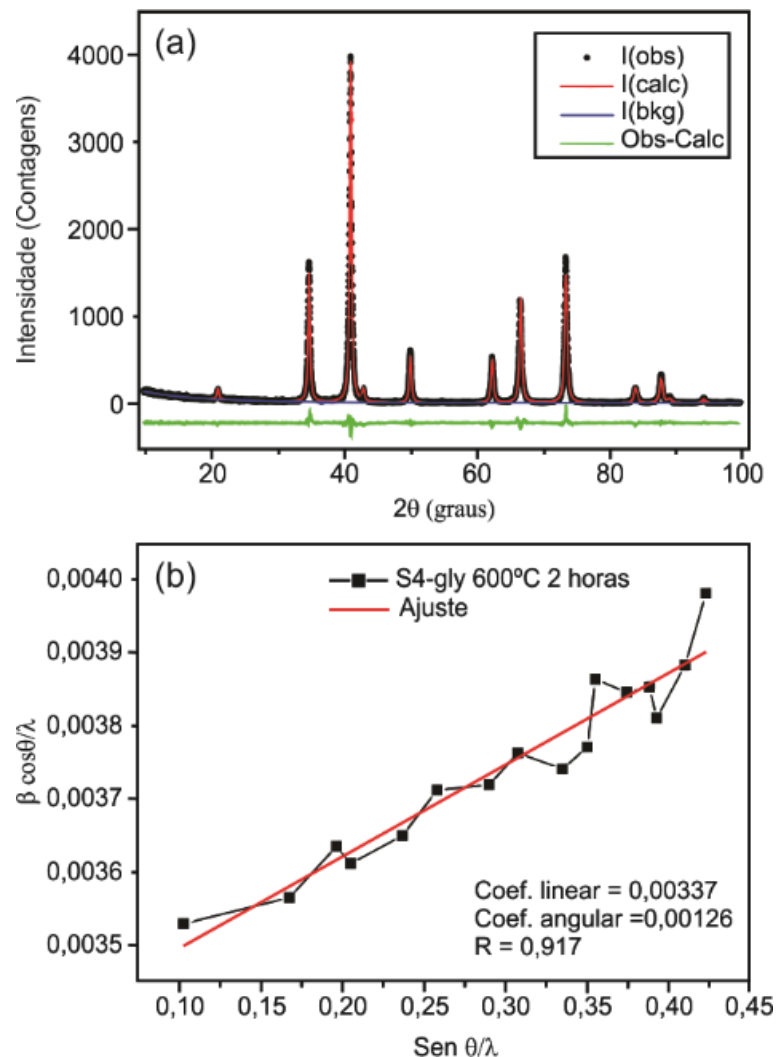
5.1.2.4 Estudo do tempo em patamar para o quarto estágio do processo de síntese.

As temperaturas de patamar de 600 °C e 500 °C associadas as taxas de aquecimento de 5 °C por minuto e 2,5 °C por minuto, respectivamente, representam as condições de calcinação mais adequadas para a obtenção da ferrita de zinco livre de fases espúrias. O estudo do tempo em patamar proposto objetiva avaliar se a situação de pureza observada é exclusivamente estabelecida pelas características anteriormente analisadas ou se essa condição apresenta uma vertente temporal, além de observar possíveis efeitos estruturais decorrentes do tempo de permanência nas condições de calcinação. Os tempos adotados na avaliação foram 2 h, 1 h e 0 h. A condição de 0 h representa o desligamento imediato do aquecimento do forno ao se atingir a tempera de patamar.

As informações obtidas para a amostra a 600 °C são apresentadas na Figura 26, Figura 27, Figura 28 e na Tabela 9. Os ajustes obtidos para o perfil calculado no refinamento

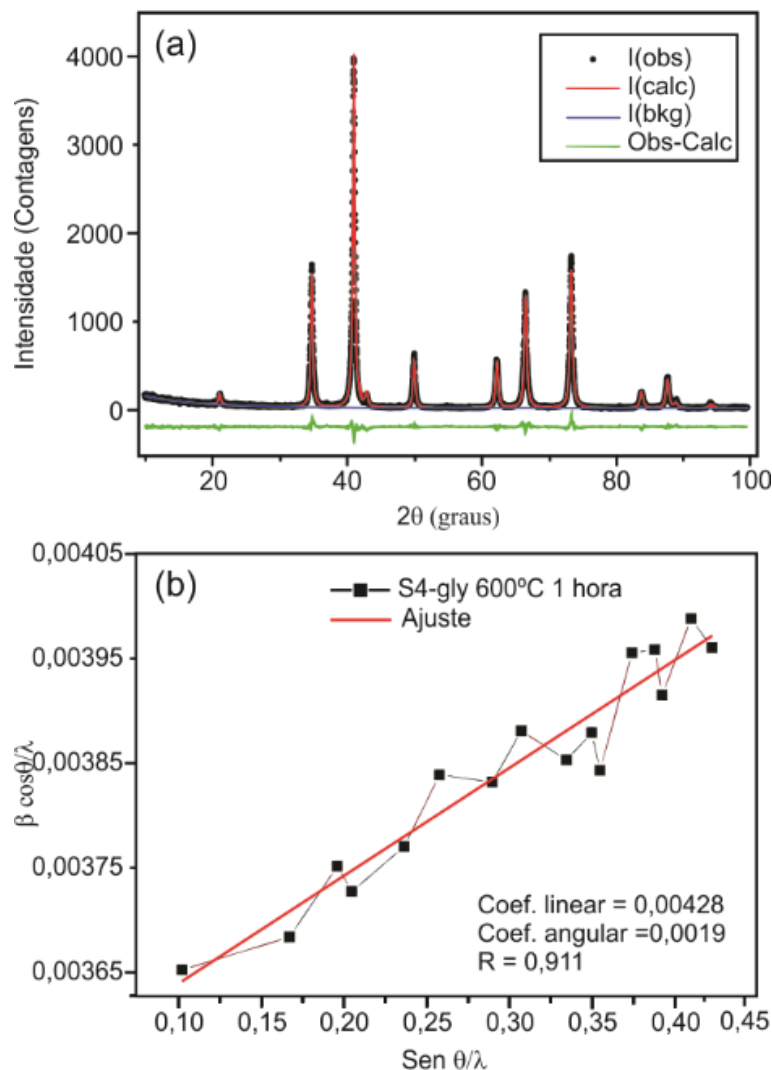
são aceitáveis, exibindo boa concordância com as informações observadas. Em todas as amostras apenas a fase de ferrita de zinco é identificada. O tempo de calcinação na evolução do tamanho médio dos cristalitos é nítido, praticamente atingindo o seu tamanho final após a primeira hora de calcinação. O parâmetro de rede nas condições analisadas tem um comportamento invariável. As informações extraídas utilizando o gráfico de Williamson-Hall novamente estão presentes e assim como na situação em que a taxa de aquecimento foi analisada, o tempo em que a amostra passa em aquecimento não interfere na microdeformação do material permanecendo na ordem de 10^{-4} . O conjunto de dados reunidos indica que para condição de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto para a rampa de aquecimento, o tempo ideal de calcinação seria de 0 horas, uma vez que o material atinge as melhores definições estruturais e o menor tamanho médio de cristalito enquanto está na rampa de aquecimento.

Figura 26 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com tempo de calcinação de 2 horas: (a) Padrão de difração refinado e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 600 °C com tempo de calcinação de 1 horas: (a) Padrão de difração refinados e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.



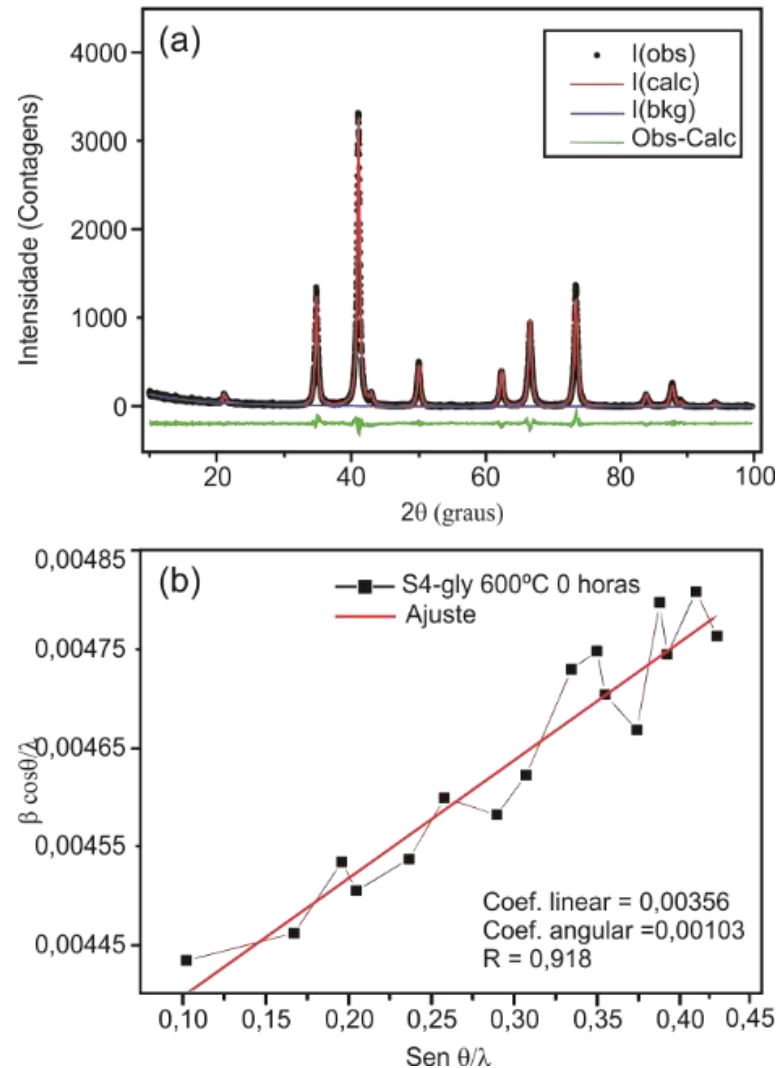
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 – Informações cristalográficas para as amostras S4-gly na temperatura de 600 °C com diferentes tempos de calcinação.

Amostras	S4-gly 600 °C 2horas	S4-gly 600 °C 1 hora	S4-gly 600 °C 0 hora
fase	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄
Massa (%)	100	100	100
Tamanho cristalito-SH (nm)	27	26	21
Tamanho cristalito-WH (nm)	30	28	23
ϵ	$3,15 \times 10^{-4}$	$2,57, \times 10^{-4}$	$2,97 \times 10^{-4}$
χ^2	1,06	1,06	1,07
Rwp (%)	10,59	10,22	10,29
Parâmetro de rede (Å)	$a=b=c$ 8,444(1)	8,443(1)	8,442(1)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 28 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 600 °C com tempo de calcinação de 0 horas: (a) Padrão de difração refinados e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.



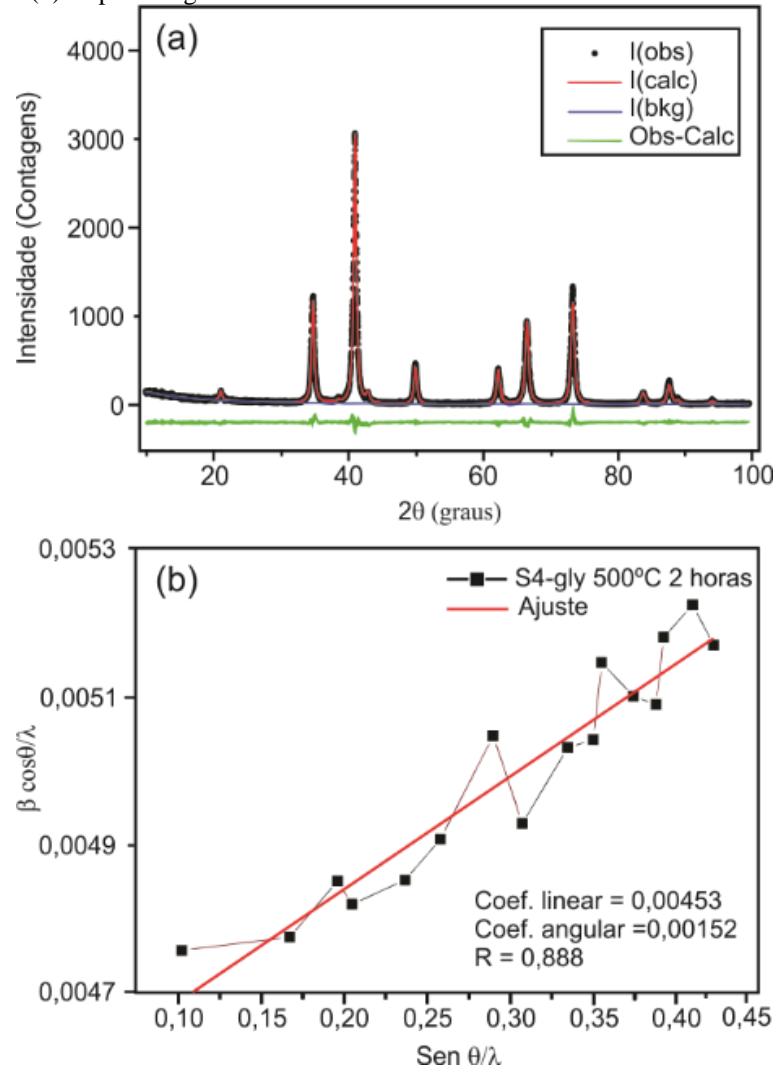
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 29, Figura 30, Figura 31 e na Tabela 10 constam os dados obtidos com o refinamento da amostra na temperatura de 500 °C nos diferentes tempos de calcinação.

A correlação obtida entre o perfil calculado e observado, durante a execução do processo de refinamento de Rietveld, para todas as amostras é próxima. Os valores encontrados para os coeficientes de confiabilidade do processo refletem esse comportamento. Diferentemente da amostra a 600 °C, praticamente não há mudanças no tamanho médio do cristalito ao longo tempo, assim como para as informações do parâmetro de rede, sugerindo que a mudança estrutural, nesse caso, é uma característica influenciada apenas pela temperatura. Em relação a pureza do material obtido, observa-se que somente quando a amostra está na condição de tempo de calcinação igual a 2 horas é possível obter a ferrita de zinco como sendo a única fase presente. Para os tempos de 0 hora e 1 hora a fase de óxido de zinco ainda é identificada, contudo, o seu tamanho diminui com a progressão do tempo indicando o seu

consumo assim como foi observado anteriormente no estudo realizado para a taxa de aquecimento no terceiro estágio do processo de síntese.

Figura 29 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 500 °C com tempo de calcinação de 2 horas: (a) Padrão de difração refinado e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.

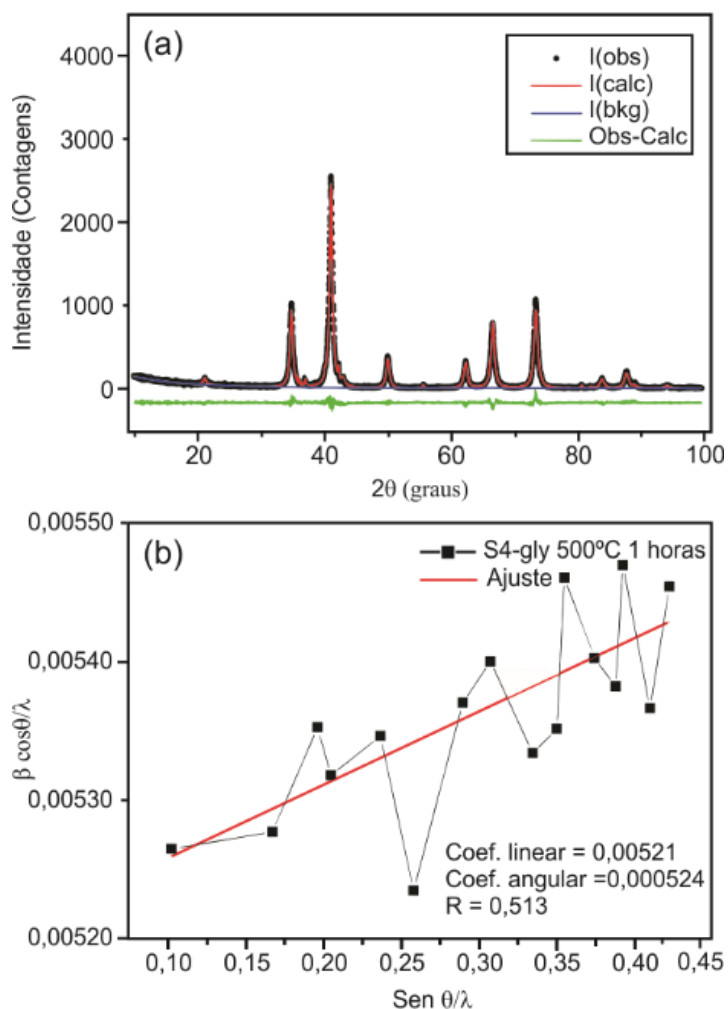


Fonte: Elaborada pelo autor.

A informação estrutural relacionada a microdeformação do material apresentou comportamento semelhante as amostras anteriores, mantendo a ordem de grandeza, a não ser para a condição de 0 horas que exibiu ordem de 10^{-5} , comparável a microdeformação da amostra padrão utilizada na pesquisa.

Para as condições exploradas na temperatura de 500 °C a definição do tempo que reúne as melhores características para a obtenção da amostra dentro dos objetivos esperados baseou-se somente na obtenção desta sem a presença de fases espúrias, considerando os dados obtidos. Assim, a condição de tempo de 2 horas representa o parâmetro ideal para essa temperatura de calcinação.

Figura 30 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 500 °C com tempo de calcinação de 1 hora: (a) Padrão de difração refinado e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.



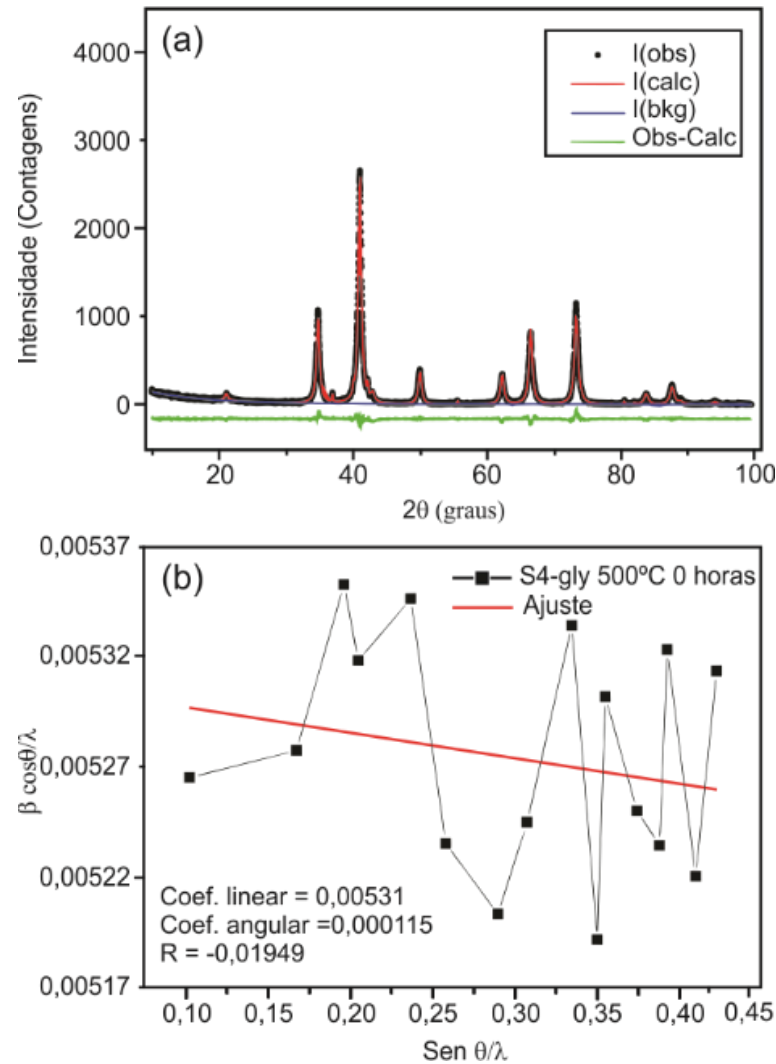
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 – Informações cristalográficas para as amostras S4-gly na temperatura de 500 °C em diferentes tempos de calcinação.

Amostras	S4-gly 500 °C 2horas	S4-gly 500 °C 1 hora	S4-gly 500 °C 0 hora
χ^2	1,01	1,00	1,02
Rwp (%)	10,09	10,29	10,07
Fases	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄ ZnO	ZnFe ₂ O ₄ ZnO
Massa (%)	100	98,22 1,78	98,38 1,62
Tamanho cristalito-SH (nm)	20	19 52	19 65
Tamanho cristalito-WH (nm)	22	19 -	19 -
ϵ	$3,80 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-4}$ -	$2,88 \times 10^{-5}$ -
Parâmetros de rede (Å)	<i>a</i>	8,443(1) 8,442(2)	3,250(2) 8,442(2) 3,250(2)
	<i>b</i>	8,443(1) 8,442(2)	3,250(2) 8,442(2) 3,250(2)
	<i>c</i>	8,443(1) 8,442(2)	5,208(5) 8,442(2) 5,208(6)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 31 – Estudo de calcinação para a amostra S4-gly a 500 °C com tempo de calcinação de 0 horas: (a) Padrão de difração refinado e (b) respectivo gráfico de Williamson-Hall.



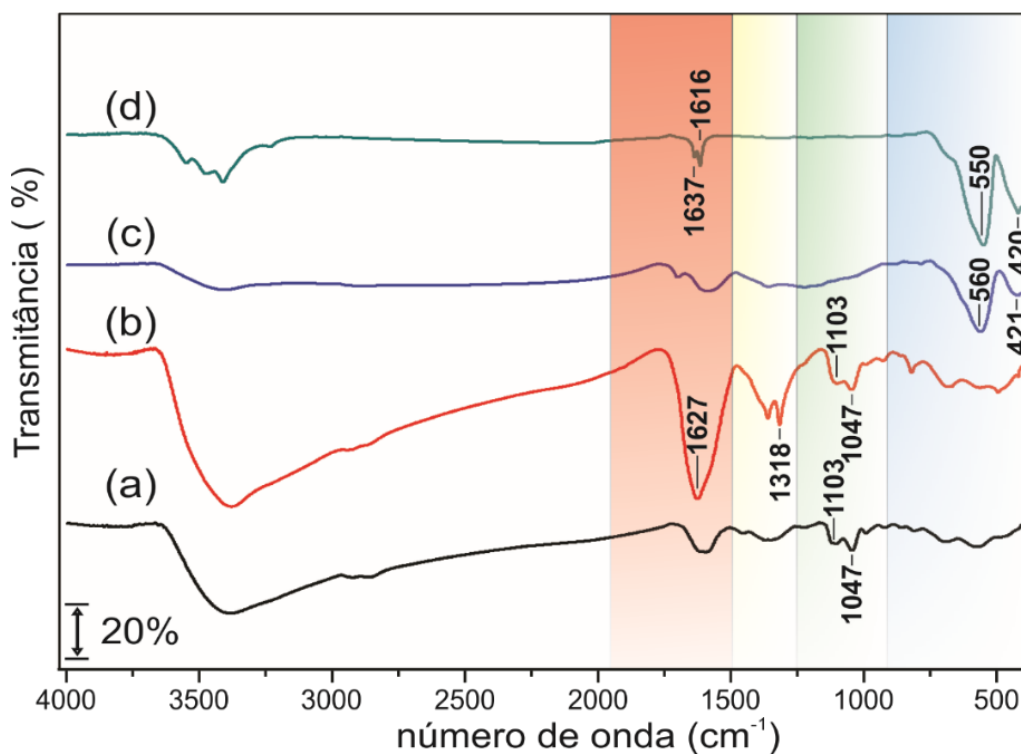
Fonte: Elaborada pelo autor.

Para cada uma das temperaturas que possibilitam a formação da fase pura de ferrita de zinco foi definida a melhor combinação dos parâmetros analisados dentro dos objetivos propostos. Porém, ainda é possível observar que entre essas duas temperaturas existe uma que se destaca quanto a questão energética. A amostra produzida na condição de 600 °C sob as rampas de 2 °C e 5°C por minuto, para o terceiro e quarto estágio, respectivamente, com o patamar de 0 horas representa essa condição, pois, apesar de ser um valor de temperatura mais alto comparado a condição de 500 °C, nessa configuração a amostra não necessita de tempo algum em patamar para atingir as características desejadas, representando uma economia de energia e tempo, justificando a escolha desse conjunto de condições como ideais para a serem aplicadas na síntese da ferrita de zinco pretendida aqui.

5.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FT-IR*)

A Figura 32 e a Figura 33 trazem os espectros de *FT-IR* das amostras preparadas usando o método modificado e o tradicional, respectivamente. A presença de interações coordenadas dos cátions de Zn^{2+} e Fe^{3+} sob a estrutura do espinélio e absorções características relacionadas a compostos orgânicos diferentes do glicerol foram observados. A amostra S1-gly, Figura 32a, apresenta bandas atribuídas a vibrações de estiramento da ligação C-O, para álcoois secundários, em 1103 cm^{-1} e 1047 cm^{-1} , associadas a presença do glicerol (PARVEEN; TREMILIOSI-FILHO, 2016). A banda característica da vibração de estiramento para a ligação O-H da molécula de água adsorvida foi observada na região do espectro em 1619 cm^{-1} na amostra S2-Ø, Figura 33b, (CUI et al., 2013; SUNDARARAJAN; JOHN KENNEDY; JUDITH VIJAYA, 2015). O comportamento vibracional em todo o espectro para esta amostra é similar ao registrado na amostra S1-Ø, Figura 33a; concordando com os resultados encontrados para ambas pela técnica de DRX a respeito da não existência de diferenças observáveis entre as duas primeiras etapas do método tradicional.

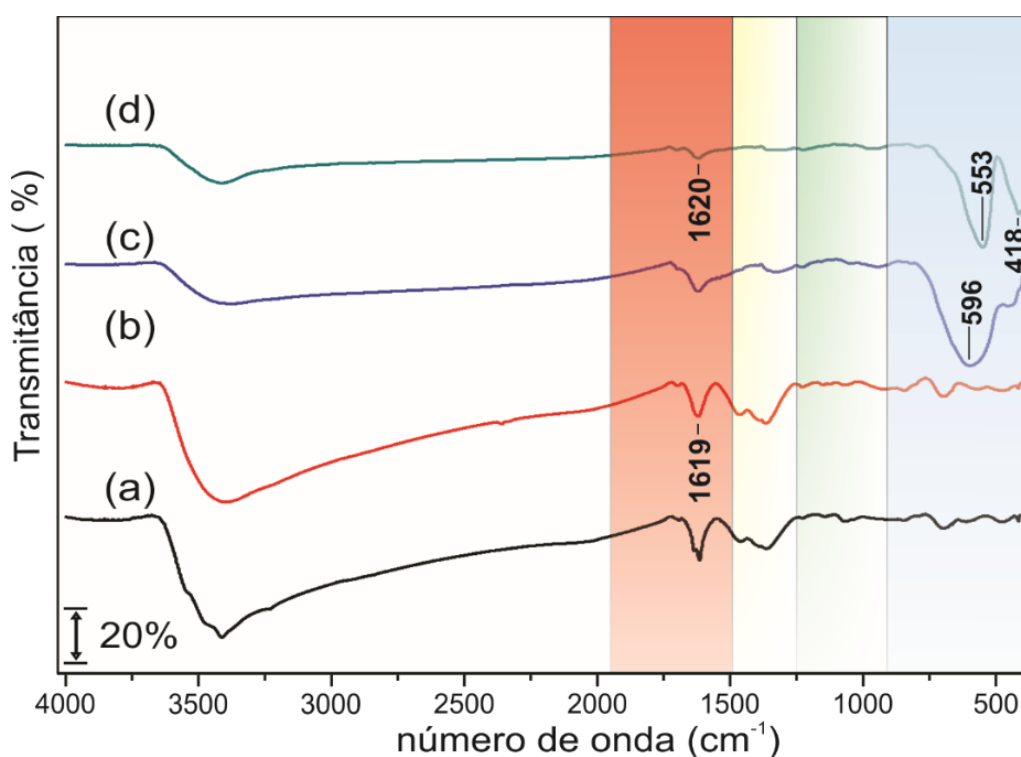
Figura 32 – Espectros de *FT-IR* das amostras obtidas pelo método modificado: (a) amostra S1-gly, (b) amostra S2-gly, (c) amostra S3-gly e (d) amostra S4-gly.



A vibração de flexão da molécula da água (O-H) está presente na amostra S2-gly em 1627 cm^{-1} , Figura 32b. O comportamento padrão para esta vibração na mesma região foi

determinado no espectro obtido na amostra S1-gly. Comparativamente este intervalo apresenta um aumento na intensidade e deslocamento para maior frequência. Estas mudanças sugerem a ocorrência de uma superposição de bandas neste intervalo. De fato, este comportamento se deve a absorções características relacionadas a vibração de estiramento da ligação C=O que também apresenta interação na mesma região do espectro (PARDESHI; PATIL, 2009). A banda localizada em 1318 cm^{-1} reforça esta evidência; pois é associada a vibração simétrica da ligação C=O (SHAMSIPUR; ROUSHANI; POURMORTAZAVI, 2013).

Figura 33 – Espectros de *FT-IR* das amostras obtidas pelo método tradicional: (a) amostra S1-Ø, (b) amostra S2-Ø, (c) amostra S3-Ø e (d) amostra S4-Ø.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A alteração no ambiente químico das ligações na amostra S2-gly em relação a sua antecessora é condizente com a ocorrência de reações de oxidação do glicerol e engloba a possibilidade de que produtos como os ácidos glicérico, glicólico, fórmico e oxálico tenham sido formados nesse processo (KANT SHARMA; GHOSE, 2015a, 2015b). A presença do sal correspondente do ácido oxálico, o oxalato de zinco; confirmado pelo refinamento de Rietveld na análise do DRX, reforça a coerência na interpretação destes dados. As absorções características para o glicerol ainda estão presentes na amostra.

Para a terceira e quarta etapa das sínteses absorções características da estrutura da ferrita de zinco são observadas. De acordo com as regras de seleção para o grupo espacial O_h^7 , que detalha o comportamento da estrutura espinélio para a ferrita do tipo normal, quatro modos

ativos t_{1u} triplamente degenerados são esperados. (WALDRON, 1955; SLATINEANU et al., 2012). Na amostra S4-gly, Figura 32d, o primeiro deles, ν_1 , é observado em 550 cm^{-1} e o segundo, ν_2 , em 420 cm^{-1} . Estes modos correspondem à vibração de estiramento intrínseca da ligação de Zn-O nos sítios tetraédricos e à ligação Fe-O nos sítios octaédricos, respectivamente. (GHARAGOZLOU; BAYATI, 2015; KANT SHARMA; GHOSE, 2015a; SUNDARARAJAN; JOHN KENNEDY; JUDITH VIJAYA, 2015) A amostra S4-Ø, Figura 33d, apresentou as mesmas bandas em 553 cm^{-1} e 418 cm^{-1} .

As vibrações ν_1 e ν_2 estão igualmente presentes nas amostras S3-gly, Figura 32c, e S3-Ø, Figura 33c. Contudo, na comparação com as amostras S4 correspondentes, leves deslocamentos na posição destas bandas foram notados. A alteração na posição central da banda para a ν_1 entre as amostras de S3-gly e S4-gly é de apenas 10 cm^{-1} (560 cm^{-1} e 550 cm^{-1}), enquanto que para amostras de S3-Ø e S4-Ø a diferença é de 43 cm^{-1} (596 cm^{-1} e 553 cm^{-1}). A mudança no número de onda na posição central desta banda é atribuída a variações no comprimento das ligações zinco-oxigênio no sítio tetraédrico, o que indica que a amostra preparada com glicerol alcança uma estrutura melhor definida a partir de uma temperatura de calcinação mais baixa.

Extensos ombros próximos a ν_1 e ν_2 para as amostras no terceiro estágio são observados, permanecendo nas amostras S4 independentemente do método. Esse comportamento é atribuído a presença de cátions com diferentes estados de valência nos sítios tetraédricos e octaédricos. (PRADEEP; PRIYADHARSINI; CHANDRASEKARAN, 2011; VEENA et al., 2018). A análise de DRX apresentou a mesma evidência para a amostra final de cada método, indicando parâmetros de rede compatíveis com ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos por mais de um tipo de cátion. Os estudos posteriores de calcinação realizados para o método modificado demonstraram que as alterações propostas provocaram uma separação dos cátions entre esses sítios, passando a exibir parâmetros de rede equiparáveis com uma ferrita com baixo grau de inversão. A amostra representativa desse estudo foi analisada por *FT-IR* assinalando o mesmo comportamento. A absorção espectral desta amostra é apresentado na Figura 34, com ampliação da região no intervalo de 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} destacado na Figura 35.

A comparação entre as amostras antes e depois do estudo de calcinação reitera a validade da condição aplicada. Os ombros próximos a ν_1 e ν_2 não são mais observados na amostra obtida sob o novo protocolo de calcinação, Figura 34b, e a posição central das bandas características para o espinel do tipo normal são mantidas praticamente inalteradas.

Figura 34 – Comparação entre os espectros de *FT-IR* das amostras obtidas antes e depois da realização do estudo de calcinação: (a) amostra S4-gly após o estudo de calcinação, (b) amostra S4-gly antes do estudo.

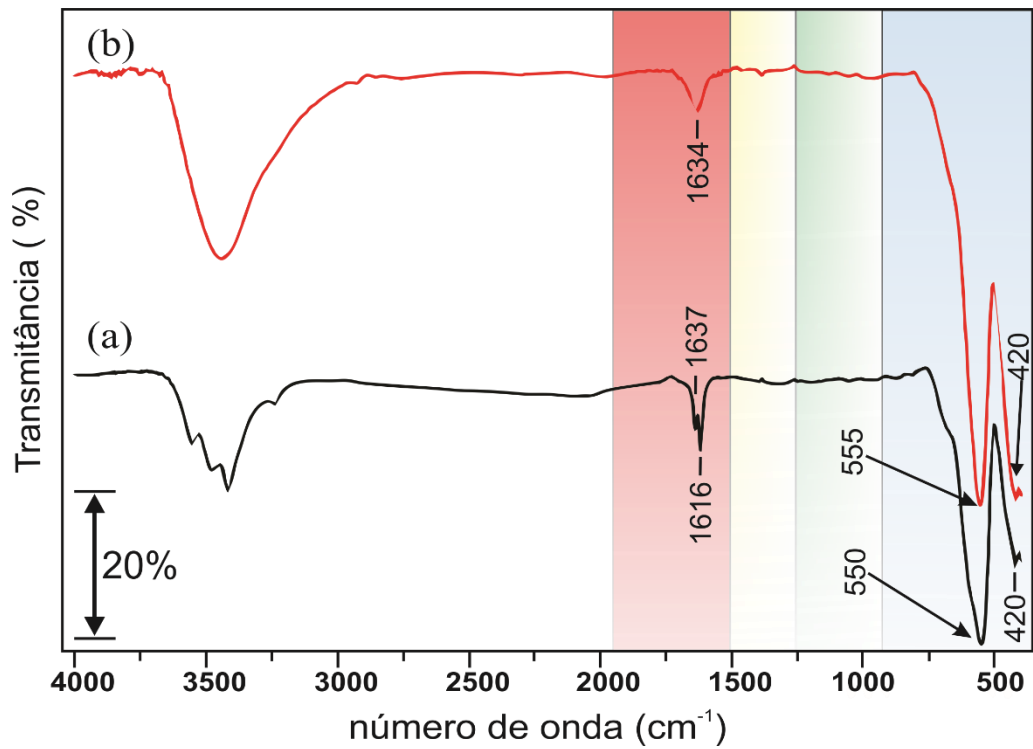
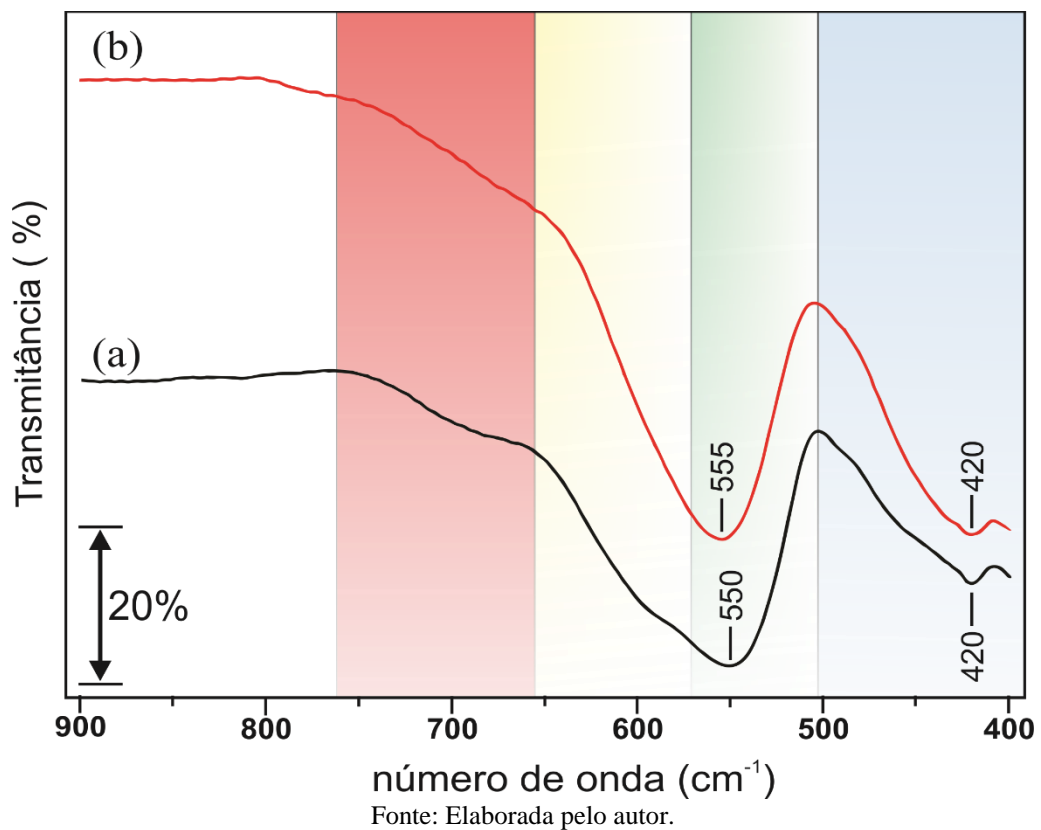


Figura 35 – Ampliação da região espectral entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} : (a) amostra S4-gly após o estudo de calcinação, (b) amostra S4-gly na condição anterior ao estudo de calcinação.

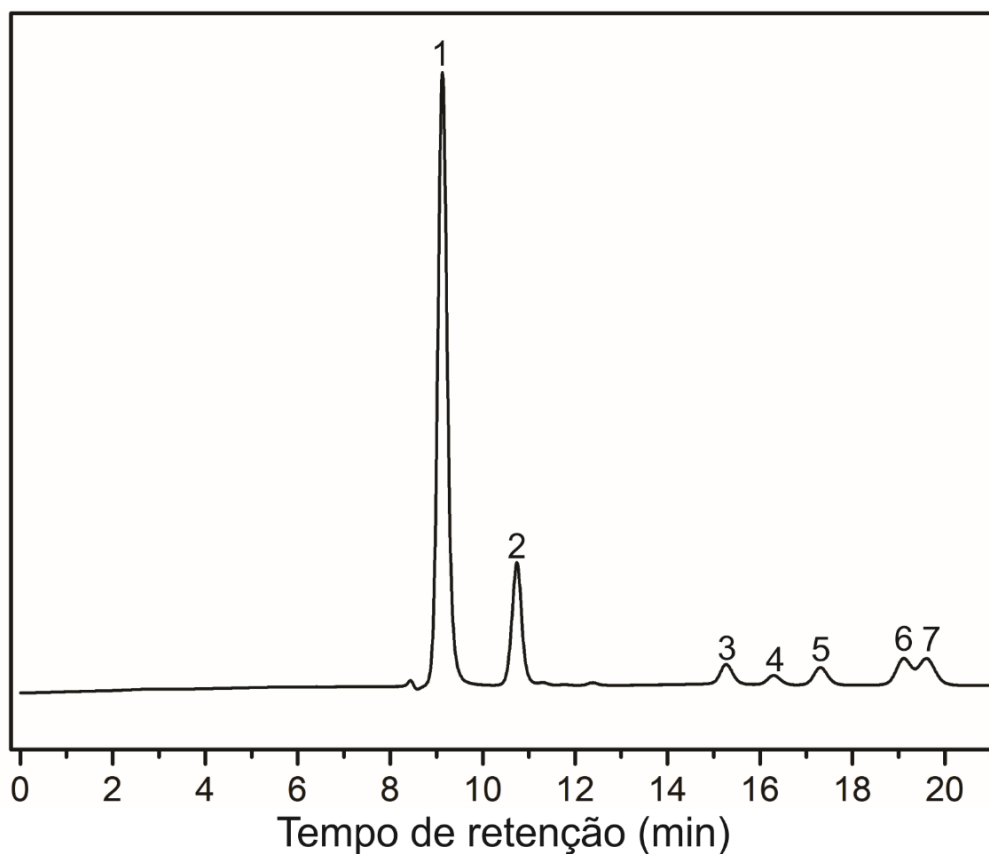


A ausência de ombros durante a análise para a nova condição de calcinação é visualizada de forma nítida na ampliação da região de interesse na Figura 35. O esquema de cores presentes na figura destaca os intervalos onde ocorreram as mudanças na absorção característica das ligações cátions-oxigênio, evidenciando a ausência dos cátions com diferentes valências nos respectivos sítios característicos da estrutura.

5.3 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A Figura 36 apresenta o cromatograma para os possíveis produtos derivados da oxidação do glicerol. As análises de *HPLC* foram conduzidas procurando-se avaliar a ocorrência desta oxidação durante o segundo estágio do método modificado. A escolha dos padrões analisados foi realizada com base na literatura, orientada pela recorrência destes produtos nas reações de oxidação desse álcool (AMANIAMPONG *et al.*, 2018; KOMBALIAH *et al.*, 2017; FARNETTI; CROTTI, 2016; JIN *et al.*, 2016; KATRYNIOK *et al.*, 2011).

Figura 36 – Possíveis produtos derivados da oxidação do glicerol. Cromatograma da solução contendo os reagentes utilizados como padrões analíticos com concentrações individuais de $0,142 \text{ g L}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Descriminação dos picos: 1 ácido oxálico, 2 ácido tartrônico, 3 ácido glicérico, 4 gliceraldeído, 5 ácido glicólico, 6 dihidroxiacetona e 7 ácido fórmico.

Os picos sem identificação não pertencem a nenhum dos analitos preparados e estão relacionados com impurezas introduzidos na medida durante a análise da amostra. Na Tabela 11 estão contidos os tempos de retenção para todos os padrões analíticos utilizados.

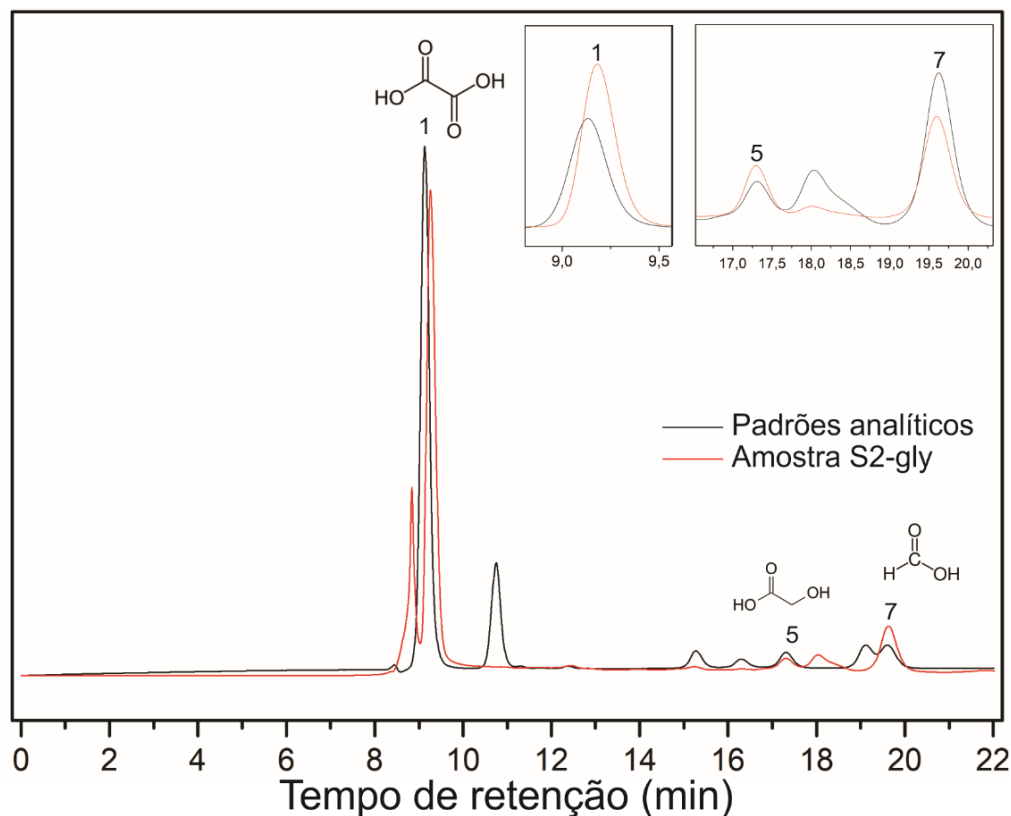
Tabela 11 – Tempos de retenção para os padrões utilizados na identificação dos produtos oxidados.

Picos	Padrão injetado	Tempo de retenção (min)
1	Ácido oxálico	9,13
2	Ácido tartrônico	10,74
3	Ácido glicérico	15,27
4	Gliceráldeido	16,30
5	Ácido glicólico	17,31
6	Dihidroxiacetona	19,12
7	Ácido fórmico	19,60

Fonte: Elaborada pelo autor.

O cromatograma medido para a amostra S2-gly é apresentado na Figura 37. As informações contidas na imagem determinam a ocorrência de reações de oxidação.

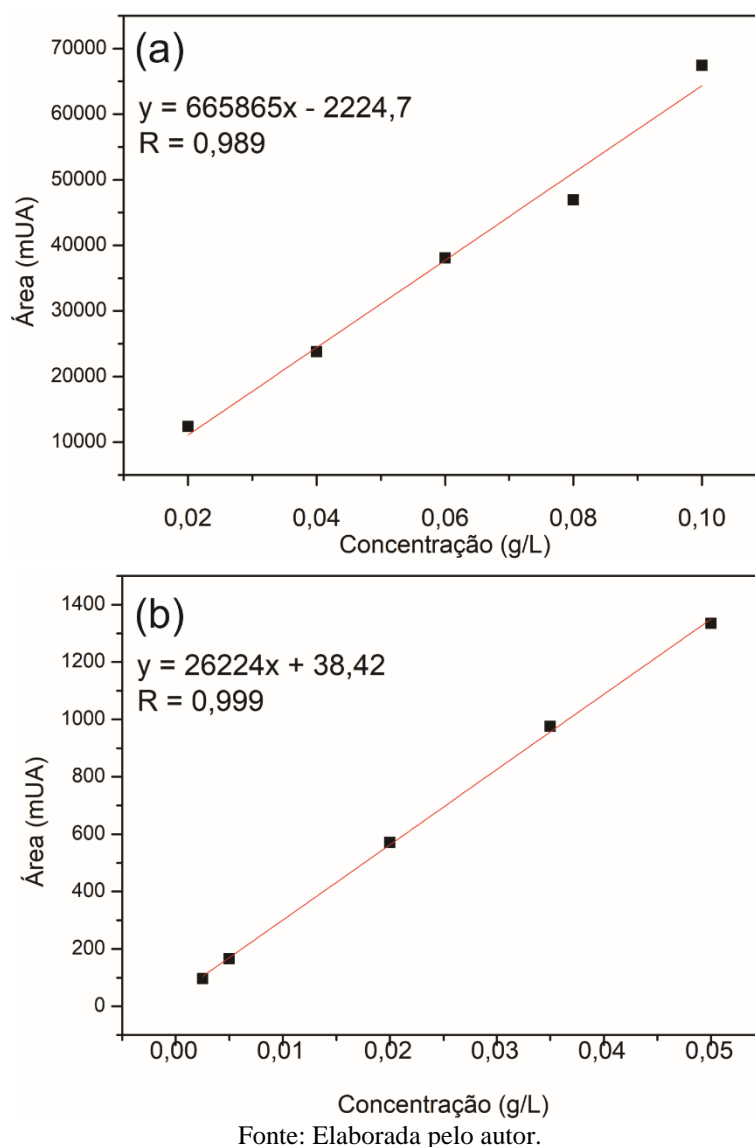
Figura 37 – Cromatograma comparativo da amostra S2-gly com a solução dos padrões para identificação dos produtos formados. Os insets contidos na imagem destacam o processo de dopagem realizado para confirmação dos compostos identificados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A comparação entre os tempos de retenção dos padrões e os produtos oxidados indica a formação de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), ácido glicólico ($C_2H_4O_3$) e ácido fórmico (CH_2O_2). A identificação desses ácidos orgânicos reforça as evidências apontadas até o momento sobre a atuação das reações de oxidação como elemento motriz da modificação da síntese. Na Figura 37, a região destacada no *inset* refere-se à comparação entre os cromatogramas da amostra S2-gly e o da mesma amostra dopada com os padrões dos ácidos identificados, reiterando a identificação dos produtos. Conforme a análise, a reação de oxidação ocorrida é orientada para a clivagem da molécula de glicerol, com os produtos gerados apresentando dois ou apenas um carbono em suas cadeias. A quantificação dos produtos obtidos foi realizada com base na construção de curvas de calibração utilizando os padrões. A Figura 38 estabelece a relação entre a concentração e a área dos picos dos ácidos oxálico e glicólico.

Figura 38 – Curva de calibração para quantificação dos produtos obtidos: (a) ácido oxálico e (b) ácido glicólico.



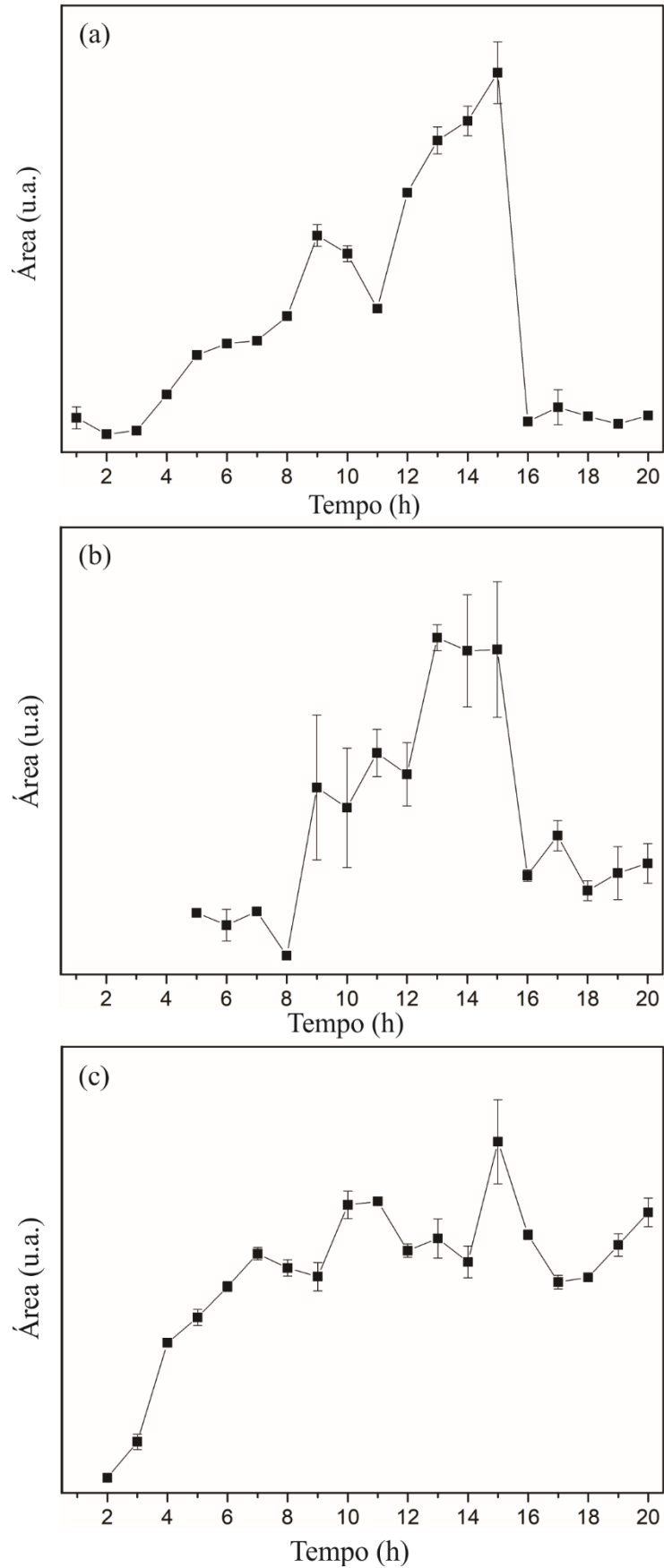
Os valores de concentração encontrados para os ácidos oxálico e glicólico na amostra foram de 0.096 g L^{-1} e 0.090 g L^{-1} , respectivamente. A diferença entre as áreas dos picos na Figura 37 reflete o comportamento de cada orgânico em relação a absorção do comprimento de onda emitido pelo detector durante a análise, e necessariamente não está associada a uma diferença na concentração de cada analito. A curva de calibração para quantificação do ácido fórmico infelizmente não pôde ser construída por questões técnicas relacionadas ao equipamento. No entanto, a partir da comparação entre as áreas dos picos de ácido fórmico para amostra do padrão analítico e da amostra S2-gly na Figura 37, pode-se qualitativamente estimar que a concentração desse orgânico em aproximadamente duas vezes o valor da concentração de $0,142 \text{ g L}^{-1}$ da amostra padrão, dado que a área dos picos apresentam essa mesma relação.

Os dois produtos quantificados estão em concentrações muito próximas na amostra, porém, a quantidade de ácido fórmico produzida apresenta uma estimativa bastante superior a essa concentração. Em estudos onde há a obtenção dos ácidos oxálico e glicólico como produtos estáveis da oxidação do glicerol, tanto propostas mecanicistas que atribuem à reações independentes como a causa desta formação (DIMITRATOS et al., 2016; KOMBALIAH et al., 2017), quanto reações subsequentes em que o ácido glicólico é consumido em favor do ácido oxálico são consideradas (WANG et al., 2015; YANG et al., 2016). Independente do mecanismo presente no processo, a clivagem da molécula que precede os ácidos glicólico e/ou oxálico também promove a formação do ácido fórmico sob as mesmas vias reacionais.

Dado esse fato, é esperado que a quantidade de ácido fórmico paralelamente produzida seja superior aos outros dois ácidos. Contudo, o vínculo reacional que os possibilita também impõe uma relação de proporcionalidade entre esses produtos de 1:1. Logo, não é possível relacionar a diferença entre as concentrações dos ácidos apenas como o resultado dos mecanismos de oxidação citados. O questionamento sobre a razão desse comportamento passa a ser um ponto importante para o entendimento das transformações ocorridas. Assim, um acompanhamento da evolução de cada ácido com o passar do tempo foi realizado, afim de estabelecer uma relação de causa entre as diferenças de concentração existentes. O resultado deste estudo é apresentado na Figura 39, observando-se a variação nas áreas dos picos de cada composto ao longo das 15 horas em que o estágio se processa, estendendo-se essa análise até 20 horas para um completo entendimento das tendências presentes.

Os gráficos analisados demonstram uma crescente evolução na área de todos os produtos durante as 15 primeiras horas do estudo. No entanto, para o intervalo de tempo superior a 15 horas, um decréscimo significativo na área do pico de ácido oxálico é registrado, também havendo perdas para os ácidos glicólico e fórmico.

Figura 39 – Evolução da área dos picos ao longo do tempo: (a) ácido oxálico, (b) ácido glicólico e (c) ácido fórmico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O aumento na concentração de todos os ácidos até o tempo de 15 horas exclui a possibilidade da ocorrência de alguma reação de oxidação na qual o ácido oxálico e/ou glicólico estivesse sendo consumido em benefício do ácido fórmico. Contudo, a expressiva queda na concentração do ácido oxálico entre os tempos de 15 e 16 horas, com manutenção destes valores durante todo o restante da análise, ajuda a explicar esse comportamento.

Uma das possibilidades reacionais que justificariam a ausência do íon de oxalato na análise, diz respeito a uma reação semelhante a que resultou na formação do oxalato de zinco. A comprovação dessa reação de precipitação foi obtida pela identificação de uma nova fase cristalina de oxalato no sólido a partir do qual as soluções analisadas na técnica de *HPLC* foram obtidas. Os apêndices A e B apresentam, respectivamente, medidas de *FT-IR* e *DRX* realizadas nessa fração das amostras S2-gly-16 horas e S2-gly-20 horas. Os resultados de *FT-IR* indica a presença de bandas para vibrações características da ligação química C=O, confirmando a presença de um material orgânico oxidado. As informações oriundas das medidas de difração de raios x ratificaram esse resultado, através da identificação de duas fases cristalinas de sais de oxalatos. A primeira dessas fases refere-se ao oxalato de zinco, identificado anteriormente na amostra de 15 horas, e a segunda a um sal misto de zinco e ferro, o oxalato de zinco-ferro tetra hidratado. ($C_4H_3Fe_2O_{11}Zn \cdot 4H_2O$).

A identificação destes dois sais responde as questões levantadas sobre a quantidade superior de ácido fórmico na condição de 15 horas, e ao mesmo tempo esclarece o desaparecimento do ácido oxálico para condição a partir de 16 horas. No primeiro caso temos que a quantidade de ácido oxálico produzida é superior ao registrado na análise, porém, a lavagem ácida aplicada não foi eficiente na solubilização do sal correspondente, reduzindo a proporção de íons de oxalato no sobrenadante em relação ao ácido fórmico correspondente. Assim, a quantidade de ácido oxálico medida na análise refere-se somente ao percentual de ânions que não chegou a reagir com os cátions. Na segunda situação, a redução na concentração do ácido oxálico se deve justamente a ampla reação entre os cátions de Zn^{2+} e Fe^{3+} com este ácido, formando um produto igualmente insolúvel na condição do estudo.

É interessante notar que apesar do meio ter uma quantidade apreciável de íons de Fe^{3+} tanto quanto de Zn^{2+} por conta da dissolução dos cristais de ferrita, não houve a formação do sal correspondente de oxalato de ferro, mas sim um produto misto contendo os dois cátions presentes, e somente após 15 horas de processo. Nessa situação a formação de oxalato de ferro parece ter dependência de uma concentração mínima de ácido oxálico no meio e não tem preferência sobre a formação de outros sais. Assim, é plausível supor que os cátions de Fe^{3+} estejam sob a forma dos correspondentes sais dos demais ácidos, para as amostras com até

15 horas de processo, o que explicaria a identificação dos íons destes ácidos na análise cromatográfica.

A temperatura de ebulição do ácido fórmico é de 101 °C, e o ácido glicólico se decompõem a 100 °C, valores abaixo da temperatura utilizada no segundo estágio e que em uma primeira análise inviabilizariam a identificação desses ácidos na amostra. Todavia, a formação dos sais desses ácidos permitiria a permanência desses íons mesmo sob as condições em que as amostras foram obtidas. Os sais dos ácidos fórmico e glicólico são solúveis na condição em que as amostras foram preparadas para a análise, por isso a presença destes entre os produtos oxidados. A variação na concentração desses sais a partir da condição de 16 horas pode ser compreendida ao considerar-se um confinamento físico percentual desses sais por ação dos sais insolúveis de oxalato durante a abrupta precipitação destes.

Embora o processo de oxidação tenha gerado três ácidos orgânicos, sabe-se que somente o ácido oxálico possui ampla ação na dissolução da ferrita de zinco. Comparado aos demais, esse ácido é relativamente forte e por isso, mesmo na situação em que a reação de formação do sais desse ácido esteja presente, ele ainda é capaz de garantir uma acidez local suficiente para que a reação de dissolução ocorra, já que esse é um processo que necessariamente precisa de um ambiente com valor de pH baixo, (SULTANA; KURNY, 2012; SALMIMIES; VEHMAANPERÄ; HÄKKINEN, 2016; LI et al., 2018).

Os sais formados e as “sementes” resultantes da dissolução da ferrita de zinco têm um papel importante nos estágios posteriores de calcinação, pois, conforme discutido nas demais técnicas, direcionam o desenvolvimento dos cristais, funcionando como reservatórios dos cátions e servindo de ponto de partida para o crescimento da fase, respectivamente. Por fim, um ponto importante a ser destacado no processo analisado refere-se à neutralidade do pH com que amostra chega ao fim da etapa, devido a reação de formação dos sais, o que garante que nas etapas seguintes o material não tenha um potencial prejudicial para os equipamentos de calcinação, ao mesmo tempo em que evita a necessidade de processos mais rigorosos de lavagem para essas amostras.

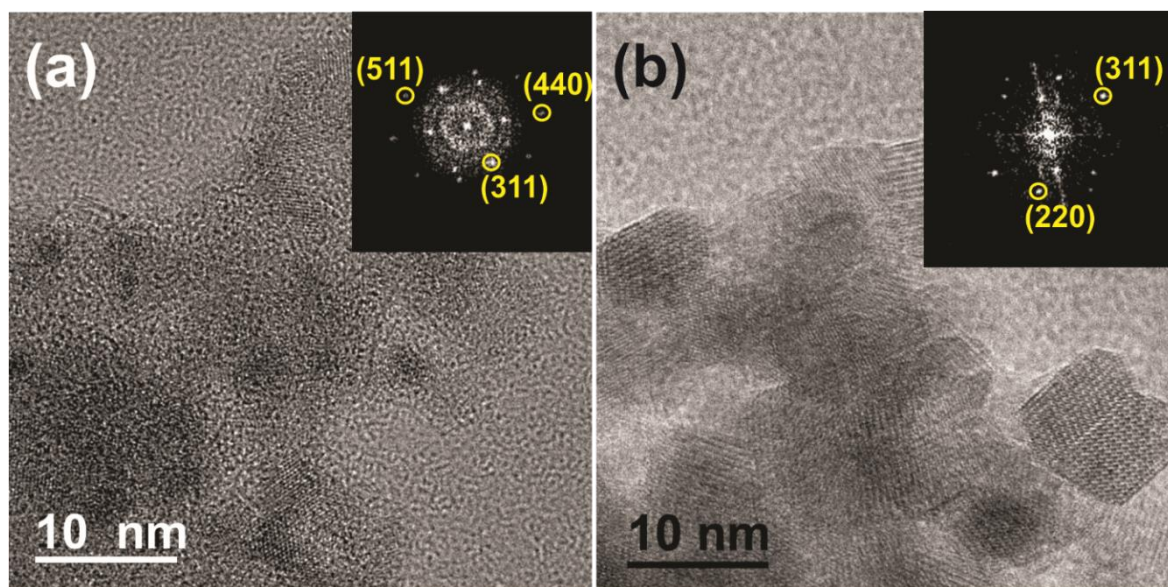
5.4 Microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (*SEM* e *TEM*)

As informações extraídas a partir das técnicas de DRX, *FT-IR* e *HPLC* são unânimes ao apontar o fato de que as maiores transformações presentes no estudo, definidoras das características finais da ferrita de zinco, são consequência dos eventos desencadeados a partir do segundo estágio do processo de síntese. Dessa forma, a aquisição das imagens de

microscopia *SEM* e *TEM* foram conduzidas procurando-se observar estruturas que condissessem com o comportamento esperado a partir deste estágio. As imagens encontradas reforçam os resultados analisados anteriormente, dimensionando a importância dos orgânicos presentes e como eles se relacionam com os cristais ao direcionar o seu comportamento estrutural e morfológico.

Na Figura 40 são exibidos detalhes em alta resolução da estrutura dos cristais para as amostras S2-gly e S2-Ø. Nas imagens de *HRTEM* é possível notar a presença de padrões periódicos, indicando ordenamento estrutural cristalino para estes materiais. O processamento digital destas imagens utilizando o algoritmo da transformada rápida de Fourier (do inglês: *Fast Fourier Transform – FFT*), contido no *inset* de cada imagem, Figura 40a-b, confirma a existência de planos cristalinos nas amostras; entre estes, o plano (311), responsável pela principal reflexão na estrutura da ferrita de zinco. A presença de um material resinoso encapsulando pequenos cristais de ferrita é notável na amostra S2-gly.

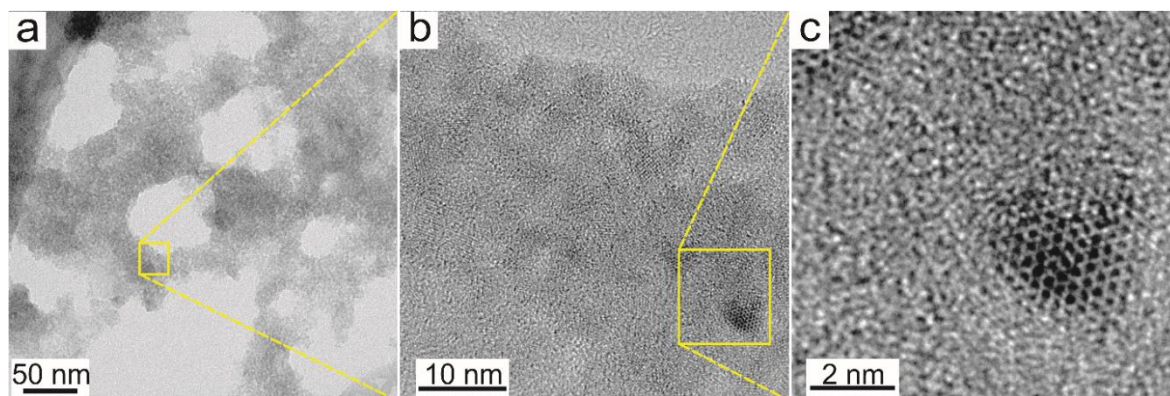
Figura 40 – Imagens *HRTEM* e *FFTs* correspondentes ao segundo estágio dos métodos de síntese: (a) amostra S2-gly e (b) amostra S2-Ø. O inset contido em cada imagem refere-se ao processamento digital da imagem por *FFT*.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ampliações de uma região similar à apresentada para a amostra com glicerol, podem ser visualizadas na Figura 41. O ordenamento periódico destas estruturas é observado em detalhes na Figura 41c. As dimensões do cristal de ferrita de zinco medido na imagem coincidem com o valor calculado de 2 nm para o tamanho médio de cristalito obtido pelo refinamento de Rietveld.

Figura 41 – Imagens de *HRTEM* detalhando os cristais de ferrita de zinco e o efeito de confinamento presente na amostra S2-gly provocado pelo glicerol e seus derivados.

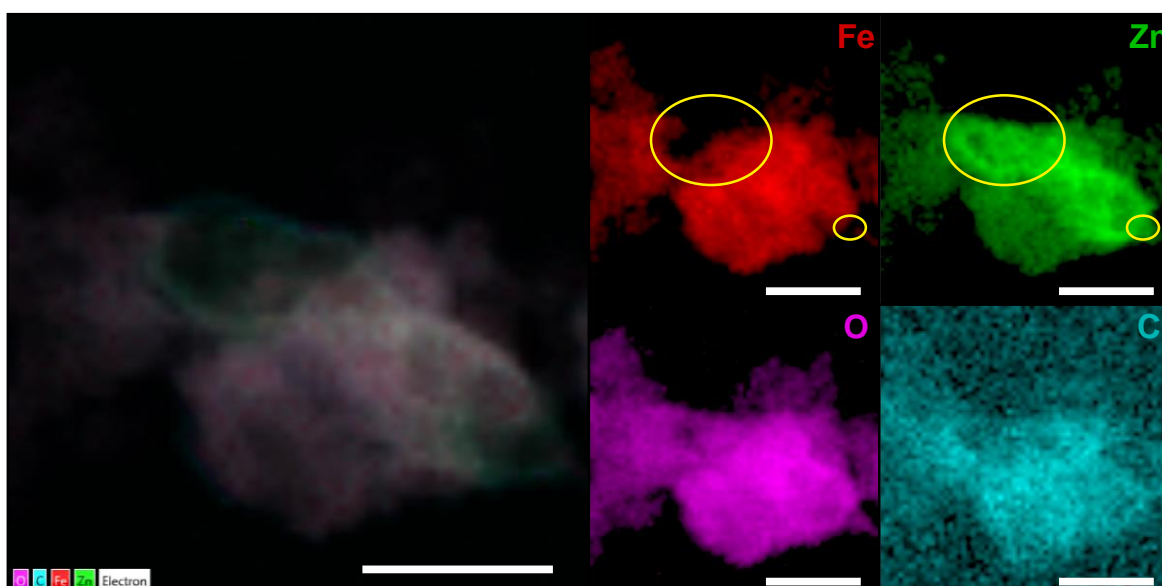


Fonte: elaborada pelo autor.

As informações contidas nestas imagens demonstram que a resina constituída pelo glicerol e os produtos derivados de sua oxidação isolam os diminutos cristais presentes, em um comportamento generalizado na amostra. Esta configuração estabelece duas frações distintas no material, uma constituída por estruturas ordenadas do próprio cristal de ferrita de zinco, e outra amorfa, na qual a primeira está dispersa, que funciona como reservatório dos cátions de interesse. No entanto, considerando as informações obtidas com a técnica de DRX, e validadas pela técnica de *HPLC*, uma terceira fração formada pelo oxalato de zinco dihidratado, igualmente apontada como um reservatório, é esperada. Partindo-se deste pressuposto, a composição elementar da amostra S2-gly foi avaliada através da aquisição de dados por análise de *EDS* para confirmação desta terceira fração.

Imagens de *HAADF-STEM* e mapas quantitativos correspondentes de *EDS*, Figura 42, mostram sólidos isolados contendo Zn e Fe dispersos em uma matriz orgânica, conforme discutido, porém, adicionalmente é possível notar a existência de outros sólidos constituídos apenas por zinco. A presença de uma região rica em zinco e pobre em ferro é condizente com a formação de cristais de oxalato de zinco em decorrência da oxidação do glicerol. A identificação destas diferentes regiões nas imagens expressa visualmente a consequência do mecanismo motriz responsável pelas modificações estruturais e morfológicas no método, alinhando-se as evidências estruturais e orgânicas apresentadas nas demais técnicas.

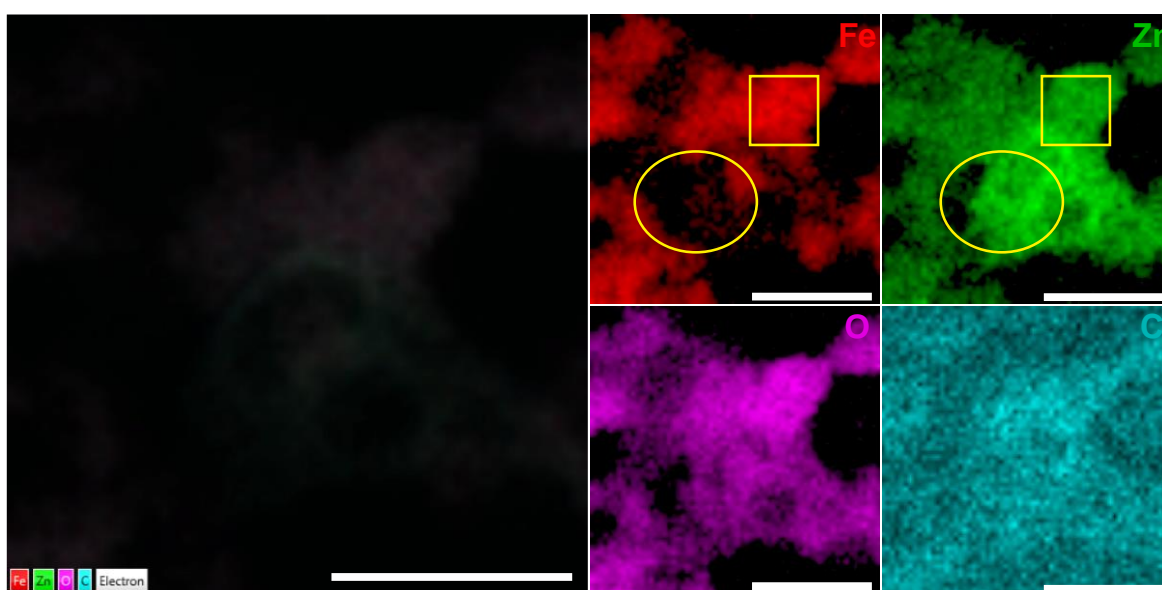
Figura 42 – Imagens de *HAADF-STEM* e mapas quantitativos de *EDS* correspondentes para a amostra S2-gly (intensidade proporcional ao percentual atômico). Ferro (vermelho), zinco (verde), oxigênio (magenta) e carbono (azul). As regiões destacadas indicam a presença de compostos ricos em zinco, consistentes com a presença de oxalato de zinco. Escala da barra em 50 nm.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 43 apresenta a mesma análise elementar realizada para outra região na amostra S2-gly, com semelhante comportamento observado. Esta regularidade dimensiona a homogeneidade dos processos presentes, e reafirma capacidade de oxidação do glicerol para a formação do ácido oxálico, constatado nas quantificações dos produtos pela técnica de *HPLC*.

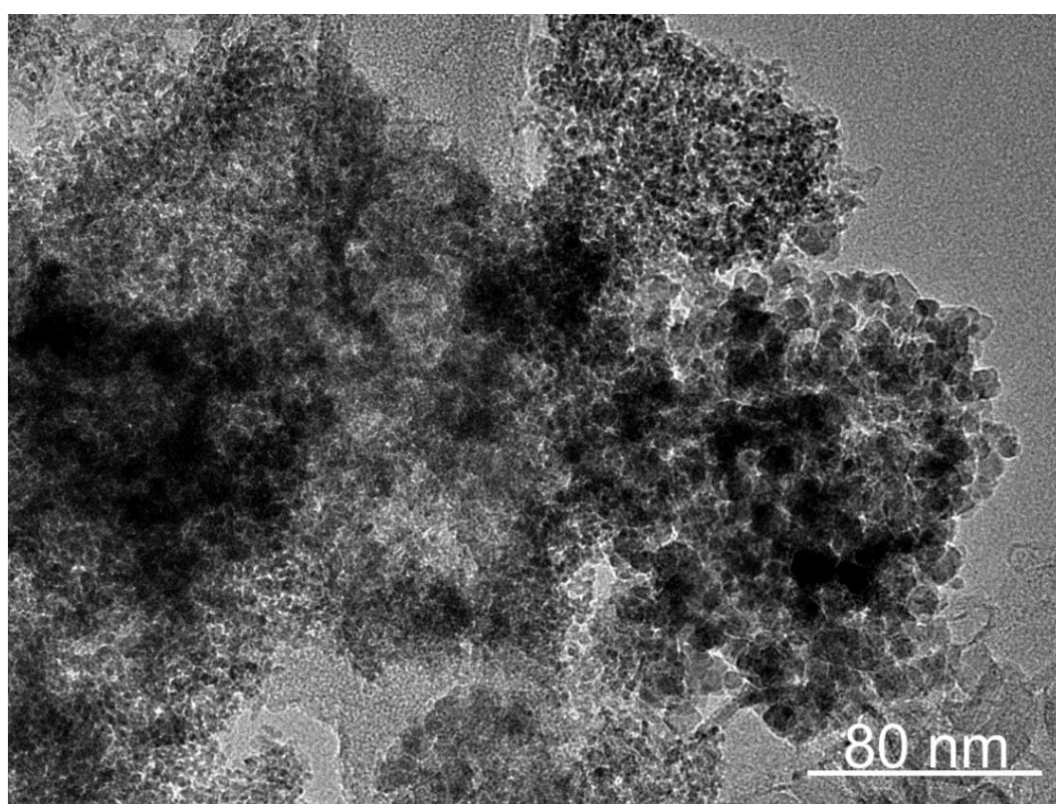
Figura 43 – Imagens de *HAADF-STEM* e mapas quantitativos de *EDS* correspondentes para a amostra S2-gly evidenciando a presença generalizada de sólidos ricos em zinco (intensidade proporcional ao percentual atômico). Ferro (vermelho), zinco (verde), oxigênio (magenta) e carbono (azul). Escala da barra em 50 nm.



Fonte: elaborada pelo autor.

Para a amostra obtida pelo método tradicional de síntese por coprecipitação, Figura 40b, o comportamento observado para os cristais de ferrita de zinco tendência a aglomeração, fenômeno comumente presente no método. O tamanho destes cristais na imagem se aproxima da dimensão da barra de escala de 10 nm, muito acima do valor de 2 nm calculado pelo refinamento de Rietveld. Contudo, a imagem em questão refere-se a uma região bastante localizada, o que a torna não representativa do todo. Um aspecto mais real deste comportamento pode ser observada na Figura 44, cobrindo uma região com área mais ampla na amostra.

Figura 44 – Micrografias de *TEM* para a amostra S2-Ø exibindo diferentes regimes de tamanho e apresentando aglomeração incontrolada dos cristais.



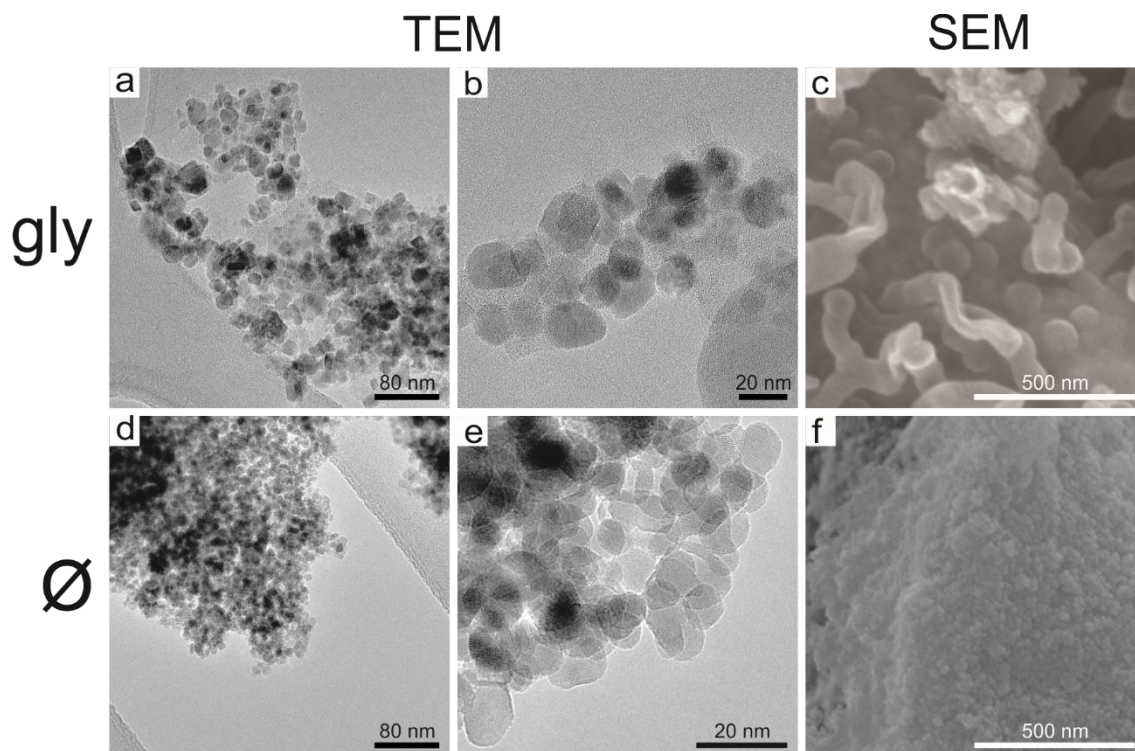
Fonte: elaborada pelo autor.

Na imagem a tendência a aglomeração é reforçada em um comportamento que se estende por toda a região analisada, no entanto, o maior tamanho de cristalito observado não é predominante. O tamanho médio estimado visualmente está mais próximo do tamanho apontado nos dados de refinamento. Esta distribuição de tamanhos não é incomum e, assim como no fenômeno de aglomeração, é uma consequência natural do método de síntese por coprecipitação. Porém, nas informações obtidas em relação a estrutura cristalina desse material, esta distribuição não é perceptível. A justificativa para esta situação parece estar pautada na diferença de proporção entre as populações de cristais nessa distribuição, com os de maior

tamanho estando em uma quantidade bem menor, não sendo capazes de sobrepor a informação proveniente dos cristais menores no intervalo angular compartilhado na medida, o que os torna pouco influentes no processo de refinamento.

A Figura 45 apresenta o comportamento dos materiais obtidos em ambos os métodos durante o terceiro estágio da síntese. Cristais com formatos tipo esféricos são observadas ao final deste estágio, todavia, a disposição destes em cada amostra é diferente. Enquanto que para as amostras S3-gly os cristais formados estão isolados uns dos outros em um confinamento criado por um produto orgânico, resultante do aquecimento do material resinoso do segundo estágio, a amostra S3- \emptyset mantém a tendência a aglutinação.

Figura 45 – Imagens de *SEM* e *TEM* exibindo detalhes da morfologia e agregação das amostras pelos métodos modificado e tradicional: (a-c) amostras S3-gly e (d-f) amostras S3- \emptyset .



Fonte: elaborada pelo autor.

As imagens de *SEM* e *TEM* indicam que as estruturas derivadas da resina gerada na oxidação do glicerol possuem formatos esféricos e corpos alongados criados a partir da coalescência destas esferas, com dimensões que atingem a escala de centenas de nanômetros, Figura 45c. Esta informação chama a atenção pelo fato do tratamento térmico aplicado no estágio não ter sido suficiente para eliminar toda a matéria orgânica presente. As curvas de degradação termogravimétricas do glicerol na literatura apontam a temperatura de 290 °C como

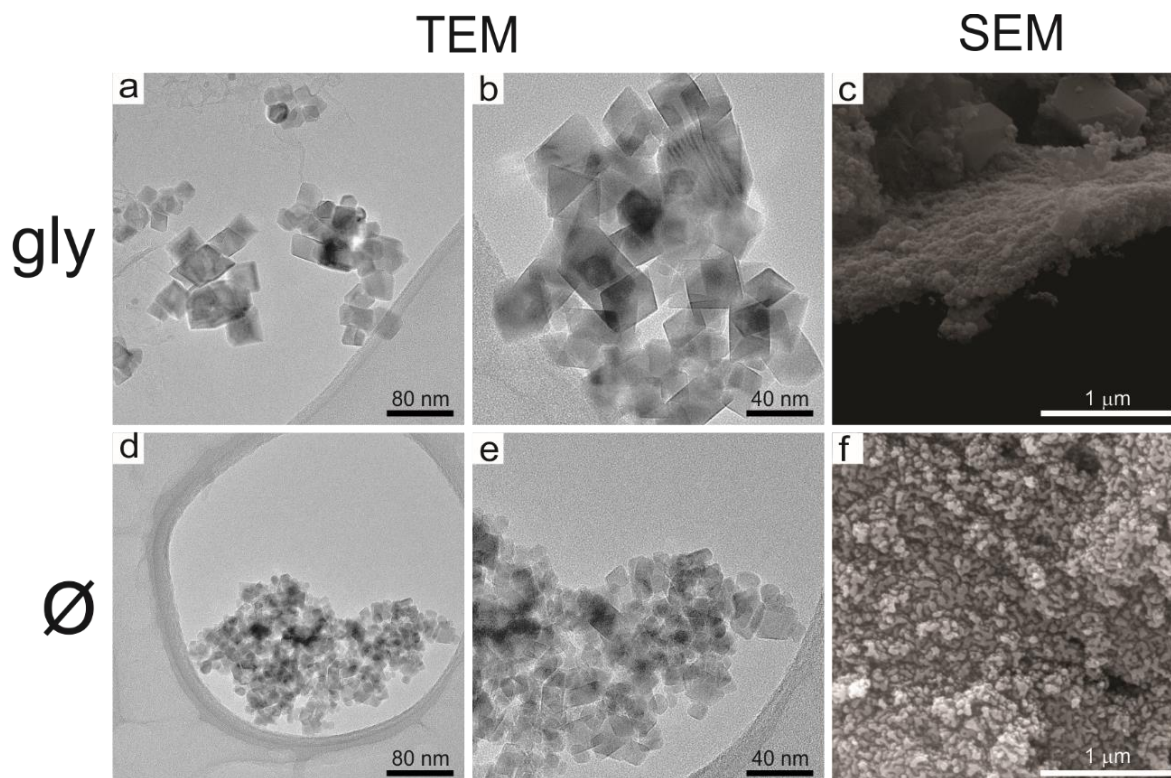
condição para degradação deste orgânico a quantidades residuais mínimas, com diminuição deste valor à medida que menores taxas de aquecimento são aplicadas. (DOU et al., 2009; ALMAZROUEI; SAMAD; JANAJREH, 2017).

As transformações sofridas no estágio criaram uma condição propícia ao estabelecimento de uma fase orgânica colateral que supera a estabilidade térmica do material que a originou, a qual foi fundamental para estabilizar, promover o crescimento e prevenir a aglomeração desses cristais, garantindo um desenvolvimento estrutural minimamente livre de interferentes. Na Figura 45a é possível notar que estas estruturas orgânicas descritas abrigam em seu interior grandes quantidades de cristais, com destaque para a Figura 45b, que evidencia a organização interna destas, estruturadas de modo a evitar o processo de aglomeração dos cristais. Para a amostra produzida na ausência de glicerol, independentemente da magnificação aplicada e da técnica utilizada na análise, os resultados sempre apontam para a tendência a aglomeração dos cristais formados. O contraste existente entre esses resultados destaca a importância do uso do glicerol e da formação dos seus produtos derivados ao longo do processo de síntese, além de possivelmente prevenir fenômenos de coalescência futura durante a última etapa do processo de síntese.

O comportamento estrutural e morfológico atingido pelas amostras após a execução do protocolo final de síntese é apresentado na Figura 46. Os efeitos gerados pelo uso ou não do glicerol no estudo apresentam contornos mais sólidos nesse estágio final. As diferenças observadas relacionam variações no tamanho dos cristais, nível de agregação, formação de hábito cristalino definido, distribuição de tamanhos e efeitos de coalescência. As imagens na Figura 46c e Figura 46e enfatizam a grande mudança no regime de tamanho dos cristais de ferrita de zinco, a depender do método em uso. Os cristais produzidos utilizando glicerol têm, na média, o dobro do tamanho dos cristais obtidos no processo sem o uso deste álcool, reafirmando os resultados apresentados na técnica de DRX.

O efeito de aglomeração dos cristais nas amostras é notável para os dois métodos. No entanto, para o material com glicerol essa é a primeira vez que os cristais apresentam esse comportamento. A agregação vista sinaliza a completa eliminação do orgânico que mantinha os separados, porém, a estruturação pela qual esses cristais passaram preveniram qualquer tipo de interação mais forte entre eles, a não ser a atração magnética característica da fase, pois nas imagens os cristais estão em contato preferencialmente pelos vértices estabelecidos, sem o compartilhamento de interfaces. As diretrizes desenvolvidas no método modificado acabaram por propiciar a formação de um sólido geométrico com um hábito cristalino bipiramidal definido, característico da ferrita de zinco.

Figura 46 – Imagens de *SEM* e *TEM* ao final dos protocolos de síntese: (a-c) amostras S4-gly e (d-f) amostras S4- \emptyset . Nas imagens pode se destacar diferenças entre os tamanhos médios dos cristais, distribuição de tamanhos, variação na morfologia, presença de hábito cristalino definido, efeitos de coalescência e agregação.



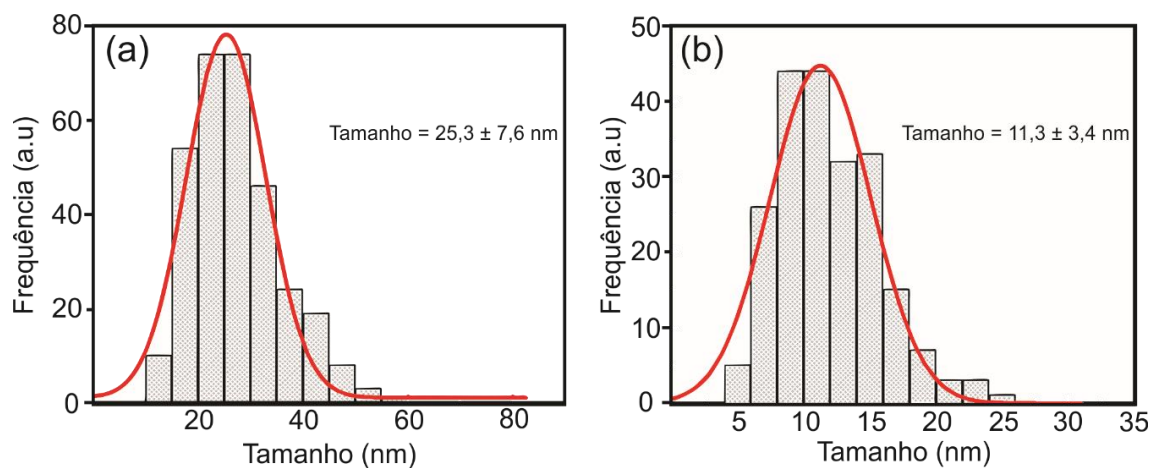
Fonte: elaborada pelo autor.

O direcionamento morfológico introduzido pelo uso do glicerol está ligado a disponibilidade de nutrientes, as sementes e espaço, garantindo pelo encapsulamento promovido pelos orgânicos, criando um ambiente estável o suficiente para permitir um crescimento orientado. Para a amostra sem glicerol os cristais formados não possuem hábito cristalino definido. Apesar de alguns destes apresentarem uma forma regular, esse comportamento não se estende por toda a amostra.

Os efeitos da distribuição de tamanhos em cada método podem ser acompanhados nos gráficos apresentados na Figura 47. Os histogramas contidos na figura foram construídos com base em um total de 313 cristais para a amostra com glicerol e 213 cristais para a amostra sem glicerol. A informação presente na imagem destaca a maior dispersão na distribuição de tamanhos para os cristais produzidos utilizando glicerol. Conforme discutido, a polidispersividade registrada resulta da variação no tempo de crescimento dos cristais. Apesar das estruturas remanescentes da dissolução da ferrita servirem como “sementes” para o crescimento posterior da fase, a presença destes cristais não evitou que novos núcleos cristalinos fossem formados durante a etapa de calcinação, o que estabeleceu os diferentes regimes de tamanho dos cristais. O material produzido sem o glicerol não é tão afetado por essa situação,

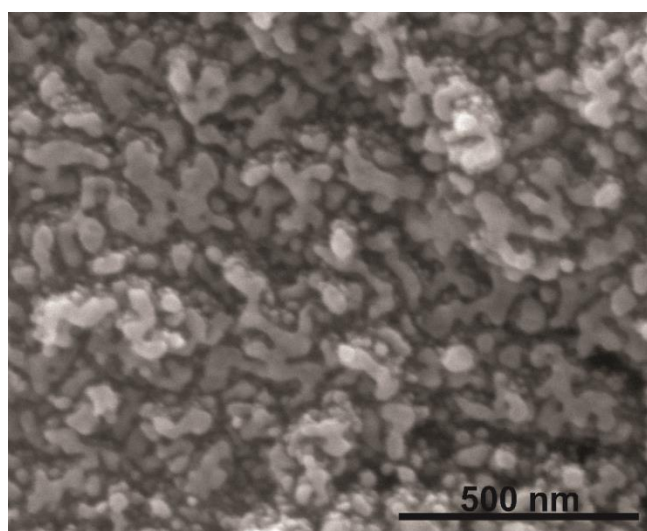
pois a etapa de crescimento tem preferência sob a nucleação durante a calcinação, com a distribuição existente neste material sendo consequência das características introduzidas durante a precipitação da fase.

Figura 47 – Histograma com a distribuição dos tamanhos de partículas para as amostras produzidas pelo método modificado e tradicional: (a) S4-gly e (b) S4-Ø.



Embora a polidispersividade não seja latente para a amostra sem glicerol, a formação de partículas decorrentes do fenômeno de coalescência destes cristais é visível, resultando do nível de agregação durante o aquecimento, conforme a Figura 48.

Figura 48 – Micrografia de SEM para a amostra S4-Ø. Detalhamento do efeito de coalescência das partículas.



Na imagem é possível perceber que as estruturas formadas decorrem da união de vários cristais, estabelecendo a formação de partículas coalescidas com várias centenas de nanômetros, contrariamente ao observado para o material produzido na presença de glicerol.

5.5 Análises termogravimétricas (TGA/DTA)

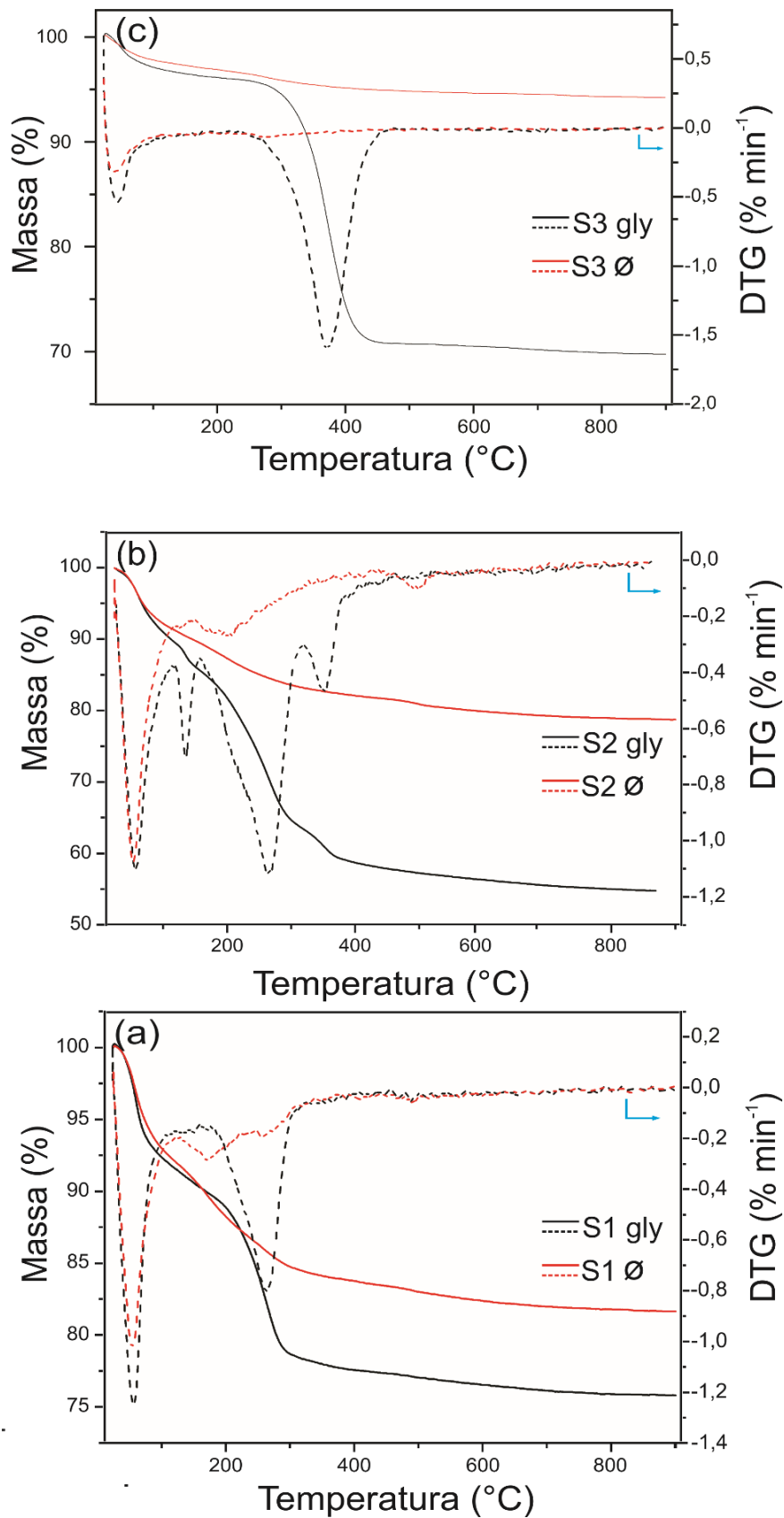
A Figura 49 apresenta os resultados para os eventos observados nas amostras produzidas segundo o método modificado e tradicional; informações sobre o valor de perda de massa de cada uma destas estão contidas na Tabela 12. A análise térmica foi utilizada como uma ferramenta para ampliar a compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de síntese. Auxiliada por medidas de espectrometria de massa realizadas paralelamente foi possível correlacionar os eventos térmicos presentes com as informações anteriormente apresentados por outras técnicas. Para fins de comparação entre os estágios equivalentes as curvas de TGA foram plotadas conjuntamente, bem como suas derivadas correspondentes.

As curvas termogravimétricas das amostras S1-gly e S1-Ø, Figura 49a, apresentam eventos definidos. O primeiro destes, comum a ambas, termina em uma temperatura aproximada de 120 °C e está relacionado com a perda de água fisicamente adsorvida. Esta informação está em acordo com a análise dos espectros de massa (*MS*), Figura 50a-b-c, que confirma a presença do íon molecular da água (H_2O^+ : m/z 18) e fragmentos desse íon (H_3O^+ : m/z 19, OH^+ : m/z 17 e O^+ : m/z 16). A presença de água adsorvida foi igualmente observada nos espectros de *FT-IR* analisados (Figura 32 e a Figura 33).

O segundo e mais pronunciado evento observado nesse estágio revela que além da água adsorvida na superfície das partículas, a amostra S1-gly apresenta interações relevantes entre o glicerol e a ferrita de zinco. A perda de massa neste evento é atribuída a moléculas deste álcool, que mesmo após o processo de lavagem aplicado é, em partes, preservada na amostra. Os dados de *MS* corroboram com esta interpretação indicando espectros com razão massa/carga (m/z) 12, 13, 22, 27, 31, 39, 43 e 44 ligados a decomposição térmica do glicerol durante a análise. A presença de um sinal m/z 44 na amostra S1-Ø, Figura 50c, pode ser associada a liberação do CO_2 adsorvido na superfície dos cristais de ferrita de zinco. De acordo com HAKIM *et al.* (2016) moléculas de CO_2 são passíveis de adsorção sobre a superfície de materiais óxidos, passando a etapa de dessorção somente a altas temperaturas.

Os perfis termogravimétricos para amostras S2-gly, Figura 49b, são relativamente mais complexos. O material obtido utilizando glicerol apresentou quatro eventos de decréscimo em sua massa. O primeiro destes está associado à perda de água analogamente descrita para a amostra S1-gly. Os demais eventos respondem pela sucessiva degradação térmica do glicerol, que conforme os dados de *FT-IR* ainda está presente na amostra mesmo após passar pelos protocolos desenvolvidos neste estágio, e também aos produtos oxidados deste.

Figura 49 – Curvas de TGA/DTG das amostras segundo os métodos modificado e tradicional: (a) S1-gly e S1-Ø, (b) S2-gly e S2-Ø, e (c) S3-gly e S3-Ø. A linha contínua corresponde à perda de massa das amostras e a linha tracejada representa a sua primeira derivada.



Fonte: elaborada pelo autor.

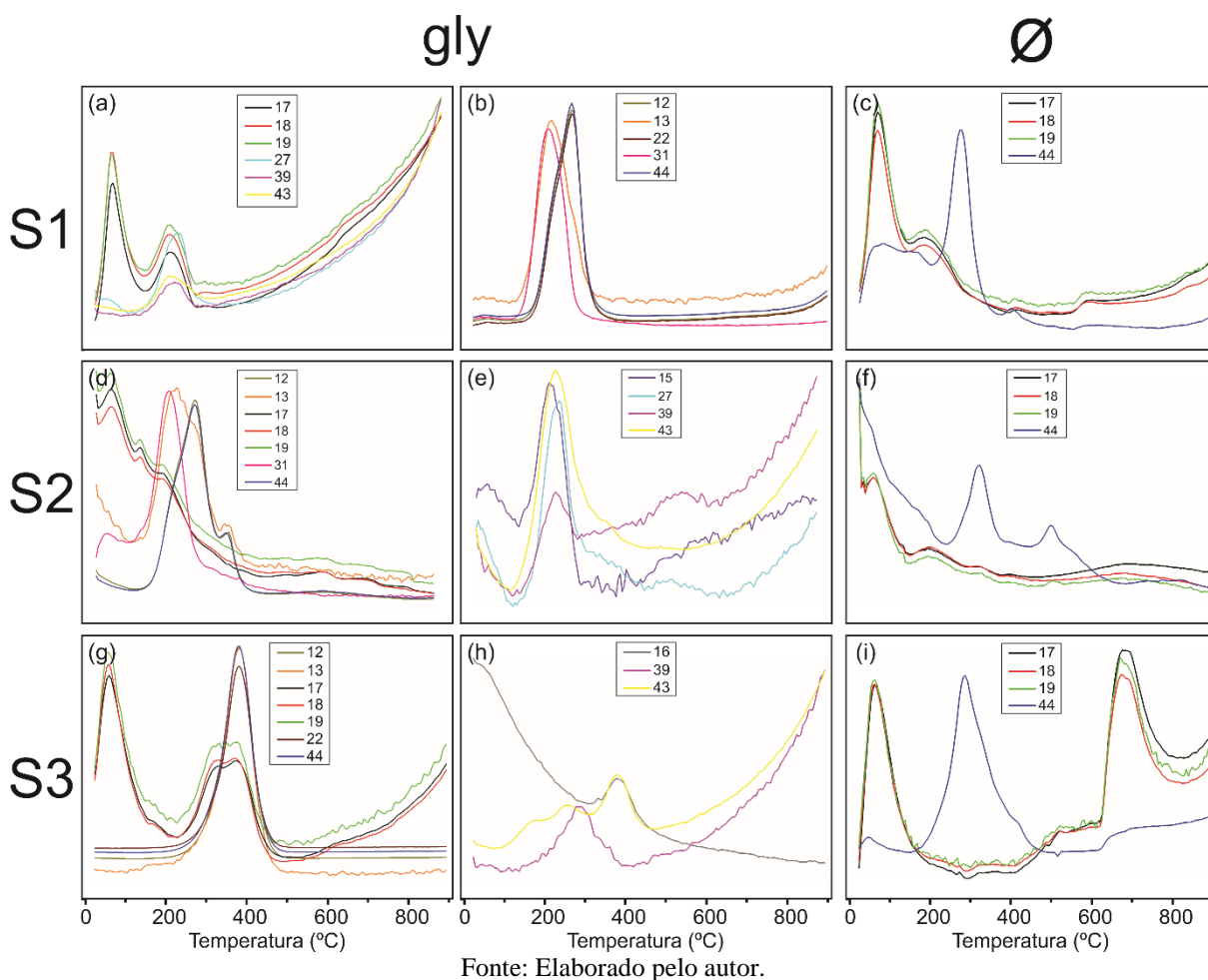
Tabela 12 – Dados de análise térmica dos diferentes estágios da síntese de nanopartículas de ferrita de zinco segundo os métodos modificado e tradicional.

Amostras	Eventos	Temperature inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)	Perda total de massa (%)
S1-gly	I	24	122	8,46	20.07
	II	170	321	11.61	
S1-∅	I	24	120	7.90	15.40
	II	120	242	5.50	
	III	242	309	2.00	
S2-gly	I	27	117	10.36	40.78
	II	117	156	3.90	
	III	156	320	22.37	
	IV	320	380	4.15	
S2-∅	I	24	120	8.83	19.52
	II	120	148	1.28	
	III	148	436	8.15	
	IV	436	531	1.26	
S3-gly	I	23	130	3.30	28.56
	II	222	474	25.26	
S3-∅	I	23	190	3.05	5.13
	II	190	481	2.08	

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros de massa obtidos para a amostra S2-gly, Figura 50d-e, exibem respostas m/z compatível com a liberação de compostos voláteis como C^+ , CH^+ , CO_2^{2+} , C_2H^3+ , $CH_2=OH^+$, C_3H^3+ , $CH_2=CH-O^+$ e $CH_2=CH-OH$. Os íons moleculares e os fragmentos identificados podem ser relacionados com os ácidos orgânicos fracos identificados na técnica de *HPLC*, assim como ao glicerol. A perda de massa mais intensa registrada no estudo pertence a amostra S2-gly, que comparada a amostra S1-gly dobra em percentual após o tratamento implementado. Este fato corrobora os dados das demais técnicas discutidas, apresentando um indício indireto da ocorrência da oxidação do glicerol com fixação de uma quantidade maior de matéria orgânica na amostra, agora resistente ao processo de lavagem. O oxalato de zinco identificado na análise de DRX (Figura 9) está presente no perfil de degradação térmica traçado, incluso no último evento de perda registrado, em acordo com a temperatura de degradação normalmente encontrada para esse sal zinco (HU et al., 2014).

Figura 50 – Espectros de massa obtidos conjuntamente com as análises termogravimétricas para as amostras obtidas segundo os métodos modificado e tradicional.



O perfil térmico da amostra S2-Ø é semelhante ao registrado para a S1-Ø. Os sinais de massa indicam unicamente a saída de íons de água e CO₂, com a dessorção do CO₂ estendendo-se por intervalo de temperatura maior, podendo-se identificar duas temperaturas onde predominantemente esse efeito ocorre, Figura 50f.

Finalmente, a amostra S3-gly e a S3-Ø, Figura 49c, apresentam, respectivamente, apenas dois eventos de perda de massa. A perda inicial nos dois casos tem a mesma origem que as demais amostras, relacionadas a liberação de água fisicamente adsorvida. Para a segunda perda as causas relacionadas se diferenciam. No caso da amostra S3-gly a redução na massa de partida está ligada a completa eliminação dos orgânicos que ainda resistiram a temperatura de calcinação aplicada. Conforme a comparação entre as informações constantes na Tabela 12, entre o segundo e terceiro estágio, existem alterações na composição do orgânico que muda a condição energética de degradação destes. Assim, a completa eliminação do material para a S2-gly finaliza em uma temperatura de 380 °C, enquanto que para a S3-gly essa temperatura ultrapassa os 470 °C. Através das imagens de SEM e TEM estes orgânicos foram observados,

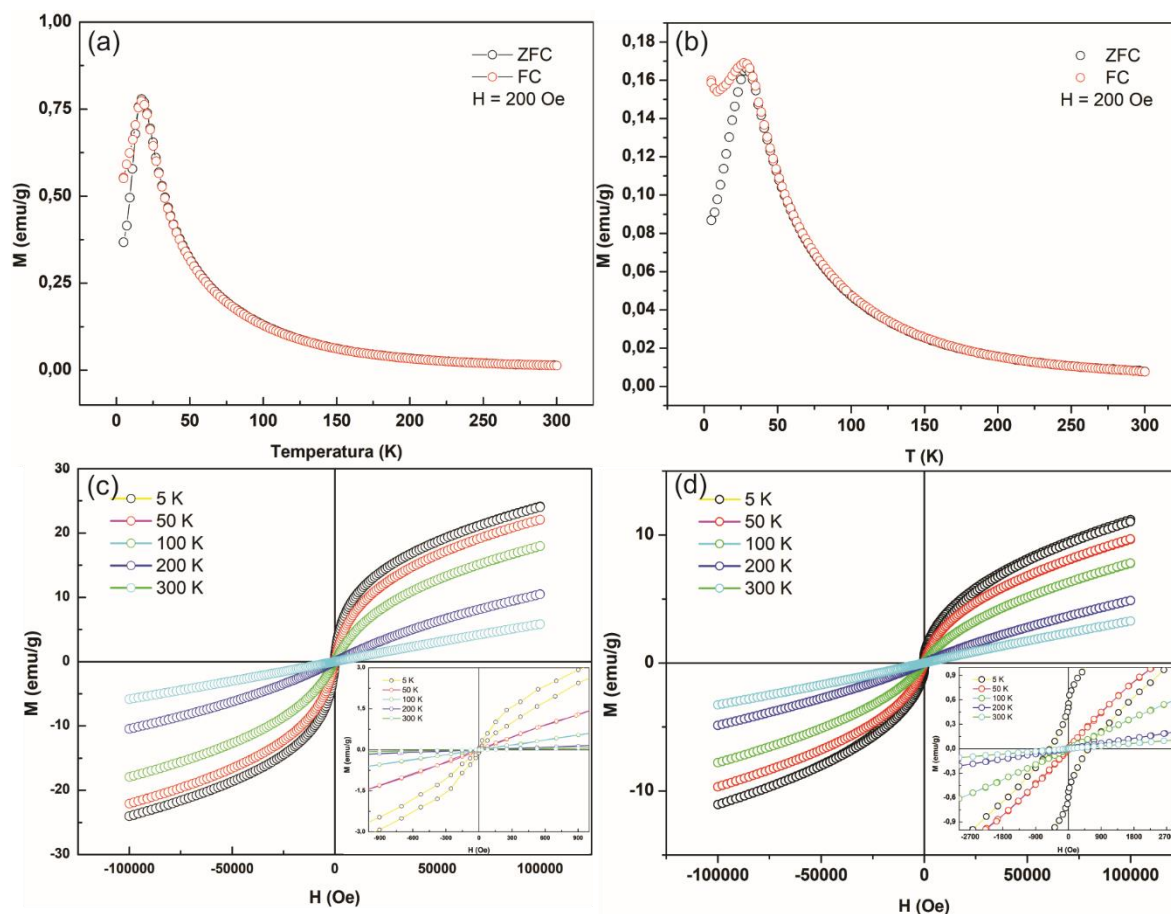
Figura 45, os quais envolvem os cristais de ferrita de zinco. Para o material sem glicerina, a segunda perda novamente está relacionada ao evento de dessorção do CO₂, conforme os dados de MS, Figura 50i.

5.6 Análises Magnéticas (VSM / ZFC-FC)

O comportamento magnético das amostras obtidas ao longo dos diferentes estágios do processo de síntese foi observado mediante análises de resfriamento a campo zero (ZFC), resfriamento em campo (FC) e curvas de magnetização versus campo aplicado. A Figura 51 apresenta as curvas de resposta magnética para o primeiro estágio do método de síntese por coprecipitação modificado e tradicional. Os dados demonstram que ambas amostras possuem um comportamento tipicamente superparamagnético em temperatura ambiente e um estado de bloqueio em baixas temperaturas. Para a amostra S1-gly, Figura 51a, se observa uma irreversibilidade na magnetização em temperaturas abaixo de 23 K, atingindo-se a temperatura de bloqueio em 17 K. O comportamento de irreversibilidade para amostra S1-Ø, Figura 51b, é registrado para valores a partir de 41 K e o progressivo bloqueio dos momentos das partículas atinge a totalidade na condição da temperatura de 28 K, a região de mínimo observada na figura após o bloqueio pode estar associada a temperatura de Néel, que para a ferrita de zinco é de aproximadamente 10 K. Normalmente a condição de progressivo bloqueio das nanopartículas guarda uma relação com o tamanho médio e com a distribuição de tamanhos observados incluindo os efeitos de superfície e interações entre partículas (RALAND; BORAH, 2017). Considerando essa perspectiva a amostra precipitada na presença de glicerol reúne um conjunto de características que contribuem para os valores relativamente menores de temperatura de irreversibilidade e temperatura de bloqueio, apesar do tamanho médio de cristalito nessa condição ser maior.

A partir do uso desse orgânico como um agente direcionador estrutural, morfológico e de prevenção da aglomeração das partículas é esperado que ele promova o encapsulamento dos cristais reduzindo a interação entre eles. O resultado desse efeito pode ser observado nas curvas de histerese medidas em condições de isotermas para as temperaturas entre 5 K e 300 K, as quais refletem maiores valores de magnetização para as medidas realizadas nas amostras S1-gly, apresentando o dobro proporcional dos valores encontrados para essa característica em relação as amostras S1-Ø, conforme a Figura 51c e Figura 51d, respectivamente. Esse comportamento reflete a diminuição dos efeitos de superfície das partículas por ação da matriz orgânica presente na amostra S1-gly.

Figura 51 – Curvas de magnetização obtidas para as amostra no primeiro estágio dos métodos modificado e tradicional : (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S1-gly; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S1- \emptyset .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 13 apresenta os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercivo (H_c) obtidos a partir dos ciclos de histerese das medidas de VSM. As medidas foram realizadas para todas as amostras ao longo dos diferentes estágios de síntese segundo os métodos modificado e tradicional.

A comparação entre os valores de M_s na Tabela 13 para as amostras no primeiro estágio demonstram a influência do tamanho médio de cristalito e os efeitos decorrentes do uso do glicerol. O comportamento observado para os valores de M_r e H_c para cada método mantem uma relação de proporcionalidade conforme as diferentes temperaturas, contudo o comportamento da amostra S1-gly na condição de 5 k destoa do esperado. Nessa condição térmica uma área mais abrangente para o ciclo de histerese deveria ser observada, considerando a mudança do regime ferrimagnético, presente na amostra a partir da temperatura de irreversibilidade, para uma configuração antiferromagnética.

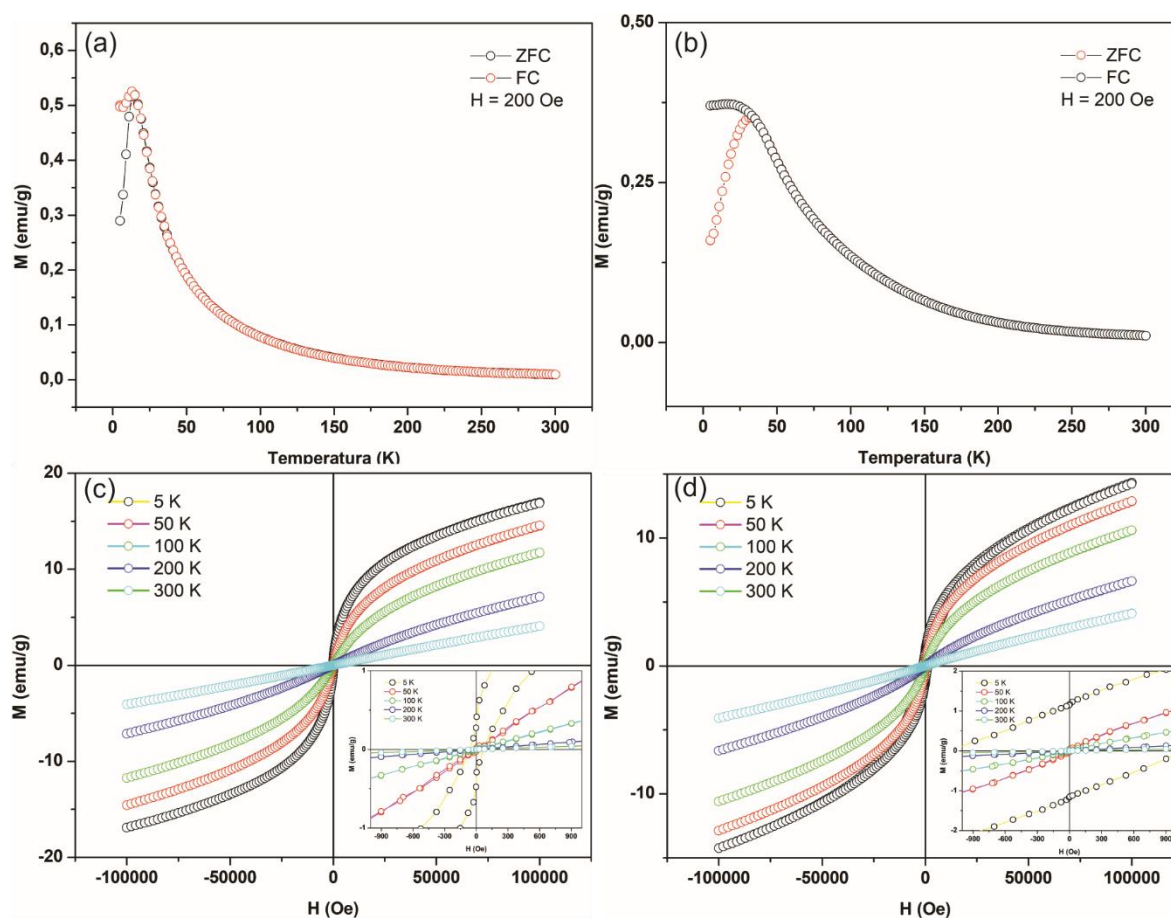
Tabela 13 – Valores de M_s , M_r e H_c para as curvas de magnetização a partir das análises de VSM.

Amostras	(emu/g) (emu/g) (Oe)	Isotérmias de VSM				
		5 K	50 K	100 K	200 K	300 K
S1-gly	M_s	24,1	22,1	17,9	10,4	5,8
	M_r	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	H_c	7,7	16,6	10,8	19,8	17,4
S1-∅	M_s	11,2	9,6	7,8	4,9	3,3
	M_r	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
	H_c	551,3	22,3	17,9	9,0	10,0
S2-gly	M_s	16,878	14,515	11,733	7,123	4,065
	M_r	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
	H_c	67,4	15,6	15,5	19,8	13,5
S2-∅	M_s	14,2	12,9	10,6	6,6	4,0
	M_r	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0
	H_c	1093,4	18,7	9,63	14,4	15,1
S3-gly	M_s	57,5	56,9	53,4	45,0	36,4
	M_r	10,9	4,3	2,0	0,0	0,4
	H_c	204,8	60,3	22,3	1,4	3,6
S3-∅	M_s	76,7	76,6	67,9	47,3	28,1
	M_r	13,7	2,0	1,5	0,3	0,0
	H_c	515,9	9,7	12,9	18,8	8,9
S4-gly	M_s	47,6	46,3	38,3	24,3	15,7
	M_r	4,4	0,5	0,6	0,0	0,2
	H_c	400,0	5,7	8,3	5,5	38,0
S4-∅	M_s	55,5	56,3	48,0	30,5	18,0
	M_r	6,3	1,4	0,7	0,0	0,0
	H_c	435,7	13,55	20,0	17,38	12,6
S3-gly 2 °C/mim	M_s	54,4	54,4	48,7	35,7	24,41
	M_r	9,4	1,2	0,2	0,0	0,3
	H_c	396,3	24,5	2	0,7	2,9
S4-gly 0h	M_s	56,3	57,1	48,7	30,4	17,5
	M_r	5,409	0,9	0,6	0,0	0,0
	H_c	501,0	14,4	11,6	9,7	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

O comportamento assumido pelo material contrariou essa perspectiva. Normalmente respostas magnéticas desse tipo estão associadas a presença do fenômeno de antiferromagnetismo-inclinado (do inglês: *canted-antiferromagnetic*) (RALAND; BORAH, 2017), necessitando-se de medidas adicionais de susceptibilidade AC para uma melhor compreensão desse comportamento e das condições de síntese que provocaram tal estado. Na Figura 52 podem ser observadas as curvas de resposta magnética para o segundo estágio do método de síntese por coprecipitação modificado e tradicional. Nelas é igualmente observado o comportamento superparamagnético em temperatura ambiente e o comportamento ferrimagnético.

Figura 52 – Curvas de magnetização obtidas para as amostra no segundo estágio dos métodos modificado e tradicional : (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S2-gly; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S2- \emptyset .



Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor encontrado para a temperatura de bloqueio da amostra S2-gly foi de 15 K e para amostra S2- \emptyset foi de 28 K, mantendo-se inalterado em comparação a S1- \emptyset . A M_s para

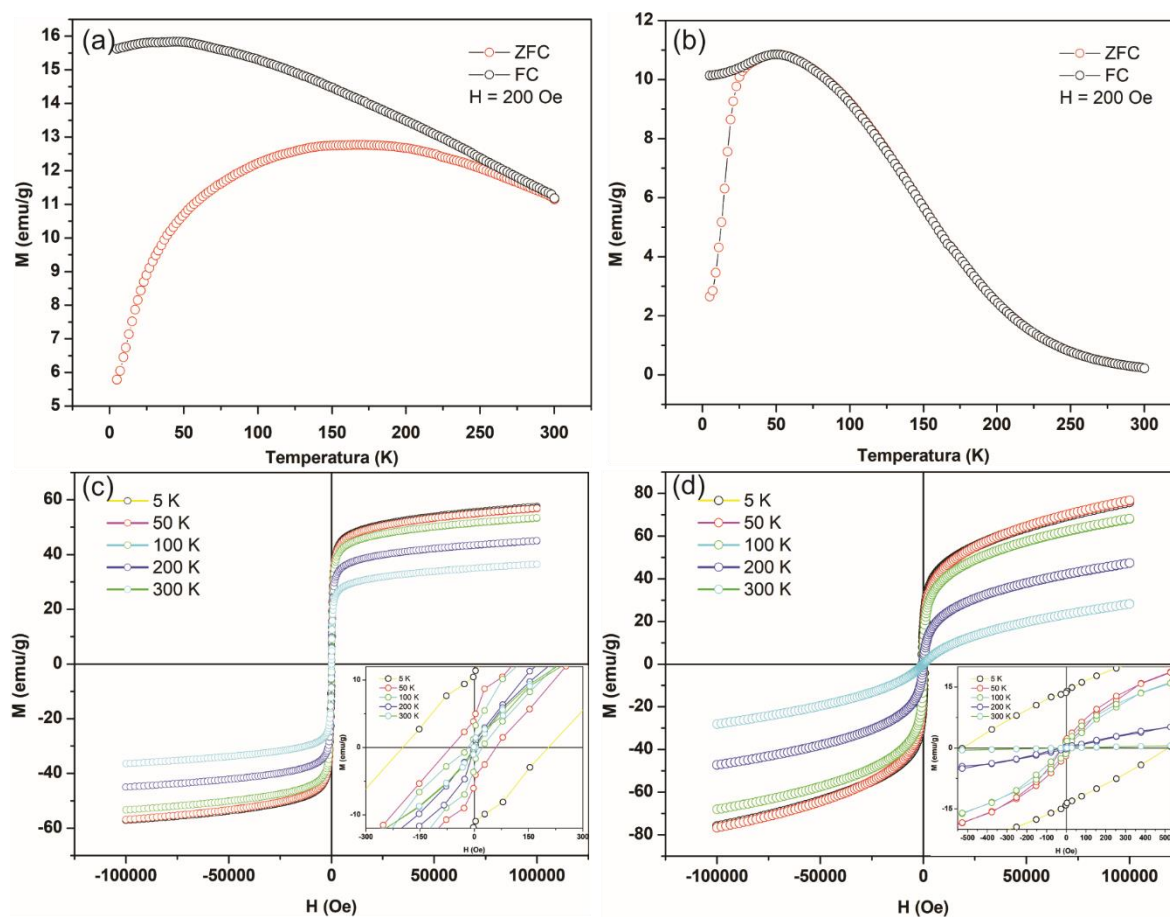
a amostra com glicerol apresentou uma significativa redução na sua resposta ao campo em todas as condições de temperatura. Esse comportamento é condizente com a menor quantidade de cristais ferrita de zinco provocado pela reação de dissolução entre o ácido oxálico e a ferrita precipitada. Para a amostra obtida sem glicerol a resposta da M_s teve um leve incremento, demonstrando que apesar de estruturalmente não ter se observado mudanças nessa fase do processo de síntese, o tempo em que a amostra esteve exposta a condição de temperatura característica do estágio foi suficiente para provocar alterações no comportamento conjunto de resposta das partículas ao campo magnético.

Os dados de M_r e H_c para a amostra de S2-gly permanecem com comportamento similar ao observado no primeiro estágio, exceto para a resposta medida na condição de 5 K que ainda apresenta um comportamento atribuído ao antiferromagnetismo inclinado, porém com valores superiores, indicando uma redução na inclinação do sistema. Assim como na amostra S1-gly faz-se necessário a realização de medidas complementares de susceptibilidade AC para uma melhor compreensão das interações presentes. Os valores encontrados para essas características referentes a amostra S2-Ø mantém a similaridade para as condições acima da temperatura de bloqueio, contudo as alterações no comportamento magnético provocadas no estágio tornam-se evidentes abaixo dessa temperatura, com os valores de remanescência e coercitividade dobrados comparativamente ao primeiro estágio.

O comportamento das amostras após o processo de calcinação característico do terceiro estágio é proeminentemente diferente do observado anteriormente. Na Figura 53a as curvas de ZFC e FC para a amostra S3-gly apresentam respostas de magnetização muito diferentes entre si. O formato associado a curva de ZFC é semelhante a um arco de círculo, afastando-se bastante do formato de pico esperado, não sendo possível definir tanto a temperatura de bloqueio quanto a temperatura de irreversibilidade do sistema. O comportamento observado pode ser relacionado com uma larga distribuição de tamanhos de partículas decorrentes da formação de novos núcleos de ferrita de zinco nas condições de calcinação desenvolvidas no método, o que fez com que os cristais experimentassem diferentes tempos de crescimento. Além desse fato, a presença de óxido de zinco também poderia ajudar a explicar o comportamento, pois já foi demonstrado na literatura que nanopartículas de óxido de zinco com as mesmas dimensões dos cristais obtidos, ao terem sido encapsuladas com diferentes moléculas orgânicas, sofreram alterações em suas propriedades magnéticas variando de um comportamento diamagnético a um comportamento tipo ferromagnético (GARCIA et al., 2007). Um fenômeno de acoplamento magnético entre esses cristais e os cristais de ferrita seria possível, atribuindo uma resposta diferenciada as curvas em análise.

Para a amostra S3- \emptyset , Figura 53b, a temperatura de bloqueio registrada deslocou-se para um valor de 47 K, associada ao crescimento dos cristais. O formato do pico da curva ZFC nessa amostra também sofreu alterações, tornando-se mais largo, indicando que nesse sistema de partículas é provável a presença de uma distribuição de tamanhos. As curvas de histerese magnética para as amostras S3-gly e S3- \emptyset são apresentadas respectivamente na Figura 53c e na Figura 53d.

Figura 53 – Curvas de magnetização obtidas para as amostra no terceiro estágio dos métodos modificado e tradicional : (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S3-gly; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S3- \emptyset .



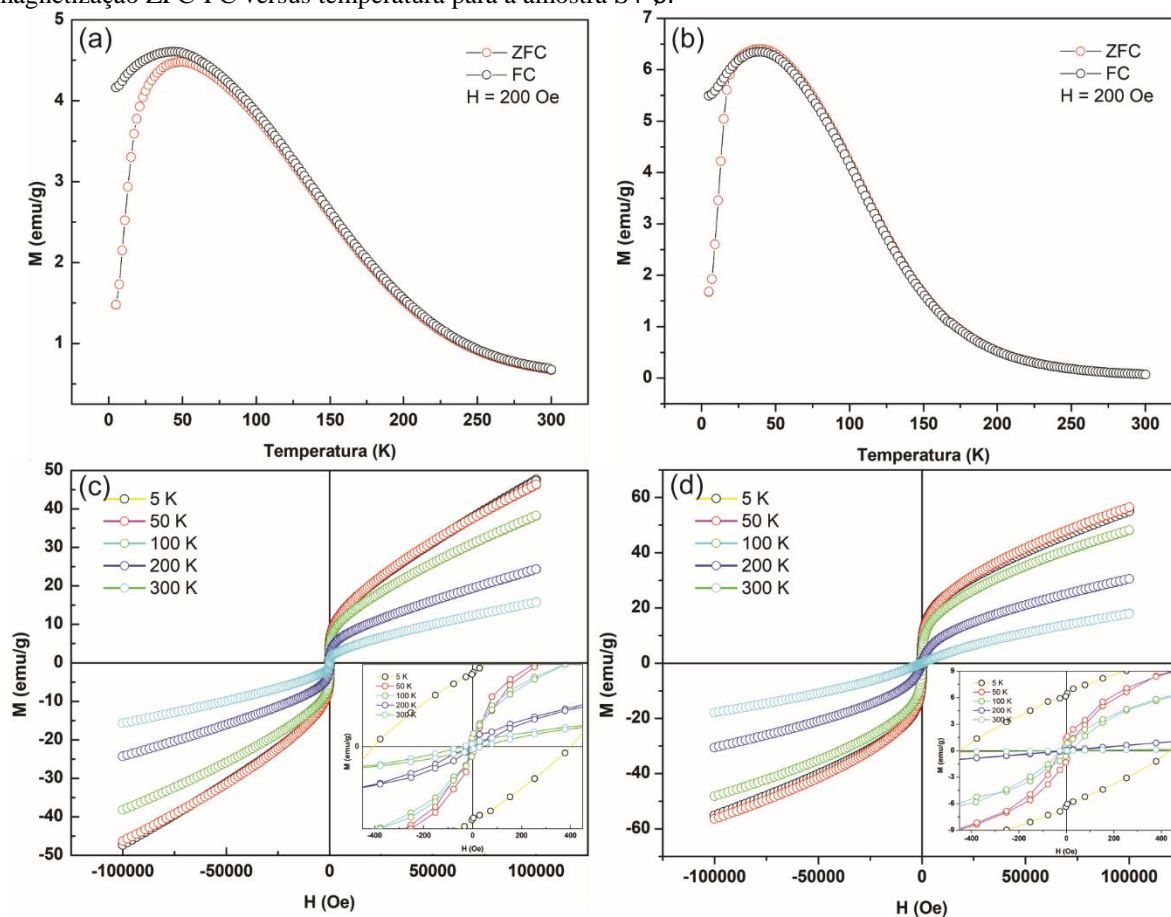
Fonte: Elaborado pelo autor.

As curvas de histerese obtidas a partir da técnica de VSM para as duas amostras apresentam um comportamento ferrimagnético. A magnetização remanescente em ambos os sistemas aumentou significativamente em comparação com o segundo estágio, sendo maior para a amostra S3-gly, em parte devido ao encapsulamento das partículas ainda presente. O revestimento orgânico das partículas não contribui na medida, reduzindo a

fração magnética da amostra no volume analisado, no entanto, ela evita a presença de efeitos de superfície que naturalmente reduziriam essa resposta.

As caracterizações magnéticas das amostras correspondentes ao estágio final do processo de síntese para cada método são apresentadas na Figura 54. A temperatura de bloqueio para a amostra com glicerol foi de 50 K, enquanto que para a amostra sem glicerol o valor ficou em 40 K. A largura da curva ZFC para a amostra com glicerol é maior que a observada para a amostra S4- \emptyset , indicando que uma maior distribuição de tamanhos comparativamente, em acordo com as observações de microscopia *TEM*.

Figura 54 – Curvas de magnetização obtidas para as amostra no quarto estágio dos métodos modificado e tradicional : (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S4-gly; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S4- \emptyset .



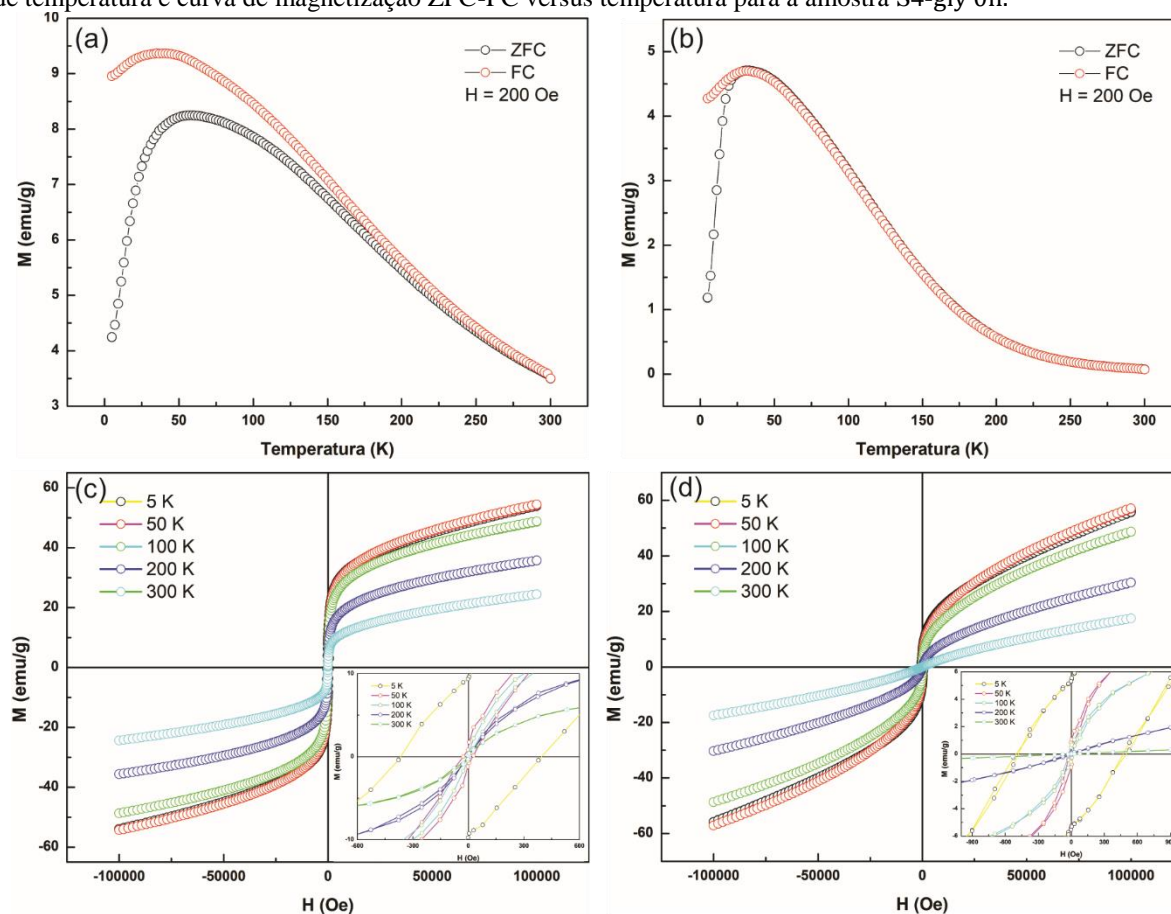
Fonte: Elaborado pelo autor.

O maior valor encontrado para a temperatura de bloqueio nessa amostra corresponde ao maior tamanho médio de cristalito observado na técnica de DRX, que comparativamente apresenta um valor 2,3 vezes maior que o da amostra sem glicerol. Os dados de histerese para essas amostras apresentam valores de M_s menores para o material com

glicerol e os valores de M_r possuem comportamento semelhante, porém, os valores de H_c em cada amostra são distintos. De forma geral, os valores do H_c para o material sem glicerol não apresentam variação expressiva independentemente da temperatura de análise, mas para o material com glicerol o comportamento em temperatura ambiente é diferente dos observados para o material abaixo dessa condição indo até a temperatura de bloqueio. O campo necessário para reduzir a zero a magnetização nessa amostra em 300 K é praticamente o dobro do utilizado na amostra S4-Ø, reduzindo-se a frações inferiores a metade desse valor de campo quando medidos em baixas temperaturas. São necessárias mais análises sob diferentes técnicas para que se possa compreender o porquê da alteração no comportamento a temperatura ambiente e a baixas temperaturas.

As amostras S3-gly 2 °C/mim e S4-gly 0h obtidas a partir do estudo de calcinação, também tiveram o seu comportamento magnético analisado. A Figura 55 apresenta as curvas de ZFC-FC e histerese magnética para essas amostras.

Figura 55 – Curvas de magnetização obtidas para as amostra após o estudo de calcinação no terceiro e quarto estágio dos métodos modificado: (a) e (c) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S3-gly 2 °C/min; (b) e (d) magnetização versus campo aplicado com ciclo de histerese medido sob diferentes condições de temperatura e curva de magnetização ZFC-FC versus temperatura para a amostra S4-gly 0h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No caso da amostra S3-gly 2 °C/mim, Figura 55a, é possível identificar o valor da temperatura de bloqueio na curva de ZFC como 57 K, além da curva assumir um comportamento mais próximo de um pico, diferentemente do observado no mesmo estágio antes do estudo na amostra S3-gly. Qualitativamente, pela proximidade entre os perfis das curvas de ZFC e FC, pode ser inferido que a anisotropia do sistema diminuiu, contudo, o sistema ainda apresenta uma distribuição de tamanhos médios de partículas larga, repercutindo sobre o valor da temperatura de irreversibilidade do sistema que se encontra próximo a 230 K.

A amostra S4-gly 0h, Figura 55b, a temperatura de Néel registrada foi de 31 K, representando uma redução considerável comparada a amostra S4-gly, Figura 54a, que apresentou um valor de 50 K para esta característica. A variação observada está relacionada a alteração no tamanho médio de cristalito da amostra, a qual apresentou uma redução de 46 nm para 21 nm ao final do protocolo de calcinação proposto. Na curva, ainda é possível perceber uma redução na sua largura, embora mantenha-se uma dimensão próxima à da amostra anterior. O estreitamento presente pode ser relacionado a uma redução na distribuição dos tamanhos, considerando que o protocolo de calcinação aplicado buscava também minimizar a formação de novos núcleos procurando-se separar ao máximo os estágios de crescimento e nucleação no processo de síntese. A M_s do sistema aumentou comparada a amostra equivalendo sob as mesmas condições de medida, os valores de M_r mantiveram se próximo aos anteriores, apenas com os valores H_c apresentando um aumento.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este estudo investigou as alterações promovidas sobre a estrutura e morfologia de cristais de ferrita de zinco a partir de modificações no método de síntese por coprecipitação. As análises fundamentadas através das técnicas de difração de raios X, infravermelho, cromatografia líquida, microscopias, métodos termoanalíticos e análises magnéticas apontam que alterações implementadas proporcionaram melhoria nas características do material. Comparativamente os cristais obtidos apresentam baixa microdeformação; e há indícios de uma melhor separação entre os cátions de Zn^{2+} e Fe^{3+} segundo os sítios tetraédricos e octaédricos; morfologia bipiramidal, característica do hábito cristalino da ferrita de zinco e ausência de efeitos de coalescência.

O procedimento desenvolvido configura um importante papel ao glicerol dentro desse método de síntese. As condições propostas garantiram a oxidação desse álcool *in situ*, sendo este processo diretamente responsável pela alteração das dinâmicas de nucleação e crescimento da fase. Os produtos oxidados do glicerol atuam no processo de síntese através de mecanismos como a dissolução parcial e recristalização da fase de ferrita de zinco, mediado também pela formação de fases intermediárias e encapsulamento dos cristais formados. O paralelismo com que o estudo foi conduzido, ao aplicar o mesmo procedimento para a obtenção de cristais da fase na ausência de glicerol, possibilita a conclusão de que a introdução desse orgânico, sob as condições estudadas, promove a síntese de cristais de ferrita de zinco com melhor definição estrutural e influencia a sua morfologia, colocando em evidência o potencial dessa modificação do método na síntese de ferritas.

As principais perspectivas a serem alcançadas para o trabalho desenvolvido na tese incluem:

- Estudar o processo de oxidação do glicerol sobre outras condições, procurando estabelecer um limite inferior de temperatura e tempo para sua ocorrência;
- Evitar a cristalização das fases intermediárias;
- Reduzir as temperaturas de calcinação;
- Realizar medidas magnéticas complementares de susceptibilidade magnética e espectroscopia Mössbauer.
- Estender o estudo a outros tipos de ferritas, para avaliar a amplitude da modificação proposta na síntese de vários materiais;

- Desenvolver propostas de aplicações do material obtidos em processos onde a ferrita de zinco já tenha aplicabilidade, acompanhando as melhoras introduzidos considerando sua estrutura e morfologia.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAMID, H. N.; KUMARAN, S.; WU, H.-F. One-pot synthesis of CuFeO₂ nanoparticles capped with glycerol and proteomic analysis of their nanocytotoxicity against fungi. **RSC Advances**, v. 6, n. 100, p. 97629–97635, 2016.
- ABU-DIEF, A. M. et al. Effect of chromium substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline zinc ferrite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 174, p. 164–171, 2016.
- AHMED, N. M. et al. New eco-friendly anticorrosive core-shell pigments. **Pigment & Resin Technology**, v. 44, n. 5, p. 276–291, 2015.
- AIT KERROUM, M. A. et al. The effect of basic pH on the elaboration of ZnFe₂O₄ nanoparticles by co-precipitation method: Structural, magnetic and hyperthermia characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 478, p. 239–246, 2019.
- AKBARI, S. et al. PVA assisted coprecipitation synthesis and characterization of MgFe₂O₄ nanoparticles. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6263–6267, 2017.
- AKHTAR, M. J. et al. Cation distribution in nanocrystalline ZnFe₂O₄ investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 40, p. 405303, 2009.
- AL-GHAMDI, A. A. et al. Effect of mechanochemical synthesis on the structure, magnetic and optical behavior of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ spinel ferrites. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6192–6200, 2017a.
- AL-GHAMDI, A. A. et al. Evolution of the structure, magnetic and optical properties of Ni_{1-x}Cu_xFe₂O₄ spinel ferrites prepared by soft mechanochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 712, p. 82–89, 2017b.
- ALMAZROUEI, M.; SAMAD, T. El; JANAJREH, I. Thermogravimetric Kinetics and High Fidelity Analysis of Crude Glycerol. **Energy Procedia**, v. 142, p. 1699–1705, 2017.
- AMANIAMPONG, P. N. et al. Unraveling the mechanism of the oxidation of glycerol to dicarboxylic acids over a sonochemically synthesized copper oxide catalyst. **Green Chemistry**, v. 20, n. 12, p. 2730–2741, 2018.
- ANCHIETA, C. G. et al. Rapid and facile preparation of zinc ferrite (ZnFe₂O₄) oxide by microwave-solvothermal technique and its catalytic activity in heterogeneous photo-Fenton reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 141–147, 2015.
- ANDREW, J. S. et al. Synthesis and Surface Functionalization of Ferrite Nanoparticles. In: **Nanomagnetic Actuation in Biomedicine**. Boca Raton : Taylor & Francis, 2017.: CRC Press, 2018. p. 9–40.
- ANEESH KUMAR, K. S.; BHOWMIK, R. N. Micro-structural characterization and magnetic study of Ni_{1.5}Fe_{1.5}O₄ ferrite synthesized through coprecipitation route at different pH values. **Materials Chemistry and Physics**, v. 146, p. 159–169, 2014.

AZÁROFF, L. V.; BUERGER, M. J. **The powder method in X-ray crystallography**. Michigan: McGraw-hill, 1958.

BATISTA, A. M. de L. **Aplicação do Óxido de Cério na determinação da largura instrumental**. 2018. Universidade Federal do Ceará, 2018.

BELTRÁN-PRIETO, J. C. et al. Development of an HPLC Method for the Determination of Glycerol Oxidation Products. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 36, n. 19, p. 2758–2773, 2013.

BEN ALLI, M. et al. Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co–Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 398, p. 20–25, 2016.

BHOSALE, R. R. et al. Propylene oxide assisted sol–gel synthesis of zinc ferrite nanoparticles for solar fuel production. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2431–2438, 2016.

BRÆSTRUP, F.; HAUBACK, B. C.; HANSEN, K. K. Temperature dependence of the cation distribution in $ZnFe_2O_4$ measured with high temperature neutron diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 9, p. 2364–2369, 2008.

BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913.

BRAGG, W. L. **The Crystalline State, Vol. I, A General Survey**. reprinted ed. London: G. Bell & Sons Ltda, 1949.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of ceramics and composites**. [s.l.] M. Dekker, 1990.

CUI, L. et al. Facile synthesis of cobalt ferrite submicrospheres with tunable magnetic and electrocatalytic properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 423, p. 170–177, 2013.

CULLITY, B. D. (Bernard D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3rd. ed. [s.l.] Prentice Hall, 2001.

DARWISH, M. S. A. Effect of carriers on heating efficiency of oleic acid-stabilized magnetite nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 231, p. 80–85, 2017.

DE GRAEF, M.; MCHENRY, M. E. **Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.

DEGEN, T. et al. The HighScore suite. **Powder Diffraction**, v. 29, p. S13–S18, 2014.

DIMITRATOS, N. et al. Effect of the preparation method of supported Au nanoparticles in the liquid phase oxidation of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 514, p. 267–275, 2016.

DINKAR, D. K. et al. Effects of surfactant on the structural and magnetic properties of

hydrothermally synthesized NiFe₂O₄ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 218, p. 70–76, 2018.

DOU, B. et al. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 9, p. 2613–2620, 2009.

EBERT, M. de M. M. e R. H. **Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert: FRANKLINITA (Franklinite)**.

EBRAHIMI, M. et al. Magnetic Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method. **J Supercond Nov Magn**, v. 27, p. 1587–1592, 2014.

EDRISSI, M.; HOSSEINI, S. A.; SOLEYMANI, M. Synthesis and characterisation of copper chromite nanoparticles using coprecipitation method. **Micro & Nano Letters**, v. 6, n. 10, p. 836, 2011.

FAJAROH, F. et al. Synthesis of ZnFe₂O₄ Nanoparticles with PEG 6000 and Their Potential Application for Adsorbent. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 515, n. 1, p. 012049, 2019.

FARNETTI, E.; CROTTI, C. Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by iron salts. **Catalysis Communications**, v. 84, p. 1–4, 2016.

GALINDO, R. et al. Electrochemical synthesis of NiFe₂O₄ nanoparticles: Characterization and their catalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. S241–S244, 2012.

GANURE, K. A. et al. Morphological Study of Lanthanum-Doped Nano Spinel Ferrite via Normal Micelles Method. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, n. 5, p. 1821–1828, 2018.

GAO, X. et al. Highly sensitive and selective H₂S sensor based on porous ZnFe₂O₄ nanosheets. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 246, p. 662–672, 2017.

GARCIA, M. A. et al. Magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Nano Letters**, v. 7, n. 6, p. 1489–1494, 2007.

GAUDISSION, T. et al. Ultrafine grained high density manganese zinc ferrite produced using polyol process assisted by Spark Plasma Sintering. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 387, p. 90–95, 2015.

GHARAGOZLOU, M.; BAYATI, R. Low temperature processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 78, p. 190–200, 2015.

GHERCA, D. et al. Eco-environmental synthesis and characterization of nanophase powders of Co, Mg, Mn and Ni ferrites. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 9599–9607, 2014.

GIESTER G. SYNTHESIS AND CRYSTAL-STRUCTURES OF CO₃(C₂O₄)SeO₃)₂ AND ZN(C₂O₄)₂H₂O. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 212, n. 10, p. 720–723, 1997.

GNANAPRAKASH, G. et al. Effect of Digestion Time and Alkali Addition Rate on Physical Properties of Magnetite Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 28,

p. 7978–7986, 2007.

GOKUL, B. et al. Synthesis of Ni/NiO nanocomposites by hydrothermal-assisted polyol process and their magnetic properties as a function of annealing temperature. **Powder Technology**, v. 274, n. 274, p. 98–104, 2015.

GOLDMAN, A. **Modern ferrite technology**. 2. ed. Pittsburgh-USA: Springer, 2005.

GOODARZ NASERI, M.; SAION, E. B.; KAMALI, A. An Overview on Nanocrystalline $ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, and $CoFe_2O_4$ Synthesized by a Thermal Treatment Method. **ISRN Nanotechnology**, v. 2012, p. 1–11, 2012.

GRANONE, L. I. et al. Effect of the degree of inversion on optical properties of spinel $ZnFe_2O_4$. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 44, p. 28267–28278, 2018.

GRZYB, T. et al. White and red emitting LaF_3 nanocrystals doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions: Spectroscopic and magnetic studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 686, p. 489–495, 2016.

GUIMARÃES, G. F.; SASAKI, J. M.; SOUSA, J. P.; MIRANDA, M. A. R.; CARVALHO, J. A.; MENEZES, J. W. M.; OLIVEIRA, W. F. Aperfeiçoamento introduzido em equipamento de estágio de rotação aplicado em forno tubular., 2015. Depositante: Instituto Federal do Ceará. BR 10 2015 031518 0 (Protocolo 013150000336). Depósito: 16/12/2015.

GUO, P. et al. Facile Synthesis of $ZnFe_2O_4$ Nanoparticles with Tunable Magnetic and Sensing Properties. **Langmuir**, v. 29, n. 28, p. 8997–9003, 2013.

GUPTA, N. et al. Current Development in Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticle. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 342–349, 2017.

HAJALILOU, A.; MAZLAN, S. A. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. **Applied Physics A**, v. 122, n. 7, p. 680, 2016.

HAKIM, A. et al. Studies on CO_2 Adsorption and Desorption Properties from Various Types of Iron Oxides (FeO , Fe_2O_3 , and Fe_3O_4). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 7888–7897, 2016.

HARRIS, V. G.; ŠEPELÁK, V. Mechanochemically processed zinc ferrite nanoparticles: Evolution of structure and impact of induced cation inversion. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 465, p. 603–610, 2018.

HARZALI, H. et al. Structural and magnetic properties of nano-sized NiCuZn ferrites synthesized by co-precipitation method with ultrasound irradiation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 419, p. 50–56, 2016.

HASHEMI, M.; MOHANDÉS, F.; SALAVATI-NIASARI, M. Application of $[M(en)_3]_3[Fe(ox)_3]_2$ ($M = Zn, Cd, Ni$) complexes as new precursor for the synthesis of ferrite micro/nanostructures. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 2, p. 388–394, 2016.

HASHIM, M. et al. Manganese ferrite prepared using reverse micelle process: Structural and magnetic properties characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 642, p. 70–77,

2015.

HELLER, R. B.; MCGANNON, J.; WEBER, A. H. Precision Determination of the Lattice Constants of Zinc Oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 10, p. 1283–41301, 1950.

HOQUE, S. M. et al. Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ nanoparticles and its biomedical applications. **Materials Letters**, v. 162, p. 60–63, 2016.

HOU, H. et al. Effects of solvents on the synthesis and infrared radiation emissivity of CuFe₂O₄ spinels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 763, p. 736–741, 2018.

HU, C. et al. The study of thermal decomposition kinetics of zinc oxide formation from zinc oxalate dihydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1119–1125, 2014.

HUANG, X. et al. Unique electromagnetic properties of the zinc ferrite nanofiber. **Materials Letters**, v. 124, p. 126–128, 2014.

HUANG, X. et al. Effect of pH value on electromagnetic loss properties of Co–Zn ferrite prepared via coprecipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 405, p. 36–41, 2016.

ICONARU, S. L. et al. Synthesis and Antibacterial and Antibiofilm Activity of Iron Oxide Glycerol Nanoparticles Obtained by Coprecipitation Method. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–6, 2013.

JALALIAH, K.; VIJAYA BABU, K. Structural, magnetic and electrical properties of nickel doped Mn-Zn spinel ferrite synthesized by sol-gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 423, p. 275–280, 2017.

JALALIAN, M.; MIRKAZEMI, S. M.; ALAMOLHODA, S. The effect of poly vinyl alcohol (PVA) surfactant on phase formation and magnetic properties of hydrothermally synthesized CoFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 419, p. 363–367, 2016.

JIN, X. et al. Oxidation of Glycerol to Dicarboxylic Acids Using Cobalt Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 7, p. 4576–4583, 2016.

KANT SHARMA, R.; GHOSE, R. Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc ferrite spinel powders by homogeneous precipitation method. **Ceramics International**, v. 41, p. 14684–14691, 2015a.

KANT SHARMA, R.; GHOSE, R. Synthesis of zinc oxide nanoparticles by homogeneous precipitation method and its application in antifungal activity against *Candida albicans*. **Ceramics International**, v. 41, p. 967–975, 2015b.

KATRYNIOK, B. et al. Selective catalytic oxidation of glycerol: perspectives for high value chemicals. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1960, 2011.

KHURSHID, R. et al. Polyol-Mediated Coprecipitation and Aminosilane Grafting of Superparamagnetic, Spinel ZnFe₂O₄ Nanoparticles for Room-Temperature Ethanol Sensors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 166, n. 4, p. B258–B265, 2019.

KOLEVA, K. V et al. Preparation, structure and catalytic properties of ZnFe₂O₄. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 45, n. 4, p. 434–439, 2013.

KOMBAIAH, K. et al. Studies on Opuntia dilenii haw mediated multifunctional ZnFe₂O₄ nanoparticles: Optical, magnetic and catalytic applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 153–164, 2017.

KOMBAIAH, K. et al. Catalytic studies of NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by conventional and microwave combustion method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 221, p. 11–28, 2018.

KOU, J.; BENNETT-STAMPER, C.; VARMA, R. S. Green Synthesis of Noble Nanometals (Au, Pt, Pd) Using Glycerol under Microwave Irradiation Conditions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 7, p. 810–816, 2013.

KURIAN, J.; MATHEW, M. J. Structural, optical and magnetic studies of CuFe₂O₄, MgFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ nanoparticles prepared by hydrothermal/solvothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 451, p. 121–130, 2018.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C.; IUCR. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

LAOKUL, P. et al. Magnetic and Optical Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles Synthesized by Reverse Micelle Microemulsion Method. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 8, p. 2483–2489, 2015.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. Von. **GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM (GSAS)** Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004. .

LASHERAS, X. et al. Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 6, p. 3492–3500, 2016.

LEE, S. O. et al. Dissolution of iron oxide using oxalic acid. **Hydrometallurgy**, v. 87, p. 91–99, 2007.

LI, L. et al. A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid. **CSEE Journal of Power and Energy Systems**, v. 4, n. 2, p. 219–225, 2018.

LIU, L. et al. The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: Magnesium doped ZnFe₂O₄ compounds. **Solar Energy**, v. 113, p. 48–56, 2015.

LIU, S.-S.; SUN, K.-Q.; XU, B.-Q. Specific Selectivity of Au-Catalyzed Oxidation of Glycerol and Other C 3 -Polyols in Water without the Presence of a Base. **ACS Catalysis**, v. 4, p. 2226–2230, 2014.

LIU, T. et al. Shape-controlled fabrication and enhanced gas sensing properties of uniform sphere-like ZnFe₂O₄ hierarchical architectures. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 250, p. 111–120, 2017.

- LOPEZ, F. A. et al. Synthesis of nanocrystalline zinc ferrite powders from sulphuric pickling waste water. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 265, p. 291–296, 1998.
- MADHUKARA NAIK, M. et al. Green synthesis of zinc ferrite nanoparticles in Limonia acidissima juice: Characterization and their application as photocatalytic and antibacterial activities. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 1227–1235, 2019.
- MAHVIDI, S. et al. Potency of ZnFe₂O₄ Nanoparticles as Corrosion Inhibitor for Stainless Steel; the Pigment Extract Study. **Materials Research**, v. 20, n. 6, p. 1492–1502, 2017.
- MAJIDI, S. et al. Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, v. 44, n. 2, p. 722–734, 2014.
- MIRANDA, M. A. R. **O Limite de Aplicação da Equação de Scherrer**. 2017. Universidade Federal do Ceará, 2017.
- MUNIZ, F. T. L. **Análise da equação de Scherrer pela teoria dinâmica da difração de Raios X aplicada a distribuições de tamanho de cristalitos**. 2017. Universidade Federal do Ceará, 2017.
- MUSIĆ, S. et al. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, n. 1–2, p. 324–332, 2002.
- PACAKOVA, B. et al. Spinel Ferrite Nanoparticles: Correlation of Structure and Magnetism. In: **Magnetic Spinel - Synthesis, Properties and Applications**. [s.l.] InTech, 2017.
- PARDESHI, S. K.; PATIL, A. B. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1–2, p. 32–40, 2009.
- PARVEEN, R.; TREMILIOSI-FILHO, G. A step ahead towards the green synthesis of monodisperse gold nanoparticles: the use of crude glycerol as a greener and low-cost reducing agent. **RSC Advances**, v. 6, p. 95210–95219, 2016.
- PATIL, S. B. et al. Sugarcane juice mediated eco-friendly synthesis of visible light active zinc ferrite nanoparticles: Application to degradation of mixed dyes and antibacterial activities. **Materials Chemistry and Physics**, v. 212, p. 351–362, 2018.
- PEREIRA, C. et al. Superparamagnetic MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles: Tuning the Particle Size and Magnetic Properties through a Novel One-Step Coprecipitation Route. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 8, p. 1496–1504, 2012.
- PHILIP, J. et al. Effect of thermal annealing under vacuum on the crystal structure, size, and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 5, p. 054305, 2007.
- PHURUANGRAT, A. et al. Synthesis of cubic CuFe₂O₄ nanoparticles by microwave-hydrothermal method and their magnetic properties. **Materials Letters**, v. 167, p. 65–68, 2016.
- PRADEEP, A.; PRIYADHARSINI, P.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, magnetic and electrical properties of nanocrystalline zinc ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v.

509, p. 3917–3923, 2011.

QIN, M. et al. Zinc ferrite composite material with controllable morphology and its applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 224, p. 125–138, 2017.

QU, F. et al. Self-template derived ZnFe_2O_4 double-shell microspheres for chemresistive gas sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 265, p. 625–631, 2018.

RAEISI SHAHRAKI, R. et al. Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 22, p. 3762–3765, 2012.

RAHMAN, M. M. et al. Highly sensitive formaldehyde chemical sensor based on hydrothermally prepared spinel ZnFe_2O_4 nanorods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171–172, p. 932–937, 2012.

RALAND, R. D.; BORAH, J. P. Efficacy of heat generation in CTAB coated Mn doped ZnFe_2O_4 nanoparticles for magnetic hyperthermia. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 3, p. 035001, 2017.

RAUT, S. S. et al. Zinc Ferrite Anchored Multiwalled Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitor Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2018, n. 2, p. 137–142, 2018.

RAUT, S. S.; SANKAPAL, B. R. First report on synthesis of ZnFe_2O_4 thin film using successive ionic layer adsorption and reaction: Approach towards solid-state symmetric supercapacitor device. **Electrochimica Acta**, v. 198, p. 203–211, 2016.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

ROONASI, P.; NEZHAD, A. Y. A comparative study of a series of ferrite nanoparticles as heterogeneous catalysts for phenol removal at neutral pH. **Materials Chemistry and Physics**, v. 172, p. 143–149, 2016.

SALMIMIES, R.; VEHMAANPERÄ, P.; HÄKKINEN, A. Acidic dissolution of magnetite in mixtures of oxalic and sulfuric acid. **Hydrometallurgy**, v. 163, p. 91–98, 2016.

SATHYASEELAN, V. S. et al. High temperature dissolution of oxides in complexing media. **Journal of Nuclear Materials**, v. 419, n. 1–3, p. 39–45, 2011.

SCANO, A. et al. Microemulsions: The Renaissance of Ferrite Nanoparticle Synthesis. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 19, n. 8, p. 4824–4838, 2019.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SHAMSIPUR, M.; ROUSHANI, M.; POURMORTAZAVI, S. M. Electrochemical synthesis and characterization of zinc oxalate nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 3,

p. 1275–1280, 2013.

SLATINEANU, T. et al. The influence of the chelating/combustion agents on the structure and magnetic properties of zinc ferrite. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 1799–1897, 2012.

SLIMANI, Y. et al. Structural, magnetic, optical properties and cation distribution of nanosized $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Tm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.10$) spinel ferrites synthesized by ultrasound irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 57, p. 203–211, 2019.

SUDHEESH, V. D. et al. Synthesis, characterization and influence of fuel to oxidizer ratio on the properties of spinel ferrite (MFe_2O_4 , M = Co and Ni) prepared by solution combustion method. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 15002–15009, 2017.

SUDHEESH, V. D. et al. Synthesis of nanocrystalline spinel ferrite (MFe_2O_4 , M = Zn and Mg) by solution combustion method: Influence of fuel to oxidizer ratio. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 742, p. 577–586, 2018.

SUGIMOTO, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p. 269–280, 1999.

SUGIMOTO, T. RECRYSTALLIZATION. In: **Monodispersed Particles**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 139–154.

SUH, S. K. et al. Synthesis of Nonspherical Superparamagnetic Particles: In Situ Coprecipitation of Magnetic Nanoparticles in Microgels Prepared by Stop-Flow Lithography. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 17, p. 7337–7343, 2012.

SULISTYANINGSIH, T. et al. Synthesis and Characterization of Magnetites Obtained from Mechanically and Sonochemically Assisted Co-precipitation and Reverse Co-precipitation Methods. **International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing**, v. 5, p. 16–19, 2017.

SULTANA, U. K.; KURNY, A. S. W. Dissolution kinetics of iron oxides in clay in oxalic acid solutions. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 19, n. 12, p. 1083–1087, 2012.

SUN, C. et al. Facile synthesis and microwave absorbing properties of $\text{LiFeO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 482, p. 79–83, 2019.

SUNDARARAJAN, M. et al. Visible light driven photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 108, p. 61–75, 2017.

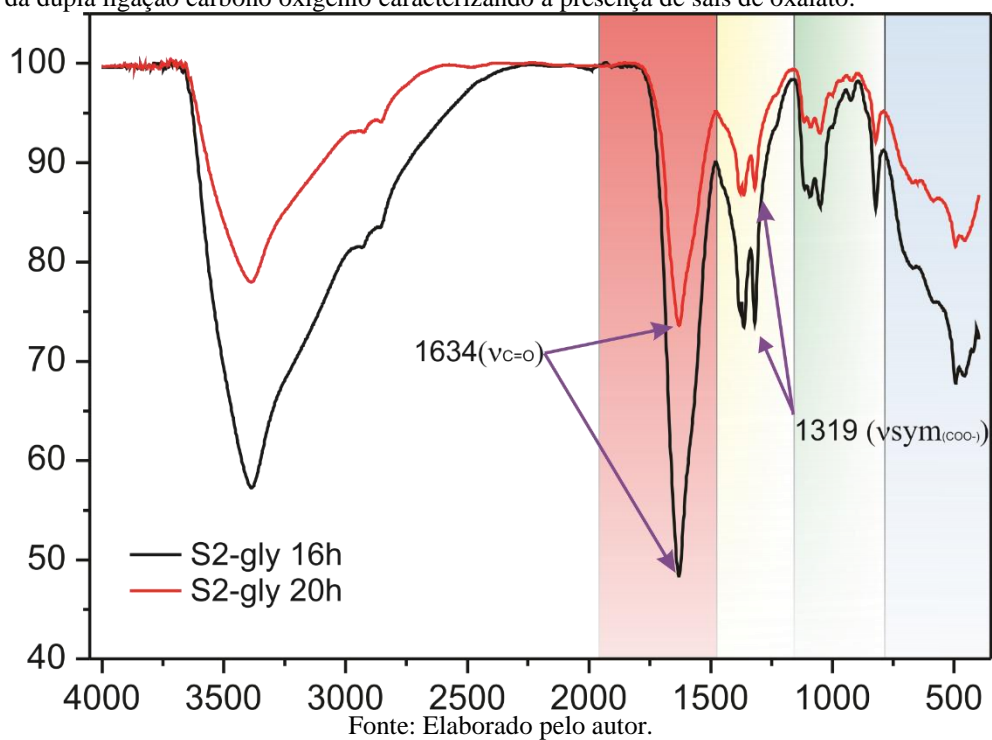
SUNDARARAJAN, M.; JOHN KENNEDY, L.; JUDITH VIJAYA, J. Synthesis and Characterization of Cobalt Substituted Zinc Ferrite Nanoparticles by Microwave Combustion Method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 9, p. 6719–6728, 2015.

TATARCHUK, T. et al. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications. In: **Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications**. [s.l.] Springer, Cham, 2017. p. 305–325.

- TOBY, B. H. EXPGUI , a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- VALENZUELA, R. Novel Applications of Ferrites. **Physics Research International**, v. 2012, p. 1–9, 2012.
- VEENA, M. et al. Effect of g- rays irradiation on structural, electrical and magnetic properties of Dy³⁺ substituted nanocrystalline Ni-Zn ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 2532–2543, 2018.
- WALDRON, R. D. Infrared Spectra of Ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727–1735, 1955.
- WANG, H. et al. Selective electro-oxidation of glycerol over Au supported on extended poly(4-vinylpyridine) functionalized graphene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 25–31, 2015.
- WILLIAMSON, G. .; HALL, W. . X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.
- WU, S. et al. Controlled Synthesis of Porous Hierarchical ZnFe₂O₄ Micro-/Nanostructures with Multifunctional Photocatalytic Performance. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 24, p. 15481–15488, 2018.
- YANG, G.-Y. et al. The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO₂-supported CuO catalysts. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 283, p. 759–767, 2016.
- YANG, Z. et al. Facile synthesis of ZnFe₂O₄/reduced graphene oxide nanohybrids for enhanced microwave absorption properties. **Materials Research Bulletin**, v. 61, p. 292–297, 2015.
- YOUNG, R. A. et al. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. 4, p. 262–269, 1977.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. [s.l.] Oxford: International union of crystallography: Oxford University Press, 1993.
- YU, M. et al. Complete hollow ZnFe₂O₄ nanospheres with huge internal space synthesized by a simple solvothermal method as anode for lithium ion batteries. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 955–962, 2018.
- ZAGORAC, D. et al. Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features. **Journal of Applied Crystallography**, v. 52, n. 5, p. 918–925, 2019.
- ZHANG, Y. et al. Microwave magnetic properties of spinel ferrite films deposited by one-step electrochemical method. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 99–104, 2017.

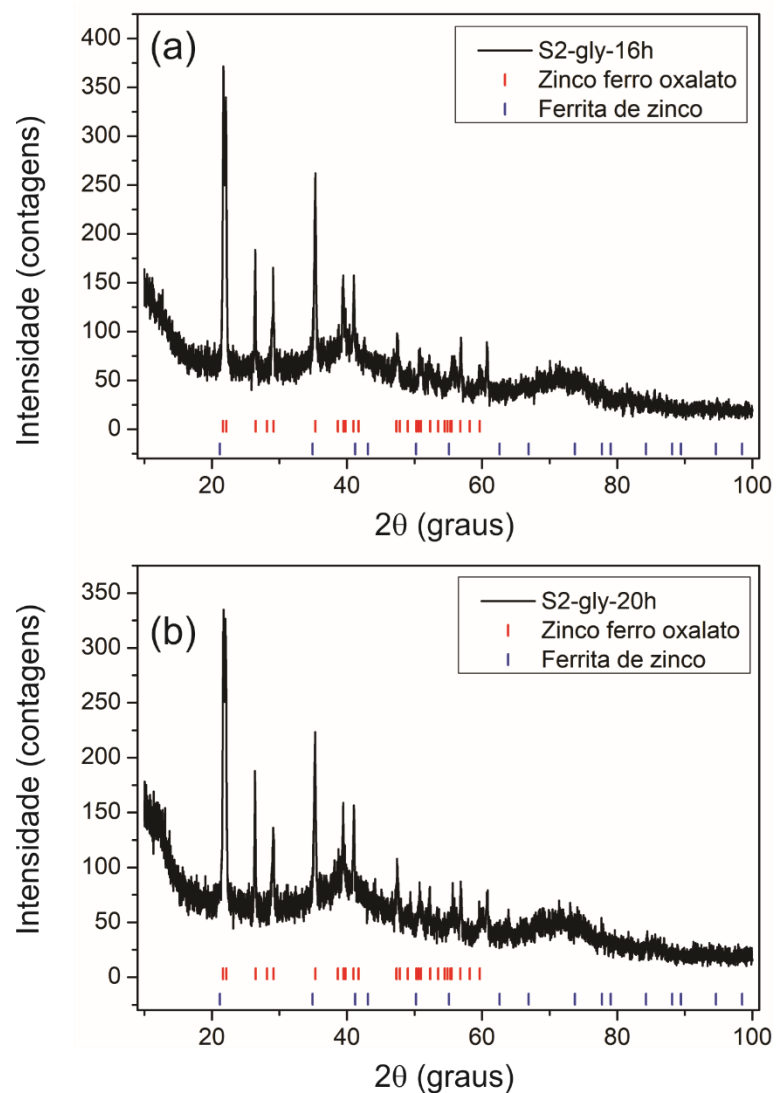
APÊNDICE A – ESPECTROS DE *FT-IR* PARA AS AMOSTRAS S2-GLY 16H E 20H.

Figura 56 – Espectros de *FT-IR* para as amostras S2-gly 16h e S2-gly 20h destacando as bandas associadas com vibrações da dupla ligação carbono oxigênio caracterizando a presença de sais de oxalato.



APÊNDICE B – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS S2-GLY 16H E 20H.

Figura 57– Difratoformas das amostras S2-gly 16h e S2-gly 20h destacando a presença das fases de ferrita de zinco e zinco ferro oxalato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO.

Os principais resultados contidos nesta tese foram publicados no seguinte artigo:
“Zinc Ferrite Nanoparticles via Coprecipitation Modified Method: Glycerol as Structure Directing and Stabilizing Agent.” Publicado na Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 30, p. 882-891, 2019.