

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

RENATO CÉSAR DE SOUZA OLIVEIRA

**SÍNTESE DA FERRITA DE ZINCO E ÓXIDO DE
ZINCO PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO**

**São Mateus
2017**

RENATO CÉSAR DE SOUZA OLIVEIRA

**SÍNTESE DA FERRITA DE ZINCO E ÓXIDO DE
ZINCO PELO MÉTODO SOL GEL PROTEICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Energia, área de concentração Eficiência Energética.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Porto.

São Mateus – ES

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Divisão de Biblioteca Setorial do CEUNES - BC, ES, Brasil)

O48s Oliveira, Renato César de Souza, 1983-
Síntese da ferrita de zinco e óxido de zinco pelo método sol
gel proteico / Renato César de Souza Oliveira. – 2017.
84 f. : il.

Orientador: Eduardo Perini Muniz.
Coorientador: Paulo Sergio da Silva Porto.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Ferrita. 2. Óxido de zinco. 3. Sol-gel. I. Muniz, Eduardo
Perini. II. Porto, Paulo Sergio da Silva. III. Universidade Federal
do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo.
IV. Título.

CDU: 620.9

RENATO CÉSAR DE SOUZA OLIVEIRA

**SÍNTESE DA FERRITA DE ZINCO E ÓXIDO DE ZINCO PELO
MÉTODO SOL GEL PROTEICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 16 de março de 2017.

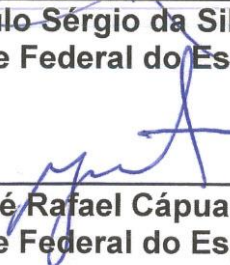
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Edson Passamani Caetano
Universidade Federal do Espírito Santo

A Deus.

Meus pais, José Renato L. de Oliveira e

Marlene Donizeti de S. Oliveira

Minha companheira Ana Cláudia C. Pereira

Minha irmã Suzana de Souza Oliveira

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de força, sabedoria e inspiração.

A meus pais, Marlene Donizeti de Souza Oliveira e José Renato Lopes de Oliveira, pelo amor, orientação e, principalmente, pelo exemplo, o saber é um bem imaterial que sempre deve ser cultivado e compartilhado.

Ao meu orientador, Professor Dr. Eduardo Perini Muniz, 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 à liberdade para aprender com a experiência que somente os erros e acertos da experimentação podem trazer, pela sua visão crítica e pelas lições pra vida.

Ao meu coorientador Professor. Dr. Paulo Sergio da Silva Porto e ao Prof. Dr. José Rafael Cápuia Proveti, pela amizade, ajuda e apoio nas horas de dúvidas.

Ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) coordenada pelo Professor Dr. Edson Passamani Caetano, pelos espectros Mössbauer.

Aos meus amigos, Rodrigo Mazolini, Tamires Lacerda, Patrícia Pimenta, Vanessa Dal-Bó, Nasibu Samson, Damaris Vieira, pela amizade, consideração, respeito e apoio ao longo dessa caminhada, o qual jamais teria sido a mesma sem suas presenças. Os risos, dicas e conselhos fizeram toda a diferença.

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

"... A humildade exprime, pelo contrário, uma das raras certezas de que estou certo: a de que ninguém é superior a ninguém. A falta de humildade, expressa na arrogância e na falsa superioridade de uma pessoa sobre a outra, de uma raça sobre a outra, de um gênero sobre o outro, de uma classe ou de uma cultura sobre a outra, é uma transgressão da vocação humana de ser mais..."

(Paulo Freire)

RESUMO

Neste trabalho, foi realizada a síntese da ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) e óxido de zinco (ZnO) pelo método sol-gel proteico com a pectina do albedo da laranja pêra, que pode ser aproveitada de resíduos orgânicos. Os reagentes usados na síntese foram os sais de nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A mistura de nitratos com pectina foi submetida a um tratamento térmico de 4 h com as temperaturas de 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K, 1473 K e 1573 K. Estudou-se a influencia dos tratamentos térmicos sobre as propriedades do material usando as técnicas de espectroscopia no infravermelho, difração de Raio X e espectroscopia Mössbauer, essa ultima só para a ferrita de zinco. Na caracterização da ferrita de zinco observam-se a presença das fases ZnFe_2O_4 , hematita (Fe_2O_3) e ZnO , a hematita é detectada nas três técnicas até a temperatura de 1173 K e deixa de existir em 1273 K, a fase da ferrita de zinco encontra-se presente em todas as técnicas como a fase principal. O ZnO é identificado nas técnicas de espectroscopia de infravermelho e difração de Raio X, sendo observado em todas as amostras, mas com redução de concentração em função do aumento da temperatura, chegando ao seu mínimo em 1573 K. Por apresentar propriedades magnéticas inesperadas a amostra da ferrita de zinco produzida a 1573 K foi submetida ao teste de carreamento de óleo obtendo um resultado de 3,6 vezes o carreamento da massa de óleo em relação a sua massa. Nas amostras de ZnO observam-se duas fases presentes no espectro de infravermelho, o ZnO e uma fase ainda desconhecida, enquanto o difratograma de Raio X apresenta todos os picos característicos referentes ao ZnO propriamente dito.

Palavras-chave: Ferrita de zinco, óxido de zinco, sol-gel proteico, carreamento de óleo.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) and zinc oxide (ZnO) by the protein sol-gel method with pear orange albedo pectin, which can be harvested from organic waste, was carried out. The reagents used in the synthesis were the nitrate salts of iron III nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The nitrate mixture with pectin was subjected to a 4 hour heat treatment at temperatures of 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K, 1373 K and 1573 K. The influence of the heat treatments on the properties of the material was studied using spectroscopy techniques. In infrared, X - ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, the latter only for zinc ferrite. ZnFe_2O_4 , hematite (Fe_2O_3) and ZnO phases are present in the characterization of zinc ferrite, the hematite is detected in the three techniques up to 1173 K and ceases to exist in 1273 K, the zinc ferrite phase encounters is present in all techniques as the main phase. ZnO is identified in the infrared spectroscopy and X - ray diffraction techniques, being observed in all the samples, but with reduction of concentration as a function of the increase of the temperature, reaching its minimum in 1573 K. For presenting unexpected magnetic properties Sample of zinc ferrite produced at 1573 K was subjected to the oil loading test obtaining a result of 3.6 times the mass of the oil mass in relation to its mass. In the ZnO samples two phases are present in the infrared spectrum, the ZnO and a phase still unknown, while the X - Ray diffractogram shows all the characteristic peaks referring to the ZnO itself.

Key words: zinc ferrite, zinc oxide, protein sol-gel, oil charge.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Estrutura química da pectina..... | 16 |
| Figura 2 - Estrutura cristalina do tipo wurtzita do ZnO | 17 |
| Figura 3 - Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do ZnO..... | 18 |
| Figura 4 - Estrutura de espinélio tipo AB_2O_4 da Ferrita de zinco..... | 18 |
| Figura 5 - Fluxograma da síntese da Fenilsilicato dopado com Eu III pelo método sol-gel convencional..... | 28 |
| Figura 6 - Fluxograma da síntese do nano-pó de alfa hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pelo método Pechini..... | 29 |
| Figura 7 - Fluxograma da síntese da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) pelo método sol-gel proteico com a gelatina comercial sem sabor..... | 30 |
| Figura 8 - Fluxograma da síntese da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) pelo método sol-gel proteico com água de coco (<i>Cocos nucifera</i>)..... | 31 |
| Figura 9 - Fluxograma da síntese da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pelo método sol - gel proteico com a pectina extraída do albedo da laranja..... | 32 |
| Figura 10 - Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na extração da pectina..... | 34 |
| Figura 11 - Desenho esquemático do aparato para o teste de carreamento de óleo..... | 37 |
| Figura 12 - Fluxograma da metodologia de síntese da ferrita de zinco..... | 38 |
| Figura 13 - Fluxograma da metodologia de síntese do óxido zinco..... | 39 |
| Figura 14 - Espectros das amostras de ZnO..... | 41 |
| Figura 15 - Espectro do ZnO produzido a 1073 K..... | 42 |
| Figura 16 - Espectro do ZnO produzido a 1473 K..... | 43 |
| Figura 17 - Difratogramas de Raio X do ZnO produzidos até 1473 K..... | 44 |
| Figura 18 - Difratograma de Raio X do ZnO produzido a 1073 K apresentado com a interface Maud..... | 44 |
| Figura 19 - Difratograma de Raio X do ZnO produzido a 1473 K no interface Maud..... | 45 |
| Figura 20 - Barquinha de alumina com o óxido de zinco fundido..... | 46 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 21 - Espectros de infravermelho da ferrita de zinco produzidos até 1573 K | 48 |
| Figura 22 - Espectro de infravermelho da ferrita de zinco produzida a 1073 K..... | 49 |
| Figura 23 - Espectro de infravermelho da ferrita de zinco produzido a 1373 K..... | 50 |
| Figura 24 - Espectro de infravermelho da ferrita de zinco produzida a 1573 K..... | 51 |
| Figura 25 - Difratoformas de Raio X das amostras de $ZnFe_2O_4$ | 52 |
| Figura 26 - Difratoforma de Raio X da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1073 K..... | 52 |
| Figura 27 - Difratoforma de Raio X da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1273 K..... | 53 |
| Figura 28 - Difratoforma de Raio X da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1373 K..... | 54 |
| Figura 29 - Difratoforma de Raio X da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1573 K..... | 54 |
| Figura 30 - Espectros Mössbauer a TA da $ZnFe_2O_4$ produzidas até 1573 K..... | 57 |
| Figura 31 - Espectros Mössbauer a TA das amostras de $ZnFe_2O_4$ | 58 |
| Figura 32 - Espectros Mössbauer a TA da $ZnFe_2O_4$ produzida em 1373 K e 1473 K..... | 59 |
| Figura 33 - Espectro Mössbauer a TA da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1573 K..... | 60 |
| Figura 34 - Espectros de infravermelho da $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1523 K e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h..... | 62 |
| Figura 35 - Espectro de infravermelho da $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1523 K a 2 h..... | 63 |
| Figura 36 - Espectro de infravermelho da $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1523 K a 6 h..... | 63 |
| Figura 37 - Espectro de infravermelho da $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1573 K a 2 h..... | 64 |
| Figura 38 - Espectro de infravermelho da $ZnFe_2O_4$ produzida em 1573 K no tempo de 6 h | 65 |
| Figura 39 - Difratoformas de Raio X das $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1523 K e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h..... | 66 |
| Figura 40 - Difratoforma de Raio X da $ZnFe_2O_4$ produzida em 1523 K a 2 h | 66 |
| Figura 41 - Difratoforma de Raio X do $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1573 K a 6 h..... | 67 |

LISTA DE QUADROS E TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1 - Aplicações da ferrita de zinco..... | 21 |
| Quadro 2 - Aplicações do óxido de zinco..... | 23 |
| Quadro 3 - Aplicações conjuntas da ferrita de zinco com o óxido de zinco..... | 25 |
| Quadro 4 - Aplicações conjuntas da ferrita de zinco com o óxido de zinco..... | 27 |
| Tabela 1 - Referências das Bandas do ZnO..... | 40 |
| Tabela 2 - valores dos tamanhos dos cristalinos das amostras de ZnO produzidos em 1073 K a 1473 K..... | 46 |
| Tabela 3 - Porcentagens das fases presentes nas amostras de ZnFe ₂ O ₄ com as temperaturas de 1073 a 1573 K..... | 55 |
| Tabela 4 - Tamanhos dos cristalinos das amostras de ZnFe ₂ O ₄ em função da temperatura..... | 55 |
| Tabela 5 - Parâmetros hiperfinos das possíveis fases presentes na Ferrita de Zinco..... | 56 |
| Tabela 6 - Parâmetros hiperfinos das amostras de ZnFe ₂ O ₄ produzidas até 1573 K..... | 56 |
| Tabela 7 - Dados do teste de carreamento de óleo..... | 61 |
| Tabela 8 - Porcentagens das fases presentes nas amostras de ZnFe ₂ O ₄ produzidas 1523 e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h..... | 68 |
| Tabela 9 - Tamanhos dos cristalinos das amostras de ZnFe ₂ O ₄ produzidas em 1523 e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h..... | 68 |
| Tabela 10 - Teste de carreamento de óleo da ZnFe ₂ O ₄ produzidas em 1573 K a 6 h | 69 |

SUMÁRIO

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo 1 – Introdução | 15 |
| Capítulo 2 - Abordagem teórica | 17 |
| 2.1 - Pectina..... | 17 |
| 2.2 - Óxidos de zinco | 18 |
| 2.3 - Ferrita de zinco..... | 19 |
| 2.4 - Espectroscopia de infravermelho. | 20 |
| 2.5 - Difração de Raios X | 21 |
| 2.6 - Espectroscopia Mössbauer | 21 |
| 2.7 - Aplicações da ferrita de zinco e do óxido de zinco | 22 |
| 2.8 - Métodos para obtenção dos materiais via sol-gel..... | 27 |
| Capítulo 3 - Procedimento experimental..... | 34 |
| 3.1 - Matéria-prima | 34 |
| 3.2 - Extração da pectina..... | 34 |
| 3.2.1 - Montagem do processo experimental para extração | 35 |
| 3.2.2 - Procedimento para extração de pectina | 35 |
| 3.4 - Tratamentos térmicos das amostras | 36 |
| 3.5 - Caracterizações das amostras de ferrita de zinco e óxido de zinco | 37 |
| 3.6 - Montagem do aparato para o teste de carreamento de óleo..... | 37 |
| 3.7 - Teste de carreamento de óleo. | 38 |
| Capítulo 4 - Resultados e discussão | 41 |
| 4.1- Caracterização da pectina..... | 41 |
| 4.2 - Caracterização das amostras de ZnO..... | 41 |
| 4.2.1 - Infravermelho das amostras de ZnO. | 41 |
| 4.2.2 – Raio X das amostras de ZnO..... | 44 |
| 4.3 - Caracterização das amostras de ZnFe ₂ O ₄ | 47 |
| 4.3.1 – Infravermelho das amostras de ZnFe ₂ O ₄ | 48 |
| 4.3.2 - Raio X das amostras de ZnFe ₂ O ₄ | 52 |
| 4.3.3 - Mössbauer das amostras de ZnFe ₂ O ₄ | 57 |
| 4.3.4 - Teste do carreamento de óleo lubrificante..... | 61 |
| 4.4 - Amostras de ZnFe ₂ O ₄ produzidas em 1523 K e 1573 K..... | 62 |
| 4.4.1 - Infravermelho das amostras de 1523 K e 1573 K..... | 62 |

| | |
|--------------------------------------------------------|----|
| 4.4.2 – Raio X das amostras de $ZnFe_2O_4$ | 66 |
| 4.4.3 - Teste do carreamento de óleo lubrificante..... | 69 |
| Conclusões..... | 71 |
| Referências bibliográficas..... | 73 |

Capítulo 1 – Introdução

O estudo das ferritas tipo espinélio e dos óxidos semicondutores tipo metal oxigênio (MO), tem atraído ultimamente grande atenção devido a uma série de aplicações que abrangem os campos da ciência e da tecnologia (XUAN et al., 2010; LAURENT et al., 2008; SUCHANEK, 2009).

De acordo com Xu e colaboradores, a ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) é um material de interesse não só para a pesquisa básica em magnetismo, mas também pelo seu potencial em futuras aplicações tecnológicas. Esses materiais dependendo da forma como foi processado pode estar adequados às diversas aplicações como, materiais magnéticos, sensores de gás, catalisadores, foto catalisadores e materiais absorventes entre outros.

Utilizando rotas de sínteses diferentes e alterando as variáveis de produção, é possível ajustar as propriedades químicas, elétrica, magnética e mecânica de $ZnFe_2O_4$ de forma a melhorar esta ou aquela característica desejável.

Por exemplo, Hamdeh e colaboradores, sintetizaram pós de $ZnFe_2O_4$ pelo processo aerogel e os caracterizaram por várias técnicas, entre elas a difração de Raio X e a espectroscopia Mössbauer. Observaram a magnetização espontânea nos espectros Mössbauer somente nas amostras moídas em moinho de bolas à temperatura ambiente.

Aljuraide e colaboradores, sintetizaram nanopartículas de ferrita de zinco pelo método de coprecipitação, empregando soluções de nitratos e NaOH como agente precipitante. A análise dos padrões XRD mostrou que as amostras possuíam uma estrutura do tipo espinélio, sendo o comportamento superparamagnético confirmado espectroscopia Mössbauer.

Atif e colaboradores, sintetizaram nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ pelo método sol-gel em dois meios diferentes (ácido e básico) para observar a influência do meio nas propriedades magnéticas das nanopartículas obtidas. A difração de Raios X e os estudos de Mössbauer dessas amostras mostraram a presença de estrutura de espinélio monofásico.

No presente trabalho realizou-se a síntese da ferrita de zinco e óxido de zinco utilizando uma nova rota, ainda não empregada para a síntese desse tipo de

material. Essa rota consiste na extração da pectina do albedo da laranja e utiliza-a como um agente gelificante em um processo denominado de sol-gel proteico.

O objetivo principal do trabalho é estudar as estruturas e as fases presentes nestes materiais quando produzidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Para alcançar o objetivo principal do trabalho, foram empregadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho, difratograma de Raio X e espectroscopia Mössbauer.

No capítulo 2 apresenta-se a abordagem teórica no qual se descreve as características da ferrita de zinco e óxido de zinco. Também se explica as técnicas de caracterização para esses compostos e suas aplicações.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais para a extração da pectina e para a síntese da ferrita de zinco e do óxido de zinco.

No capítulo 4 apresentam-se os resultados e suas discussões e no capítulo 5, são detalhadas as conclusões obtidas para o objetivo proposto.

Capítulo 2 - Abordagem teórica

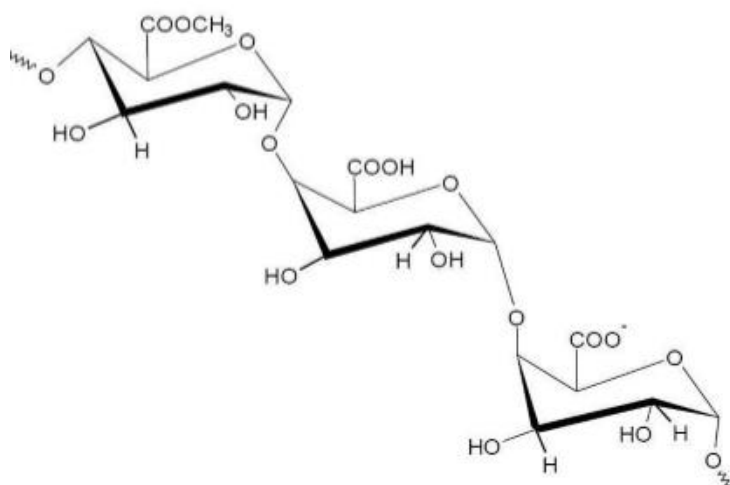
Alterando-se as variáveis de produção, é possível ajustar as propriedades de $ZnFe_2O_4$ e ZnO de forma a melhorar esta ou aquela característica desejável. Neste capítulo, descrevem-se algumas propriedades desses dois semicondutores, uma rápida descrição das técnicas utilizadas na caracterização, algumas das aplicações destes materiais e das formas como estes foram produzidos, por outros autores e comparando métodos e resultados de forma a localizar o presente trabalho no contexto geral da ciência.

2.1 - Pectina

A pectina é a unidade estrutural de células novas em formação e também uma junção entre as células em plantas desenvolvidas. Ela existe principalmente entre as paredes celulares e sua função é aglutinar as células para formar uma junção compacta entre as células com paredes secundárias, incluindo xilema e células de fibra em tecido lenhoso (ZHONGDONG et al., 2006 e MOHNEN, 2008).

A pectina é um hetero-polissacárido contendo predominantemente resíduos de ácido galacturônico, nos quais estão presentes proporções variáveis dos grupos ácidos como ésteres metoxilados, enquanto que certa quantidade de açúcares neutros pode estar presente como cadeias laterais (VORAGEN et al., 2009) (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura química da pectina.



Fonte: Elaborado pelo autor usando o Software ACD/ ChemSketch (freeware).

2.2 - Óxidos de zinco

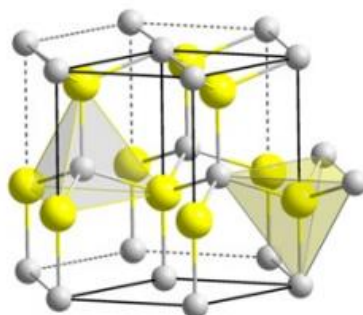
O ZnO é um semicondutor com características importantes tais como elevado *band gap* de aproximadamente 3,37 eV e uma ampla energia de excitação de 60 MeV à temperatura ambiente (CHEN et al., 98).

O ZnO, em condições ambientes, possui estrutura cristalina do tipo wurtzita, ou seja, estrutura que apresenta um arranjo hexagonal de empacotamento compacto, onde cada ânion está rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraédro, e vice-versa (Figura 2).

Esta coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , mas estes materiais também possuem certo caráter iônico (SHRIVER & ATKINS, 2008).

A existência de defeitos pontuais na estrutura do óxido de zinco altera suas propriedades elétricas, tornando-o um semicondutor tipo n, com forte tendência a formar um composto não-estequiométrico, podendo exibir metal em excesso ou deficiência em oxigênio (LEE et al, 1996).

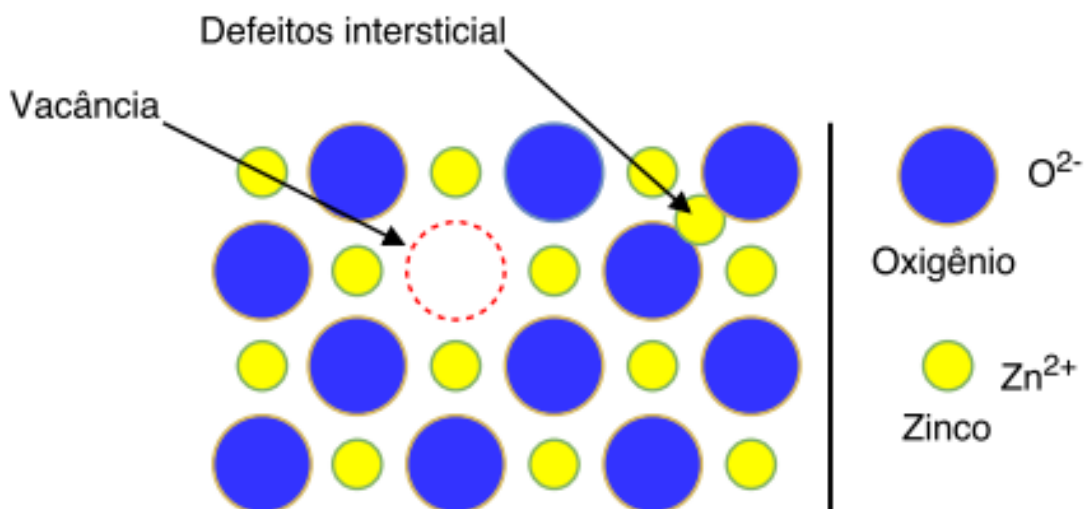
Figura 2 - Estrutura cristalina do tipo wurtzita do ZnO.



Fonte: IBARRA 2013.

Quando a estrutura apresenta metal em excesso, este se incorpora na estrutura cristalina como átomos intersticiais e quando existe a deficiência de oxigênio (vacâncias) pode favorecer a redução dos íons Zn^{2+} para Zn^+ ou até em Zn^0 (Figura 3) isso para manter a neutralidade elétrica do material, obrigando a migração do zinco reduzido a posições intersticiais criando vacâncias catiônicas (PIANARO et al., 1995).

Figura 3 - Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura do ZnO.



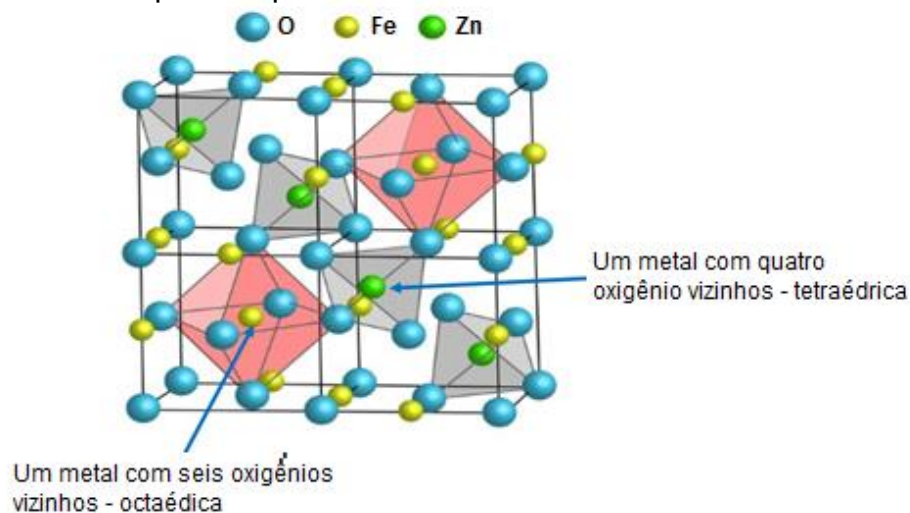
Fonte: Figura elaborada pelo autor usando a ferramenta no site <https://www.draw.io>

2.3 - Ferrita de zinco

A ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) é um semiconductor com características importantes tais como estabilidade térmica, química e um *band gap* de aproximadamente 1,9 eV (NAN et al., 2013).

O $ZnFe_2O_4$ tem uma estrutura de espinélio normal com um sítio tetraédrico "A" ocupado em oito posições por íons Zn^{2+} e o sítio octaédrico "B" ocupado em 16 posições por íons Fe^{3+} (Figura 4).

Figura 4 - Estrutura de espinélio tipo AB_2O_4 da Ferrita de zinco.



Fonte: (<http://www.cdti.com/spinel/>) imagem modificada.

Estudos demonstram que ferrita de zinco possui comportamento antiferromagnético, onde o momento magnético da rede resultante (μ_B) é igual à zero, a temperaturas abaixo da temperatura de Néel de 10,5 K e comportamento paramagnético à temperatura ambiente. Outro parâmetro é o tamanho das partículas, que também é um fator que influencia, pois foi observada magnetização para pós nanocristalinos e filmes finos (ROY et al., 2006).

Este comportamento magnético anômalo pode ser atribuído às alterações no grau de ocupação dos sítios “A” e “B”.

Observa-se que pode haver inversão, onde uma parte dos íons Zn^{2+} ocupa sítios octaédricos ao invés de sua posição “natural” nos sítios tetraédricos e o inverso ocorrendo para o Fe^{3+} .

Essa inversão pode ser expressa na fórmula representada por $(Zn_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+})[Zn_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4^{2-}$, em que entre parênteses se evidencia a representação dos sítios tetraédricos, entre colchetes, a representação dos sítios octaédricos e o “x” representa o parâmetro de inversão (ATIF et al., 2006).

O grau de inversão sofre influencia da temperatura durante a formação de $ZnFe_2O_4$ (ARIAS et al., 2011).

A formação de $ZnFe_2O_4$ é geralmente acompanhada pela segregação de fases secundárias, tais como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$) (ZHANG et al., 1998).

2.4 - Espectroscopia de infravermelho.

A espectroscopia tem contribuído de forma significativa no desenvolvimento da teoria atômica moderna.

Os métodos espectroquímicos são ferramentas amplamente empregadas para compreensão de estruturas moleculares, bem como na determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos (SKOOG, 2013).

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético, com número de onda entre 14290 e 200 cm^{-1} . A técnica consiste na incidência de radiações eletromagnéticas em uma amostra, onde parte delas pode ser absorvida.

Quando radiações com número de onda entre 10000 e 100 cm^{-1} são absorvidas pela amostra, transformam-se em energia vibracional, e radiações com número de onda abaixo de 100 cm^{-1} quando absorvidas pelas amostras, transformam-se em energia rotacional (BARBOSA, 2007).

2.5 - Difração de Raios X

A difratometria de Raios X é uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento.

Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, (ALBERS et al., 2002).

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, Equação 1, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina), (ALBERS et al., 2002):

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (1)$$

Em que, n é o número inteiro, λ corresponde ao comprimento de onda dos raios X incidentes, o d é a distância interplanar e o θ é o ângulo de difração.

2.6 - Espectroscopia Mössbauer

Desde a sua descoberta, a espectroscopia Mössbauer vem sendo aplicada em diferentes áreas da ciência. Essa técnica é empregada na física nuclear, física da matéria condensada, magnetismo, metalurgia, química, biologia, mineralogia, arqueologia e outros. É considerada uma técnica analítica de grande importância não somente pela sua abrangência, mas pelos resultados fornecidos.

Esta técnica consiste na medida de fótons de raios γ que são ressonantemente emitidos e absorvidos sem perdas de energias para as redes cristalinas da fonte e do absorvedor, em outras palavras baseia-se em transições de estados nucleares decorrentes de absorção de fótons de raios γ (GREENWOOD, 1984).

A espectroscopia Mössbauer permite determinar o estado de valência dos átomos de Fe e o tipo de geometria dos sítios ocupados.

Medidas quantitativas de parâmetros como o deslocamento isomérico (IS), o desdobramento quadrupolar elétrico (EQ) e o campo magnético hiperfino (BHF) podem ser utilizados para distinguir entre os diferentes estados de oxidação do Fe em vários sítios estruturais de um composto, e detectar óxidos de Fe de diferentes tamanhos de partículas.

Também é possível determinar as quantidades relativas de cada estado ou fase estrutural (PÉREZ et al., 2014).

2.7 - Aplicações da ferrita de zinco e do óxido de zinco

Existem diversas pesquisas que foram realizadas envolvendo a síntese de ferritas de zinco. O Quadro 1 é possível verificar alguns trabalhos interessantes a partir de 2014 cujos objetivos e suas principais conclusões estão evidenciadas.

Quadro 1 - Aplicações da ferrita de zinco (continua)

| Referência | Material | Objetivo/Finalidade | Conclusões |
|-------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ANCHIETA et al., (2014) | Sintetizaram ZnFe ₂ O ₄ . | Avaliar o desempenho da ferrita de zinco como catalizador na degradação do corante Vermelho Procion. | Eles verificaram uma satisfatória atividade catalítica para a degradação do poluente orgânico de até 97 % quanto à remoção de cor. |
| MAPOSSA et al., (2015) | Sintetizaram ZnFe ₂ O ₄ . | Avaliar o desempenho da ferrita de zinco como catalizador em reações de esterificação e transesterificação via rota metálica do óleo | Foi ativa para ambas as reações com conversões de 99,27 % para esterificação e 71,05 % para transesterificação. Concluíram, portanto, ser mais promissor na reação de esterificação para |

| Referência | Material | Objetivo/Finalidade | Conclusões |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | de soja. | produção de biodiesel. |
| WANG et al., (2016) | Sintetizaram $ZnFe_2O_4$ mesoporosa. | Utilizar a ferrita de zinco como sensor de gás acetona. | Os autores verificaram que o sensor apresentou sensibilidade, seletividade, estabilidade em longo prazo e um excelente desempenho. Eles concluíram que pode ser um forte candidato para detecção desse tipo de gás. |
| CHEN et al., (2016) | Sintetizaram várias ferritas, inclusive a $ZnFe_2O_4$. | Avaliar a aplicação de várias ferritas na dessulfurização adsorbtiva (ADS) em combustíveis. | Chen e colaboradores obtiveram a ordem de reatividade de ADS $MgFe_2O_4 > NiFe_2O_4 > CuZnFe_2O_4 > ZnFe_2O_4 > CoFe_2O_4$. |
| AGYEMANG et al., (2016) | Sintetizaram nanofibras poliméricas baseadas em polivinilpirrolidona (PVP) e $ZnFe_2O_4$ com variadas concentrações. | Avaliar o desempenho como supercapacitor. | Todos os eletrodos demonstraram uma boa estabilidade e uma retenção de capacitância de 92-95 %, sugerindo que esses materiais usados como eletrodo podem ser candidatos promissores para a aplicação em supercapacitores. |
| RAUT et al., (2016) | Sintetizaram uma película | Avaliar o desempenho como | Os resultados obtidos apresentaram um alto |

| Referência | Material | Objetivo/Finalidade | Conclusões |
|------------|-----------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | fina de ZnFe ₂ O ₄ . | supercapacitor. | desempenho capacitivo. Tal fato sugere que essa película fina ZnFe ₂ O ₄ é um material promissor e de baixo custo para dispositivos de armazenamento de energia para vários sistemas eletrônicos portáteis. |

Na sequência é possível observar determinadas pesquisas e aplicações do óxido de zinco. O Quadro 2 aborda esses trabalhos que estão disponibilizados em conceitos de nosso interesse como esses materiais foram processados para que houve a síntese do óxido de zinco, além do objetivo para tal propósito e os relatos conclusivos quanto aos melhores resultados.

Quadro 2 - Aplicações do óxido de zinco. (continua)

| Referência | Material | Objetivo/Finalidade | Conclusões |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MATSUBARA et al., (2003) | Sintetizaram o óxido de zinco transparente dopando-o com alumínio, boro e gálio. | Produzir óxidos transparentes e condutores em células fotovoltaicas, analisando a transmitância e resistividade. | Os melhores resultados obtidos foram para o ZnO dopados com Al (ZnO/Al). Eles verificam que esses possuem aproximadamente $2,5 \times 10^{-4} \Omega$ de resistência e uma transmitância de 91 %. Concluíram então, que o ZnO/Al é promissor na aplicação em células |

| Referência | Material | Objetivo/Finalidade | Conclusões |
|--------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | | fotovoltaicas como óxido transparente e condutor devido à baixa resistividade e alta transmitância. |
| WAN et al., (2004) | Sintetizaram nanofios de óxido de zinco. | Avaliar o seu desempenho como sensor de gás etanol. | Obtiveram ótimos resultados a uma temperatura de 573 K, apresentando alta sensibilidade e resposta rápida ao gás etanol, demonstrando o alto potencial de nanofios de ZnO para a fabricação de sensores altamente sensíveis a gás. |
| WANG et al., (2006) | Sintetizaram nanofio de óxido de zinco. | Avaliar o desempenho como gerador piezoelétrico. | Após os testes foi estimada uma eficiência que varia entre 17 a 30 % para esse tipo de gerador. Os autores concluíram, que os nanofios de ZnO tem o potencial de converter energia mecânica em eletricidade para alimentar nanodispositivos. |
| EL-KEMARY et al., (2010) | Sintetizaram óxido de zinco. | Estudar as propriedades fotocatalíticas do ZnO em diferentes valores de potenciais | Foi observado uma melhor eficiência de degradação em pH 10 que foi de aproximadamente 50 %. Os autores concluíram que o fotocatalizador a base de |

| Referência | Material | Objetivo/Finalidade | Conclusões |
|----------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | hidrogeniônicos (pHs) na decomposição do fármaco ciprofloxacina | ZnO têm promissoras aplicações na remoção de poluentes e no tratamento de águas residuais. |
| SILVA et al., (2012) | Sintetizaram óxido de zinco. | Estudar as propriedades fotocatalíticas na fotooxidação do azul de metileno acompanhado por espectroscopia na região do UV-Visível. | Os resultados foram alcançados após três horas de experimento. Eles verificaram a ausência da banda referente ao azul de metileno. Eles puderam comprovar assim a sua degradação, demonstrando um alto potencial do ZnO como fotocatalisador para degradação de corantes orgânicos. |

Por último, no Quadro 3 encontram-se evidenciadas a produção e aplicações em conjunto das ferritas e óxido de zinco. Essa análise de obtenção em conjunta vem se tornando algo de interesse em pesquisas recentes quando se trata no uso de tratamento de efluentes e sensores de gás.

Quadro 3 - Aplicações conjuntas da ferrita de zinco com o óxido de zinco. (continua)

| Referência | Material | Objetivo/Finalidade | Conclusões |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| RAMESHBABU et al., (2016) | Sintetizaram nanopartículas de ZnFe ₂ O ₄ / ZnO de | Avaliar a atividade catalítica sob irradiação de luz visível na degradação | Em 5 h de processo, os autores conseguiram atingir um máximo de degradação em 99 % |

| Referência | Material | Objetivo/Finalidade | Conclusões |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | aproximadamente 13 nm. | do azul de metileno e no alaranjado de metila. | para o alaranjado de metila e uma pequena diferença de 98 % no azul de metileno em 6 h de processo. Esses resultados apresentaram um alto potencial futuro para a aplicação destas nanopartículas como fotocatalisador para tratamento de águas residuais. |
| LIU et al., (2016) | Sintetizaram nanoestruturas ZnO / ZnFe ₂ O ₄ . | Avaliar a sua atividade como sensor de gás trietilamina sob irradiação de luz. | Os autores obtiveram bons resultados na identificação da trietilamina a 353 K. Dessa forma, eles evidenciaram, que o sensor tem grande potencial para motorizar a trietilamina em temperaturas mais baixas na produção industrial futuramente. |

2.8 - Métodos para obtenção dos materiais via sol-gel

Existem várias rotas para a síntese de materiais, a escolha de qual será aplicada depende muito do produto final desejado, em especial veremos nesse tópico o uso de uma das rotas via úmida conhecida como sol-gel, suas vertentes e sucessões.

Chama-se de sol-gel, todo e qualquer processo que envolve uma solução ou um sol que passa por uma alteração formando um gel (BRAGA et al., 2014).

Segundo MILANEZ (2008) este método é um dos mais utilizados na síntese de óxidos nanoestruturados, pós, filmes finos, membranas, materiais vítreos, vitrocerâmicos, cerâmicos entre outros.

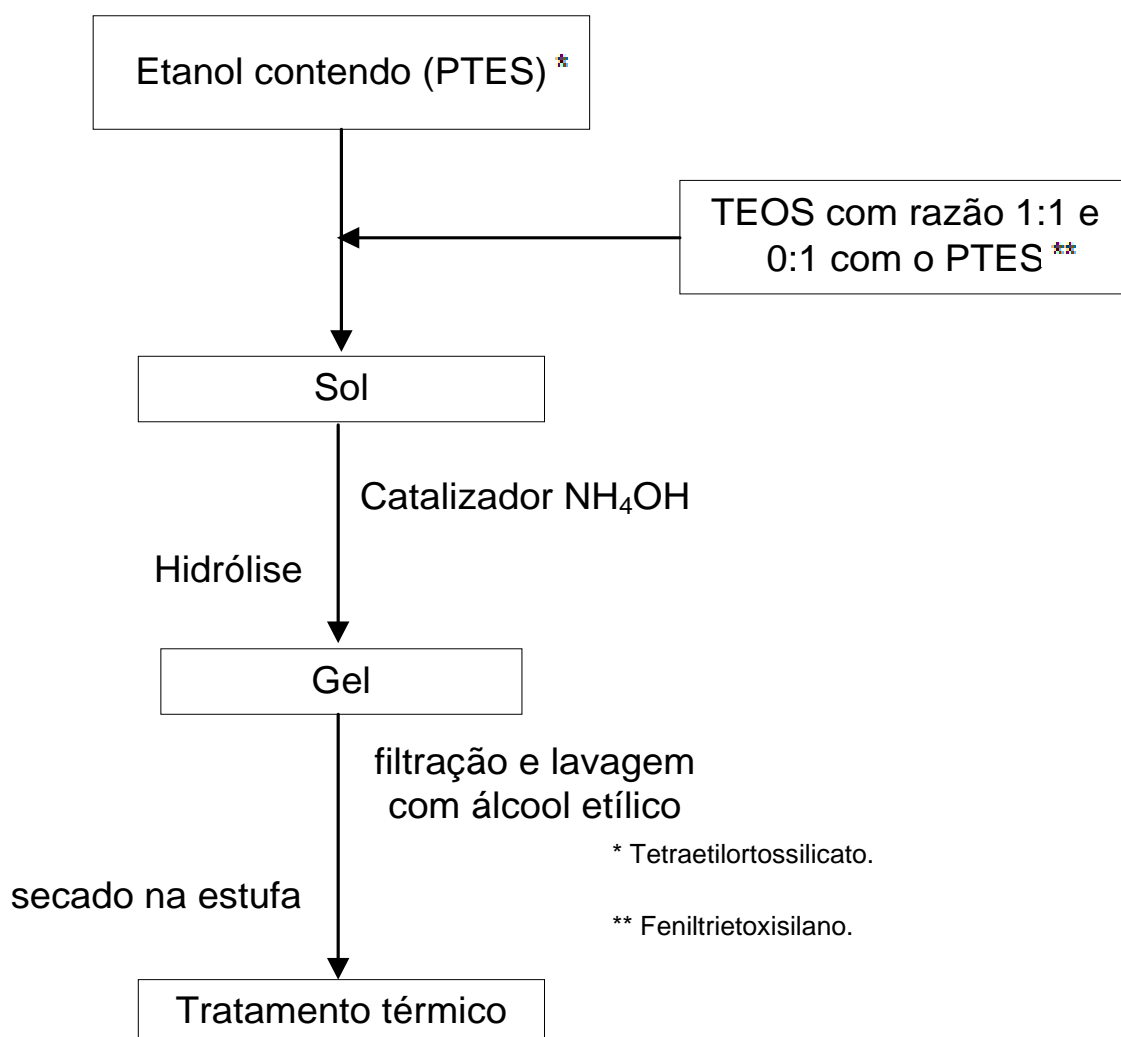
No Quadro 4, encontram-se algumas referências encontradas na literatura as quais abordam alguns dos principais métodos intitulados sol-gel.

Quadro 4 - Aplicações da ferrita de zinco com o óxido de zinco.

| Referência | Material sintetizado e método utilizado |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NASSAR et al., (2007) | Realizaram a síntese da Fenilsilicato dopado com Eu III pelo método sol-gel convencional. |
| WU et al., (2011) | Realizaram a síntese do nano-pó de alfa hematita (α -Fe ₂ O ₃) pelo método Pechini. |
| NOGUEIRA (2013) | Realizaram a ferrita de níquel (NiFe ₂ O ₄) pelo método sol-gel proteico com a gelatina comercial sem sabor. |
| MUNIZ et al., (2013) | Realizaram a síntese da ferrita de níquel (NiFe ₂ O ₄) pelo método sol-gel proteico com água de coco (<i>Cocos nucifera</i>). |
| PROVETI et al., (2015) | Realizaram a síntese da ferrita de cobalto (CoFe ₂ O ₄) pelo método sol - gel proteico com a pectina extraída do albedo da laranja. |

Com a finalidade de apresentar os caminhos mencionados pelas metodologias disponibilizadas no Quadro 4, optou-se pelo uso de fluxogramas, o que torna mais fácil compará-los entre si. Os fluxogramas foram construídos de modo que, tanto os reagentes quanto a ordem de tratamentos seguidos pelos métodos, fossem mencionados passo a passo para a obtenção do produto final desejado.

Figura 5 - Fluxograma da síntese da Fenilsilicato dopado com Eu III pelo método sol-gel convencional.

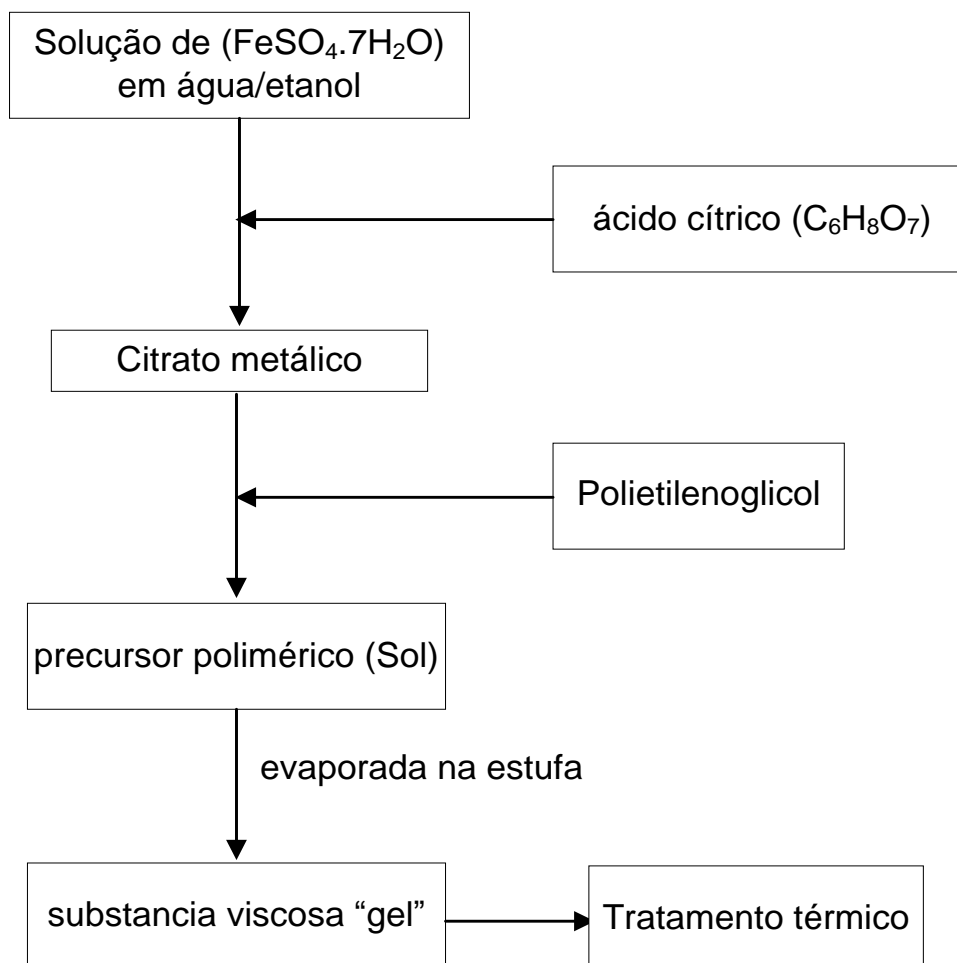


Fonte: Elaborada pelo autor usando a ferramenta no site <https://www.draw.io>

A síntese da sílica consiste na adição do alcóxido tetraetilortossilicato (TEOS) a uma solução de etanol contendo feniltrietoxissilano (PTES) na razão 1:1 e 0:1 “sol”. Nassar e colaboradores optaram pela catálise básica, em que se adicionou o hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado para acelerar a hidrólise do precursor.

Após precipitação da sílica “gel”, a solução foi filtrada e o precipitado lavado com álcool etílico e secado na estufa para posterior tratamento térmico.

Figura 6 - Fluxograma da síntese do nano-pó de alfa hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pelo método Pechini.

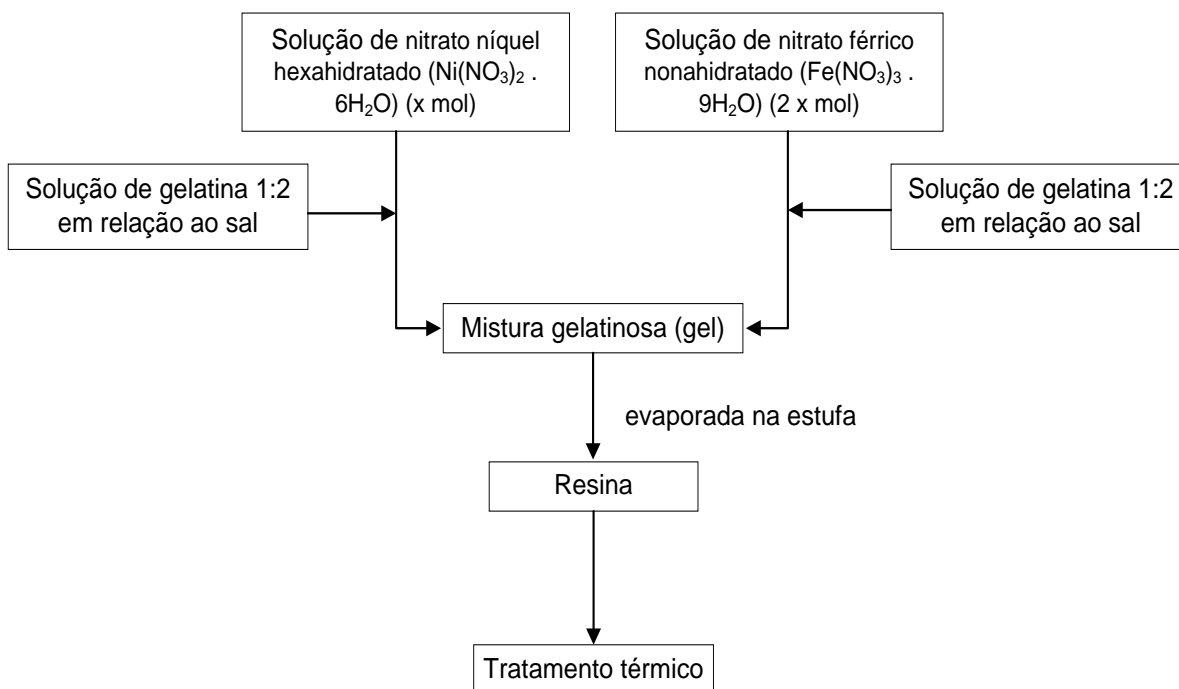


Fonte: Elaborada pelo autor usando a ferramenta no site <https://www.draw.io>

A síntese consiste na adição de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) a uma solução de água e etanol para formar o citrato metálico, seguida da adição de polietilenoglicol, para formar o precursor polimérico em um processo de esterificação.

O precursor polimérico é levado à estufa para a remoção do solvente, transformando-se em um substância viscosa "gel", para posterior tratamento térmico.

Figura 7 - Fluxograma da síntese da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) pelo método sol-gel proteico com a gelatina comercial sem sabor.



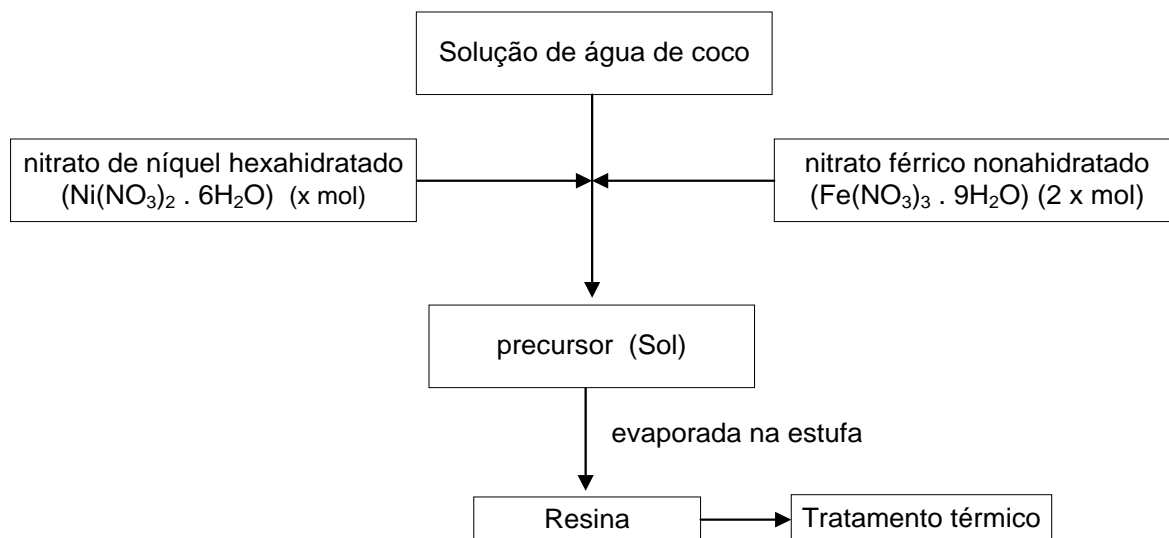
Fonte: Elaborada pelo autor usando a ferramenta no site <https://www.draw.io>

A gelatina representa a fonte de proteína, pois é basicamente composta por colágeno.

Nogueira (2013) dissolveu a gelatina em água sobre agitação e aquecimento, e optou por utilizar a razão de 50 % entre a massa de gelatina e as massas dos sais precursores; preparou separadamente as soluções aquosas de nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e níquel hexahidratado ($\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na razão de 2:1 respectivamente.

Ainda misturou, separadamente, as soluções dos sais com as da gelatina, gerando uma suspensão. E adicionou por fim a suspensão de ferro à suspensão de níquel, formando o precursor. Este foi colocado na estufa para a evaporação do solvente, formando uma resina que posteriormente será tratado termicamente.

Figura 8 - Fluxograma da síntese da ferrita de níquel (NiFe_2O_4) pelo método sol-gel proteico com água de coco (*Cocos nucifera*).



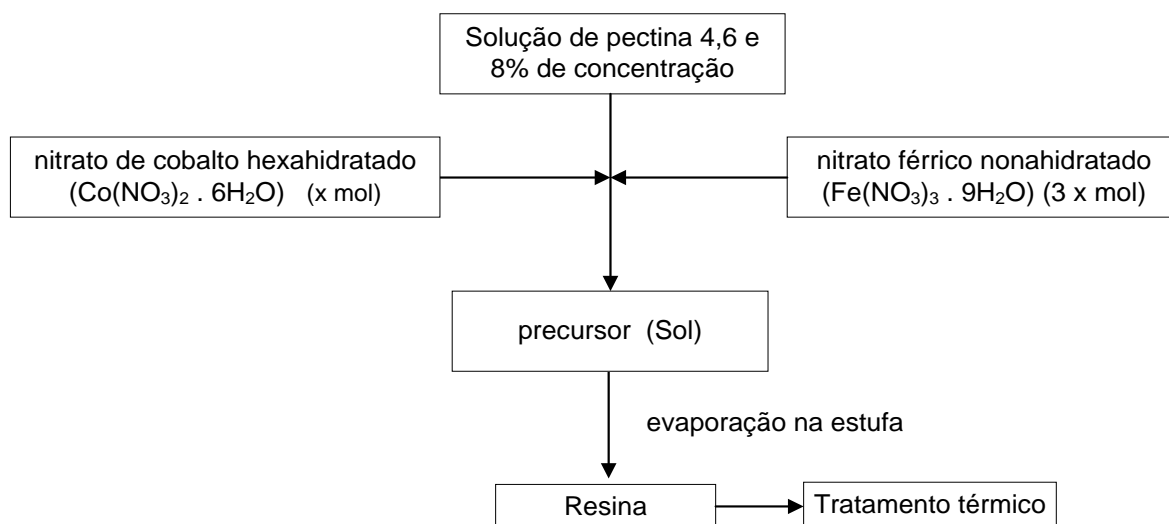
Fonte: Elaborada pelo autor usando a ferramenta no site <https://www.draw.io>

A síntese baseia-se na mistura de nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na razão de 2:1, respectivamente, a uma solução contendo água de coco, formando, com isso, a suspensão.

O volume da água de coco é calculado de acordo com a concentração (mol/L) do produto final desejado (NiFe_2O_4).

A suspensão é evaporada na estufa para posterior tratamento térmico.

Figura 9 - Fluxograma da síntese da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pelo método sol-gel proteico com a pectina extraída do albedo da laranja.



Fonte: Elaborada pelo autor usando a ferramenta no site <https://www.draw.io>

O processo anterior à síntese consiste na extração da pectina do albedo da laranja com água destilada e aquecimento.

Após a extração, filtra-se a solução e adiciona-se acetona ao filtrado para facilitar a evaporação do solvente na estufa; depois de seco, forma-se um material viscoso de cor caramelizada (pectina).

A concentração mássica (T %) da solução de pectina utilizada foi de 4, 6 e 8 % e essa concentração é definida a partir da massa do albedo.

Na sequência, adiciona-se o nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na razão de 3:1, respectivamente, a uma solução contendo a suspensão de pectina, formando com isso a suspensão geradora do precursor.

Evapora-se a suspensão na estufa, produzindo uma resina (precursor) para posterior tratamento térmico.

Capítulo 3 - Procedimento experimental

Neste capítulo descrevem-se os reagentes, a rota de síntese, a caracterização dos materiais produzidos e o teste de carreamento de óleo. O uso da pectina de casca de laranja nessa rota de síntese foi escolhido por ser um método alternativo para obtenção das ferritas a baixo custo. A possibilidade em empregar, futuramente, um resíduo industrial proveniente das indústrias processadoras de sucos faz com que a proposta seja ambientalmente amigável, agregando valor econômico ao resíduo.

Além de, comprovadamente, obter resultados satisfatório quanto à síntese de materiais.

3.1 - Matéria-prima

Os reagentes utilizados neste trabalho foram, nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca Dinamica (98 %) para a síntese de óxido de zinco (ZnO) e nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca Dinamica (98 %) hexahidratado com nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) da marca Vetec (99 %) para a ferrita de zinco (ZnFe_2O_4). Para síntese, utilizou-se a pectina extraída do albedo da laranja pêra como agente gelificante em um sol gel contendo os nitratos.

3.2 - Extração da pectina

A laranja pêra foi comprada no comércio local de São Mateus/ES. No laboratório foram realizadas a higienização dos frutos, a remoção da casca e a separação do albedo (parte branca da laranja).

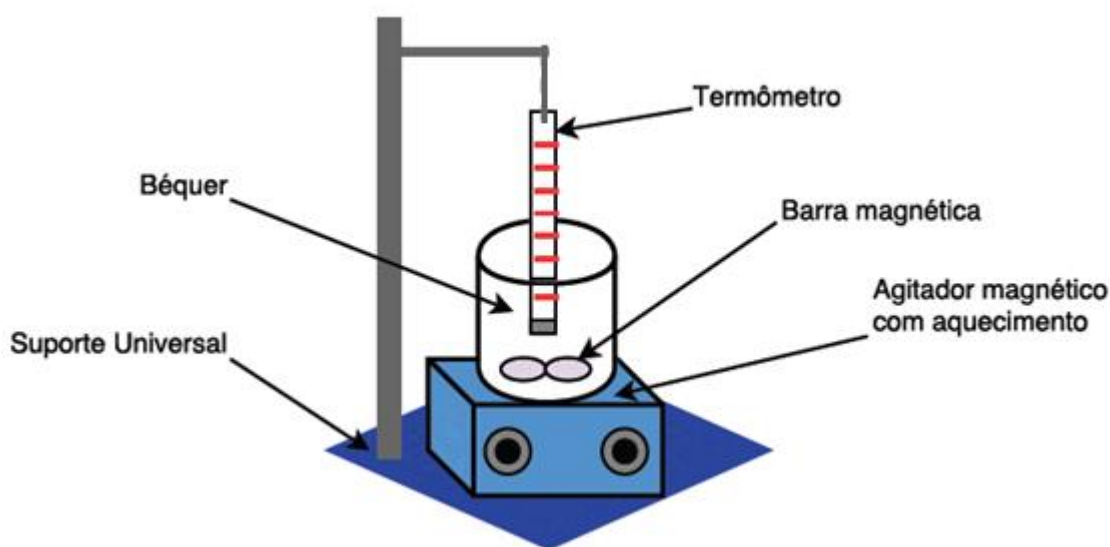
O processo de remover a casca e o albedo foi realizado com o auxílio de facas convencionais. Nessa etapa manteve-se cautela, evitando-se que a parte em que estavam localizados os gomos (endocarpo) não fosse atingida, com remoção apenas do material de interesse.

Uma vez separado, o albedo foi fatiado em pequenos pedaços e transferido para um béquer.

3.2.1 - Montagem do processo experimental para extração

Para extrair a pectina existente no albedo da casca da laranja, foi montado um aparato experimental. Esse é constituído basicamente, de um suporte universal, um agitador magnético com aquecimento, barra magnética para agitação, béquer de 1000 mL e um termômetro. . A montagem desse sistema é possível observar conforme diagrama esquemático mencionado na Figura 10.

Figura 10 - Desenho esquemático do aparato experimental utilizado na extração da pectina.



Fonte: Elaborada pelo autor usando a ferramenta no site <https://www.draw.io>

3.2.2 - Procedimento para extração de pectina

No béquer de 1000 mL, adicionaram-se 80 g do albedo da casca de laranja, picado, cuja massa foi determinada em balança analítica. Em seguida, foram adicionados 500 mL de água destilada. Na sequência, aqueceu-se esse material até que atingisse a temperatura de 357 K; manteve-se constante a temperatura de aquecimento por 30 minutos com agitação.

Finalizado o tempo, a solução foi filtrada e o filtrado reservado. Na sequência adicionou-se uma solução de acetona na proporção de 1:4 em relação ao solvente para auxiliar na evaporação da água. Posteriormente, transferiu-se o béquer com a solução para uma estufa a 393 K, por 24 h.

Ao término desse tempo na estufa, o filtrado foi retirado. Verificou-se a obtenção de um extrato (amostra caramelizada) de pectina com massa de 14,34 g. A essa

massa, adicionaram-se 4 L de água destilada, formando uma solução cuja concentração é de 3,58 g/L.

3.3 - Método sol-gel proteico

Primeiramente, realizaram-se cálculos estequiométricos envolvendo os reagentes. Para a síntese, foram utilizados 6 g de $ZnFe_2O_4$ e 6 g de ZnO com o volume da solução de concentração 3,58 g/L da pectina.

Com o auxílio de uma pipeta graduada foram adicionados 49,8 mL de solução pectina à concentração de 3,58 g/L em um béquer de 250 mL. Em seguida foram adicionadas a essa solução as massas de 20,13 g de nitrato de ferro III nonahidratado e 7,46 g de nitrato de zinco hexahidratado, previamente medidas em balança analítica. Tais quantidades obedecem à proporção molar dos íons metálicos de 2:1, necessários para a formação da ferrita, respectivamente. A mistura foi homogeneizada sobre agitação em um agitador magnético.

Procedimento similar se empregou para a síntese de ZnO , porém a massa de nitrato de zinco hexahidratado e o volume da solução da pectina foram 22,08 g e 147,4 mL, respectivamente. Posteriormente, transferiram-se essas amostras para uma estufa e submetidas a uma temperatura de 373 K por um período de 24 h.

3.4 - Tratamentos térmicos das amostras

O tratamento térmico foi realizado com a transferência das amostras para barquinhas de alumina, conduzidas para um forno Mufla da marca Jung, modelo LF 0214, volume de 1800 cm³, que operou em atmosfera com ar do ambiente sobre temperatura máxima de 1673 K. Em todos os experimentos, houve a precaução de sempre colocar as amostras na mesma posição dentro do forno. Tal procedimento visava manter uniformes os efeitos do tratamento em todas as amostras. As temperaturas de tratamento térmico foram estabelecidas em 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K, 1473 K e 1573 K, respectivamente, com o tempo de exposição de 4 h.

Depois de finalizado o tempo de exposição das amostras em temperaturas variáveis, os pós-calcinados foram armazenados em frascos hermeticamente fechados. Esse procedimento tinha por finalidade reduzir uma possível interação com os

componentes do ar, evitando-se, assim, prováveis interferências desses nos resultados das caracterizações.

3.5 - Caracterizações das amostras de ferrita de zinco e óxido de zinco

Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, difratometria de Raio X e espectroscopia Mössbauer para a caracterização das amostras.

Para a análise espectroscópica de infravermelho, usou-se o equipamento Cary 630 FTIR (Fourier Infrared Spectroscopy), Agilent Technologies, na faixa de 350 a 900 cm^{-1} , com o intuito de observar e estudar as ligações presentes nas amostras, identificar as fases presentes e analisar as relações entre sítios octaédrico e tetraédricos no caso das ferritas.

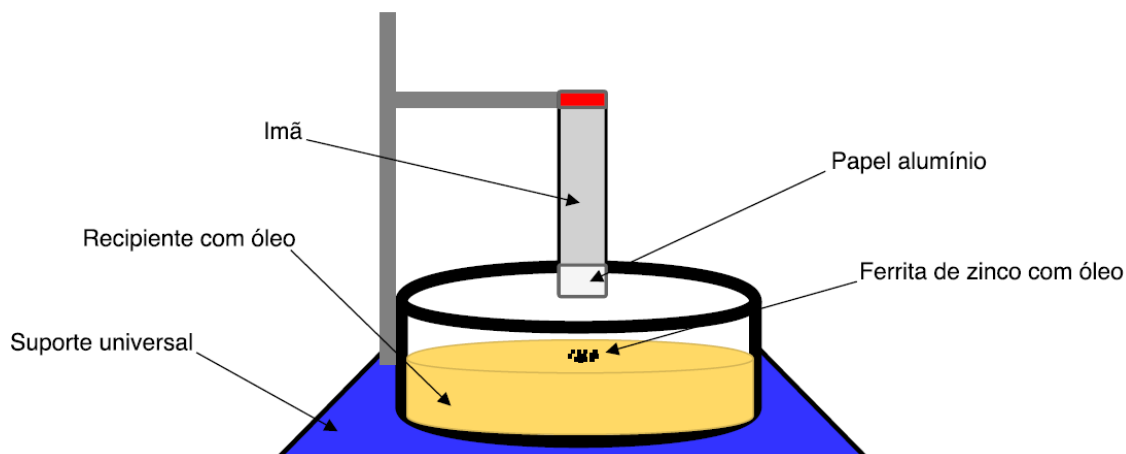
Para a análise de difratômetro de Raio X, usou-se o equipamento Rigaku Miniflex 600. Equipamento com radiação Cu-K α com o comprimento de onda de 1,5418 Å, com varredura de ângulo 2θ na variação de 25 a 80 graus. Com intuito de obter informações sobre a estrutura cristalina, identificar e quantificar as fases presentes e o tamanho de grão nas amostras.

Para a análise espectroscópica de Mossbauer das amostras, foram medidas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) pelo modo de transmissão com fonte de ^{57}Co inserido em uma matriz de Ródio. A calibração do equipamento é feita com referência ao espectro do $\alpha\text{-Fe}$. A análise foi efetuada a temperatura ambiente (300 K). Os espectros foram ajustados utilizando o Software Normos (Freeware), (BRAND,2007).

3.6 - Montagem do aparato para o teste de carreamento de óleo.

Para o teste de carreamento de óleo, primeiramente foi necessário montar um aparato experimental, na qual é constituído de um suporte universal, um recipiente, ímã de neodímio e papel alumínio (Figura 11).

Figura 11 - Desenho esquemático do aparato para o teste de carreamento de óleo.



Fonte: Elaborada pelo autor usando a ferramenta no site <https://www.draw.io>

3.7 - Teste de carreamento de óleo.

Antes de iniciar o processo de carreamento de óleo, mediu-se a massa de ferrita de zinco em aproximadamente 15 mg. Aqui também se manteve o cuidado de realizar medidas referentes às massas dos papéis-alumínio. Tais procedimentos foram realizados em triplicata com a finalidade de se obter a média dessas medidas e seus desvios padrões. Em seguida, no recipiente do aparato foram adicionados 30 mL de óleo lubrificante Lubrax, 25W-50, após o quê se adicionou massa de ferrita de zinco previamente medida ao óleo. Para que houvesse o tempo necessário de contato entre a massa de ferrita e o óleo, fixou-se o tempo de 2 min devidamente cronometrados. Depois, diminui-se a altura da haste no qual se encontra o ímã fixado, recoberto com papel alumínio na extremidade inferior, que foi mantida a 2 cm de distância da superfície do óleo, distância suficiente para que o campo magnético atuasse, fazendo com que a ferrita imersa no óleo fosse carregada para extremidade do ímã.

Retirou-se cuidadosamente o papel alumínio com a ferrita e óleo do ímã. E por fim, determinou-se a massa do conjunto.

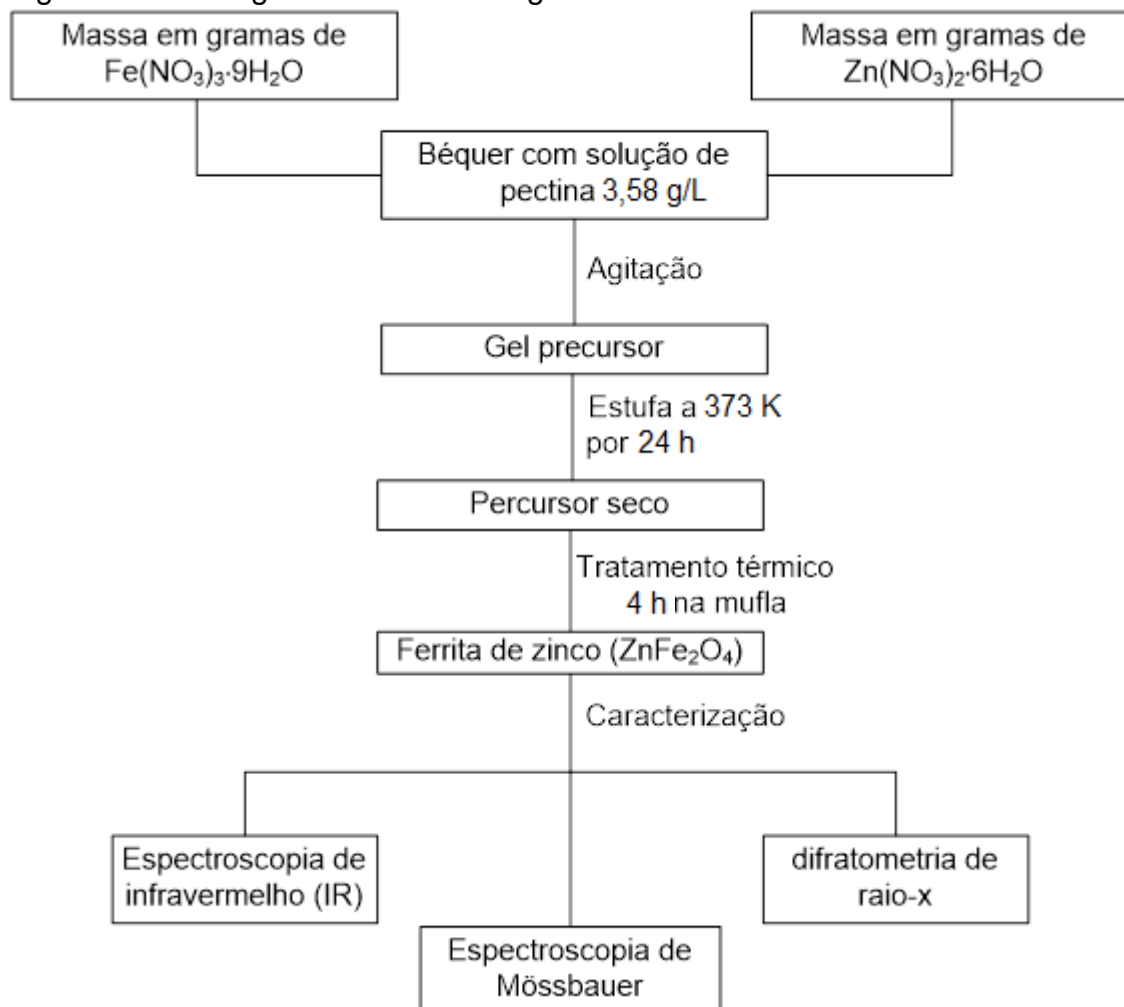
A Equação 2 representa a forma como foi medida a massa de óleo carregado, ou seja, por diferenças de massas antes e após processamento.

$$M_{oc} = M_t - M_p - M_f \quad (2)$$

Em que, M_{oc} representa a massa do óleo carregado; M_t , a massa total (óleo, ferrita e papel alumínio); M_p , a massa do papel alumínio; e M_f , a massa da ferrita.

A Figura 12 é possível observar no fluxograma as etapas que compõem a metodologia para obtenção da síntese e obtenção da ferrita de zinco.

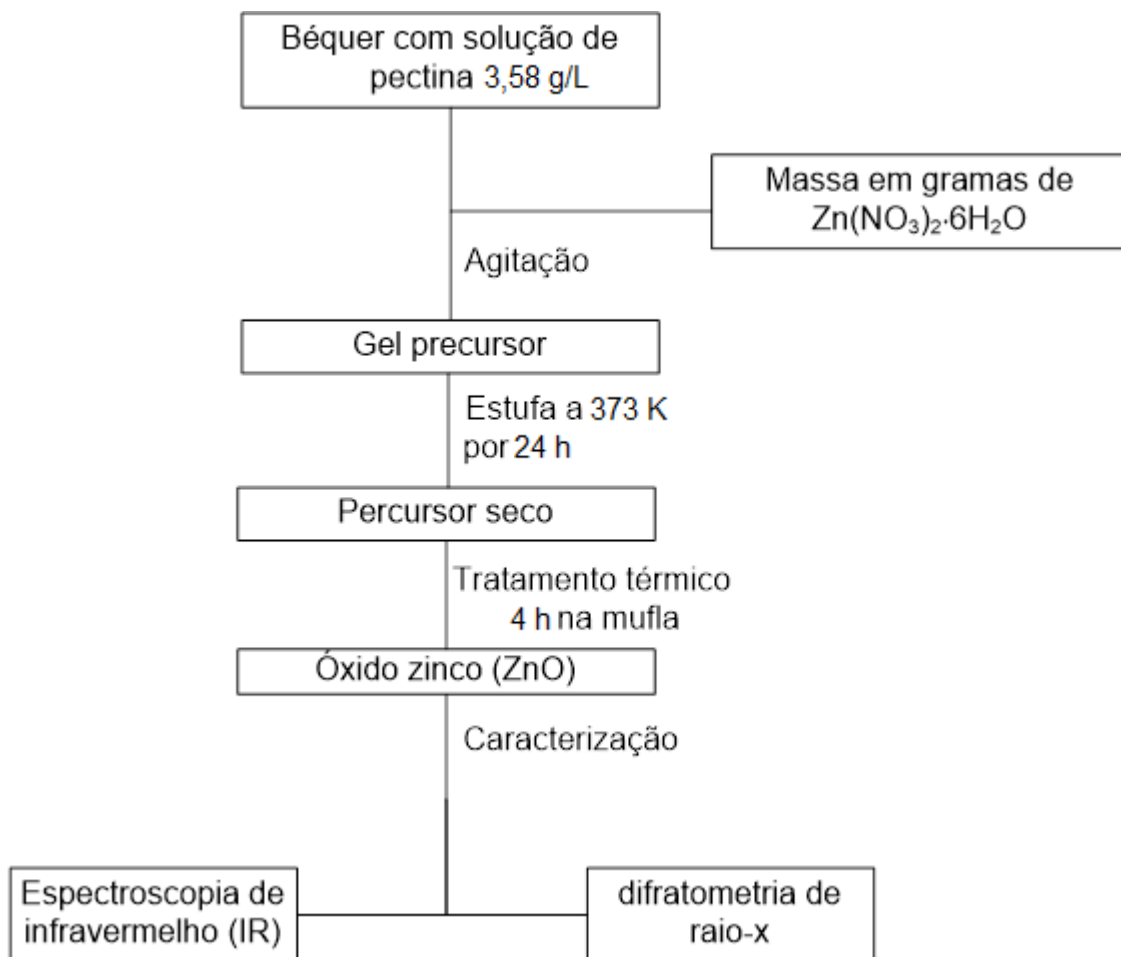
Figura 12 - Fluxograma da metodologia de síntese da ferrita de zinco.



Fonte: Elaborado pelo autor usando a ferramenta Office Vision.

Já a Figura 13 seguem os fluxogramas da metodologia com as etapas empregadas na síntese juntamente com os reagentes utilizados para a obtenção da ferrita de zinco e do óxido de zinco.

Figura 13 - Fluxograma da metodologia de síntese do óxido zinco.



Fonte: Elaborado pelo autor usando a ferramenta Office Vision.

Capítulo 4 - Resultados e discussão

Neste capítulo serão discutidos os resultados experimentais obtidos através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, difração de Raios X e espectroscopia Mössbauer, com o objetivo de analisar o comportamento das fases presentes nas amostras com a variável temperatura.

4.1- Caracterização da pectina.

Com a finalidade de conhecermos um pouco mais sobre a matriz geradora do gel, mediram-se os espectros no infravermelho por transformada de Fourier, da pectina extraída do albedo da laranja e da pectina industrial (padrão).

A caracterização e o estudo mais detalhado com as comparações entre as duas pectinas, encontram-se no apêndice.

4.2 - Caracterização das amostras de ZnO.

Nesta seção discuti-se e analisa-se os espectros no infravermelho e os difratogramas de Raio X das amostras de ZnO.

4.2.1 - Infravermelho das amostras de ZnO.

Na Tabela 1, encontram-se as principais bandas para o óxido de zinco, observadas por outros autores no Infravermelho entre 750 cm^{-1} e 350 cm^{-1} .

Tabela 1 - Referências das Bandas do ZnO.

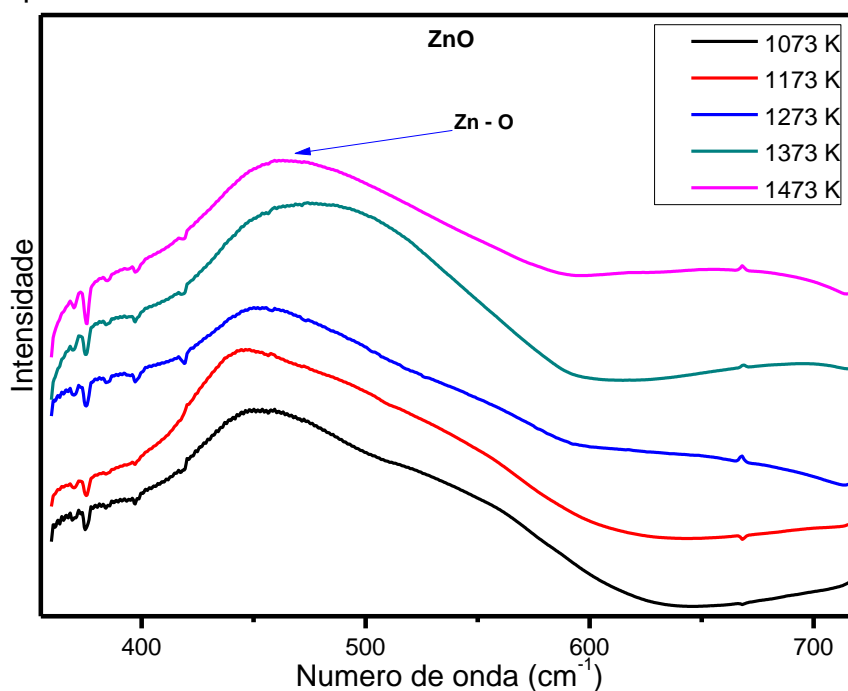
| Referências | Método de síntese | Bandas do Zn-O | Bandas do defeito |
|-----------------------|--------------------|----------------------|----------------------|
| RISTIĆ et al., (2005) | Sol-gel | 430 cm^{-1} | ----- |
| BARICK et al., (2010) | Sol-gel modificado | 450 cm^{-1} | ----- |
| DILLIP et al., (2016) | Co-precipitação | 435 cm^{-1} | 500 cm^{-1} |
| XIONG et al., (2007) | Síntese por plasma | 437 cm^{-1} | 505 cm^{-1} |
| JANA et al., (2011) | Sol-gel | 472 cm^{-1} | 515 cm^{-1} |

Observa-se na tabela acima uma grande variação nos valores das bandas referentes às vibrações das ligações Zn-O e da banda referente aos defeitos. De acordo com Wang e colaboradores, o aumento de defeitos devido à deficiência de

oxigênio causa um deslocamento das bandas no espectro de infravermelho, no sentido do vermelho do espectro visível.

Analisando-se o máximo aparente pico de absorção do ZnO, observa-se que a banda em média inicia-se 413 cm^{-1} e finaliza-se em 600 cm^{-1} , Figura 14.

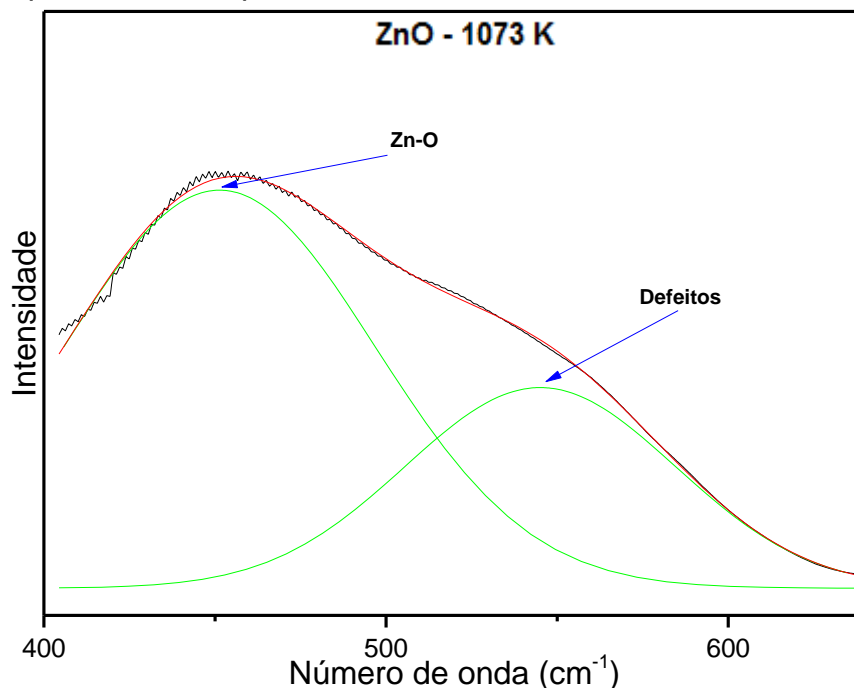
Figura 14 - Espectros das amostras de ZnO.



Para todos os gráficos de infravermelho submetidos ao processo de deconvolução, as linhas pretas são referentes aos resultados experimentais (—), as linhas vermelhas aos resultados dos ajustes feitos pelo programa (—) e as linhas com a cor verde (—) são picos que, superpostos, constituem a linha vermelha do ajuste.

Após a deconvolução do espectro de infravermelho do ZnO produzido a 1073 K com o coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,999$, observa-se duas bandas entre 650 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , uma delas conhecida em torno de 453 cm^{-1} , referente às vibrações das ligações Zn-O com uma percentagem em área de aproximadamente $66 \pm 3\%$ e a outra em torno de 546 cm^{-1} , referentes aos defeitos causados por vacâncias de oxigênio, com uma percentagem em área de aproximadamente $34 \pm 3\%$ (Figura 15).

Figura 15 - Espectro do ZnO produzido a 1073 K.



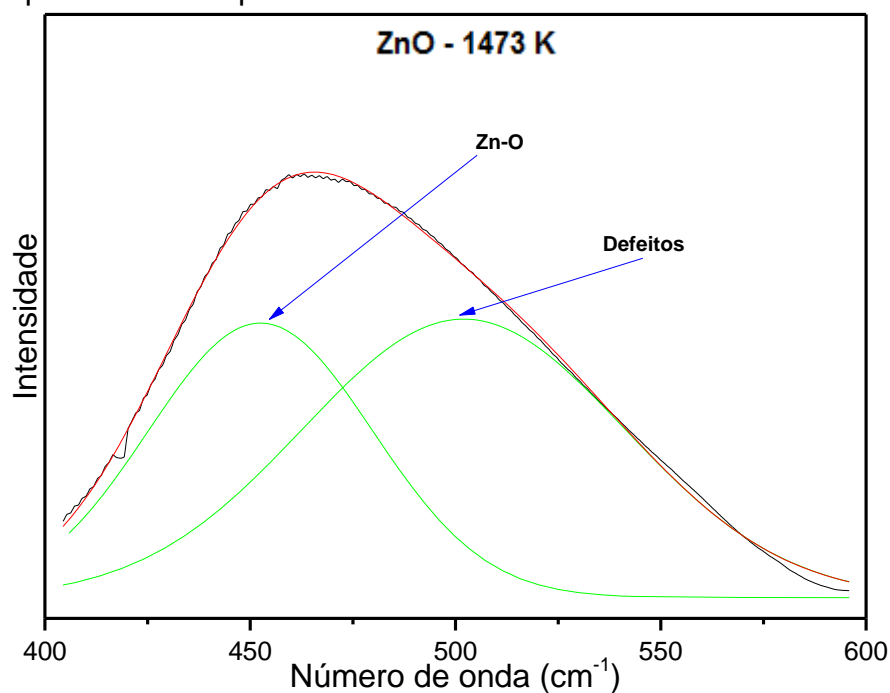
Após a deconvolução do espectro de infravermelho do ZnO produzido a 1473 K com o coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,998$, é possível observar novamente a presença da banda referente aos defeitos.

Comparando-se as bandas dos defeitos das amostras de 1473 K com as de 1073 K, verifica-se um grande deslocamento do centro do pico, de 546 cm^{-1} a 505 cm^{-1} , acompanhado de um aumento considerável na percentagem em área de $34 \pm 3 \%$ para $60 \pm 3 \%$.

Em relação à banda referente às vibrações das ligações Zn-O, observa-se um leve deslocamento do centro do pico, de 453 cm^{-1} para 452 cm^{-1} , acompanhada de uma redução considerável da sua percentagem em área de $66 \pm 3 \%$ para $40 \pm 3 \%$ (Figura 16).

Fato esse que também foi observado por DILLIP e colaboradores, os quais sintetizaram o óxido de zinco ancorado em nanofibra de carbono grafite. Eles associaram o aumento da temperatura de tratamento térmico da amostra ao aumento na intensidade da banda referente aos defeitos; também a uma diminuição na intensidade da banda referente ao estiramento Zn-O. Assim, relacionaram a intensidade dos defeitos à temperatura.

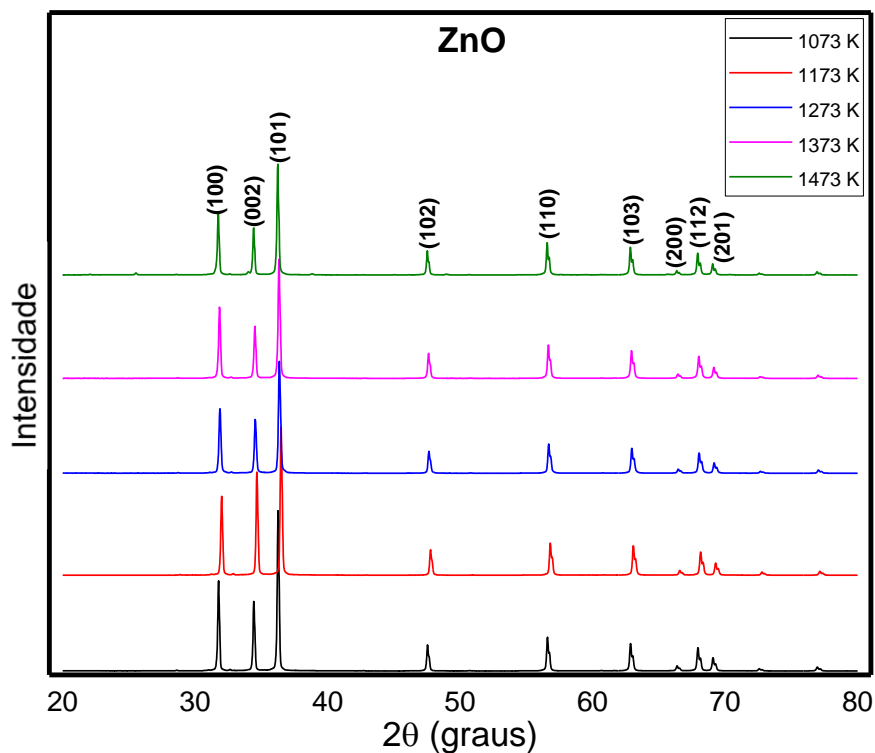
Figura 16 - Espectro do ZnO produzido a 1473 K.



4.2.2 – Raio X das amostras de ZnO.

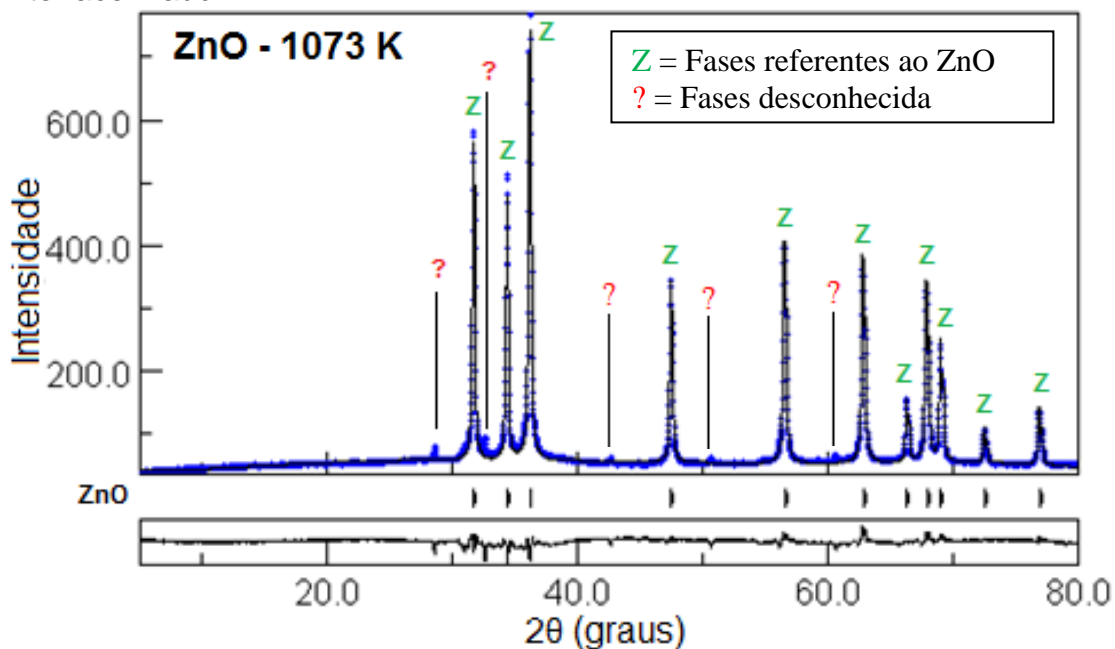
Na Figura 17, encontram-se os difratogramas das amostras de ZnO produzidos em 1073 K a 1473 K, observa-se em todas as amostras os picos referentes ao óxido de zinco, com valores de 2θ de $31,73^\circ$, $34,42^\circ$, $36,24^\circ$, $47,47^\circ$, $56,50^\circ$, $62,86^\circ$, $66,36^\circ$, $67,92^\circ$ e $69,06^\circ$, com os seus respectivos índices de Miller de (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201). Todos os picos marcados no difratograma correspondem à estrutura cristalina da wurtzita (SANGEETHA et al., 2011).

Figura 17 - Difratoformas de Raio X do ZnO produzidos até 1473 K.



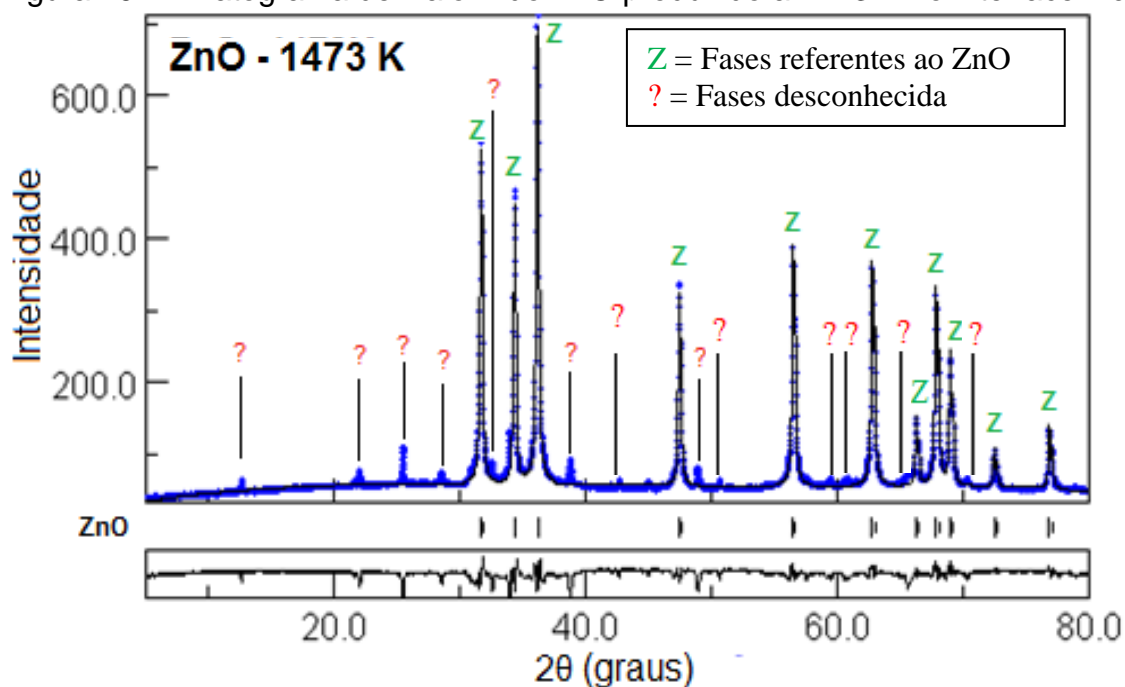
Na Figura 18, encontra-se o difratograma do ZnO produzido a 1073 K, com os picos identificados com o uso do software MAUD (LUTTEROTTI et al., 2007), observa-se todas as fases do óxido de zinco (ABRAHAMS et al,1969), e mais cinco picos desconhecidos.

Figura 18 - Difratoforma de Raio X do ZnO produzido a 1073 K apresentado com a interface Maud.



Ao analisar-se o difratograma de Raio X do ZnO produzido a 1473 K, observa-se que os picos, cuja identificação foi impossível, continuam presentes; acompanham todas as amostras de 1073 K a 1473 K. Entretanto, em 1473 K aparecem mais picos desconhecidos, totalizando treze picos (Figura 19) que podem ser relativos a uma nova fase ou fases do ZnO e impurezas, abrindo-se a necessidade de uma investigação mais aprofundada em trabalhos futuros.

Figura 19 - Difratograma de Raio X do ZnO produzido a 1473 K no interface Maud.



Com o uso do software Maud (LUTTEROTTI et al., 2007), além de possibilitar a verificação e a confirmação de todos os picos presentes referentes ao ZnO permite determinar o tamanho médio do cristalino das amostras.

Na Tabela 2 encontram-se os valores dos tamanhos dos cristalinos das amostras de ZnO até 1473 K.

Tabela 2 – Valores dos tamanhos dos cristalinos das amostras de ZnO.

| Temperaturas (K) | Tamanho de grão (nm) |
|------------------|----------------------|
| 1073 | 416 |
| 1173 | 500 |
| 1273 | 267 |
| 1373 | 276 |
| 1473 | 296 |

É possível observar que se obteve um tamanho de grão mínimo de 267 nm em 1273 K e um máximo de 500 nm em 1173 K. Já na temperatura máxima de 1473 K, obteve-se um tamanho de grão igual a 296 nm.

Foi realizado o tratamento térmico da amostra de ZnO produzido a 1573 K, porém a amostra vitrificou, fundindo-se com a barquinha de alumina impossibilitando a sua remoção para a caracterização (Figura 20). Esta amostra merece ser citada, pois é, aparentemente, transparente. Uma característica muito desejável em ZnO para aplicações fotovoltaicas.

Figura 20 - Barquinha de alumina com o óxido de zinco fundido.



Fonte: Elaborado pelo autor

4.3 - Caracterização das amostras de ZnFe₂O₄.

Nesta seção discutem-se e analisam-se os espectros no infravermelho, difratogramas de Raio X e os espectros Mössbauer das amostras de ZnFe₂O₄.

4.3.1 – Infravermelho das amostras de ZnFe_2O_4

Na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, as vibrações dos íons na rede cristalina são geralmente observadas na faixa de 1000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} (BRABERS, 1969).

Na análise da ZnFe_2O_4 , pode-se encontrar fases referentes à ferrita de zinco, óxido de zinco (ZnO), hematita (Fe_2O_3) e possíveis defeitos, estes geram bandas no infravermelho referentes às vibrações das ligações entre o metal – oxigênio.

Para todas as ferritas tipo espinélio são observadas duas bandas amplas de metal - oxigênio no espectro de IR. A banda de maior intensidade geralmente é observada na faixa de 600 cm^{-1} - 500 cm^{-1} , que corresponde as vibrações da ligação metal - oxigênio no sítio tetraédrico, enquanto que a banda de menor intensidade é normalmente observada na faixa de 385 cm^{-1} - 450 cm^{-1} , que corresponde a vibrações da ligação metal - oxigênio no sítio octaédrico (KÖSEOĞLU et al., 2008).

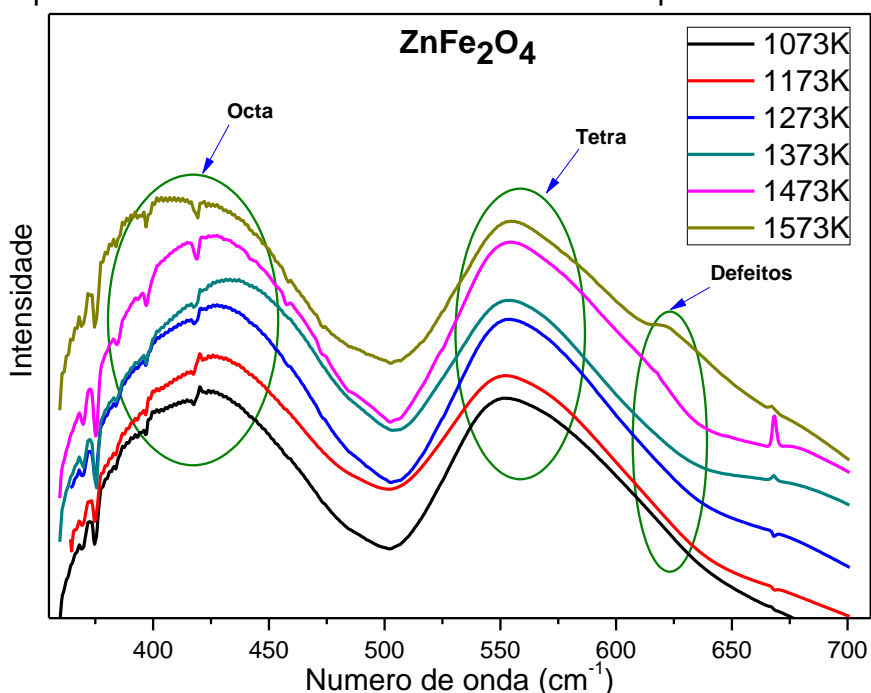
Para o óxido de zinco, a banda encontra-se entre 432 cm^{-1} e 472 cm^{-1} , como discutido anteriormente, para as amostras de ZnO .

Em relação à hematita, encontram-se duas bandas, uma em torno de 470 cm^{-1} e outra em torno de 540 cm^{-1} (PROVETI et al., 2015).

E também existe a possibilidade de se identificarem os defeitos na estrutura da ferrita de zinco no espectro; quando isso ocorre, têm-se as bandas em 450 cm^{-1} e 635 cm^{-1} (GILLOT et al., 1981).

Analisando-se os pontos principais, os sítios tetra e octa da ferrita, é mais perceptível o deslocamento dos picos referentes aos sítios octaédricos nas temperaturas de 1073 K a 1573 K, que variaram de 406 cm^{-1} a 435 cm^{-1} do que nos sítios tetraédricos, onde houve um menor deslocamento, entre 552 cm^{-1} a 555 cm^{-1} (Figura 21).

Figura 21 - Espectros de infravermelho da ferrita de zinco produzidos até 1573 K.

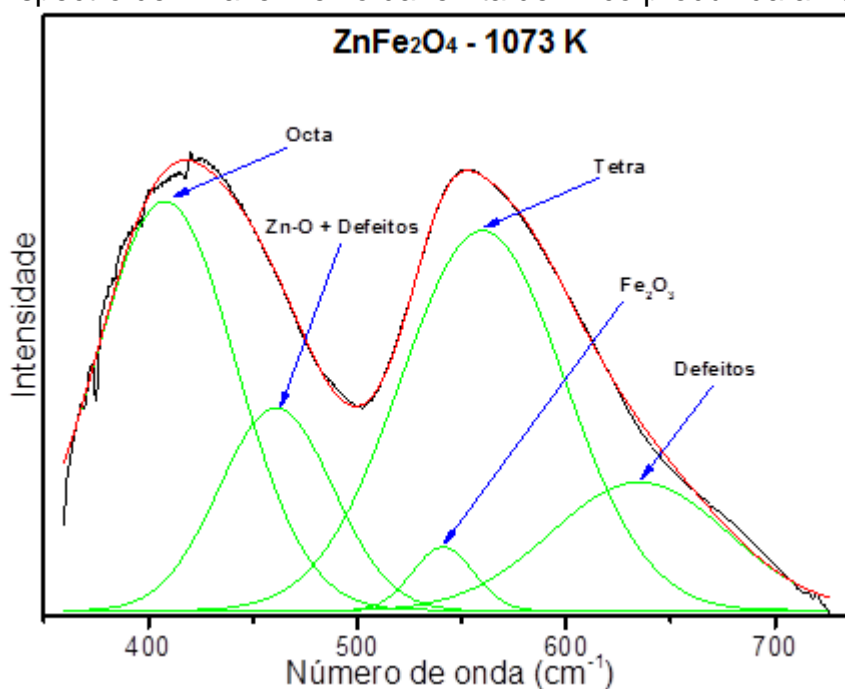


Para facilitar a visualização das bandas referentes às fases da ferrita de zinco, realizaram-se deconvoluções para simular e identificar as suas presenças. Nas amostras que possuem hematita, optou-se pela banda em torno de 540 cm^{-1} , pois a banda em torno de 470 cm^{-1} coincide com a banda das vibrações das ligações do Zn-O, que por sua vez também coincide com a banda referente aos defeitos em torno de 450 cm^{-1} .

Para acompanhar o comportamento da fase referente ao ZnO, torna-se necessário o auxílio de outro método de caracterização, devido as sobreposições das bandas de hematita e defeitos na mesma região do espectro.

Na Figura 22, encontra-se o espectro da ferrita de zinco produzida a 1073 K, após a deconvolução com o coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,996$. Observam-se a banda referente às ligações do Zn-O em aproximadamente 461 cm^{-1} , os sítios octaédricos e tetraédricos em torno de 407 cm^{-1} e 560 cm^{-1} respectivamente, a hematita em 541 cm^{-1} e a banda referente aos defeitos em 635 cm^{-1} , (GILLOT et al., 1981; PROVETI et al., 2015; KÖSEOĞLU et al., 2008).

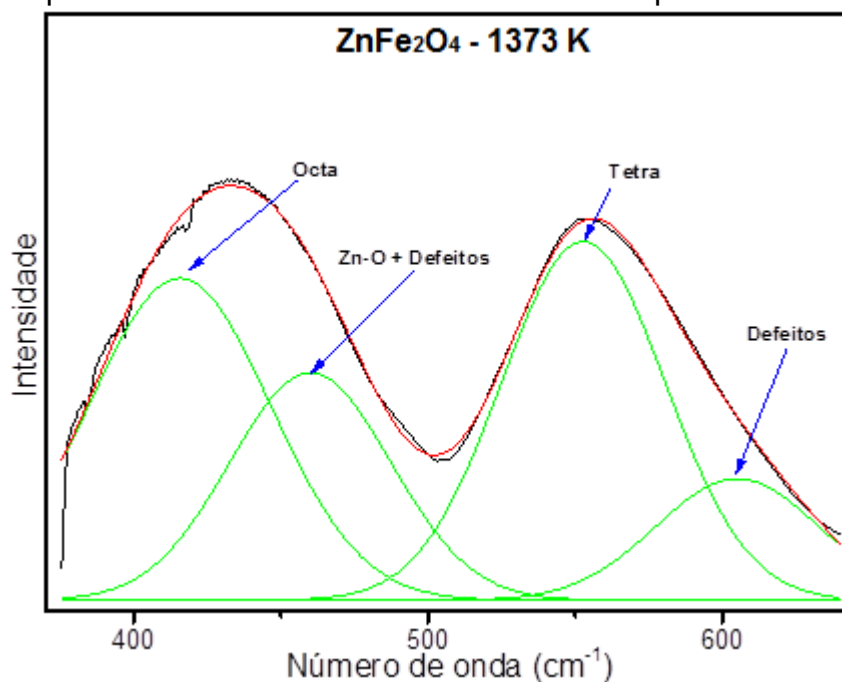
Figura 22 - Espectro de infravermelho da ferrita de zinco produzida a 1073 K.



Em 1373 K, observa-se na ferrita de zinco que a banda referente à hematita deixou de existir ou tornou-se imperceptível, fato visualizado também no difratograma de Raio X que será discutido posteriormente.

Após a deconvolução com o coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,992$, constatou-se a presença das bandas referentes às ligações Zn-O em 461 cm^{-1} , além dos sítios octaédricos e tetraédricos em 415 cm^{-1} e 555 cm^{-1} respectivamente. Já a banda referente aos defeitos encontra-se a aproximadamente 615 cm^{-1} (Figura 23).

Figura 23 - Espectro de infravermelho da ferrita de zinco produzido a 1373 K.

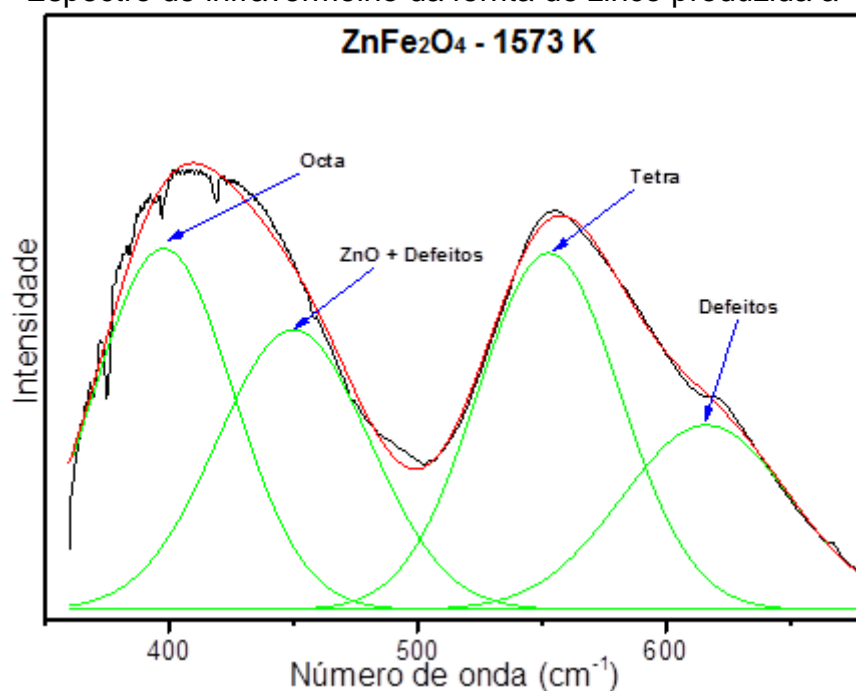


Em 1573 K, após a deconvolução com o coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,991$, observou-se, na ferrita de zinco, que a banda referente às vibrações das ligações Zn-O aumentou, fato que deveria ser o oposto de acordo com difratograma de Raio X, discutido posteriormente.

Esse aumento é justificado por ser justamente nessa região em 450 cm^{-1} que se encontra outra banda, referente aos defeitos. Juntamente com o aumento da temperatura, aumentaram-se os defeitos, conforme é constatado pela banda proeminente em 616 cm^{-1} . Portanto, é provável uma sobreposição das bandas de ZnO e de defeitos nessa região, aumentando assim essa banda (Zn-O).

Constataram-se as bandas referentes aos sítios octaédricos e tetraédricos em 418 cm^{-1} e 555 cm^{-1} , respectivamente (Figura 24).

Figura 24 - Espectro de infravermelho da ferrita de zinco produzida a 1573 K.

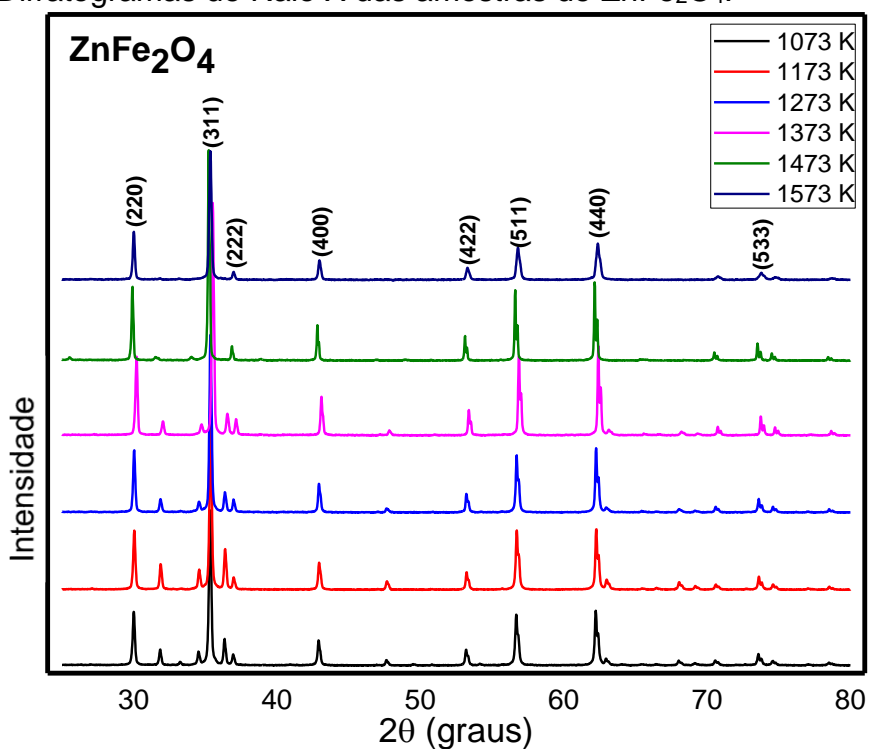


4.3.2 - Raio X das amostras de ZnFe_2O_4 .

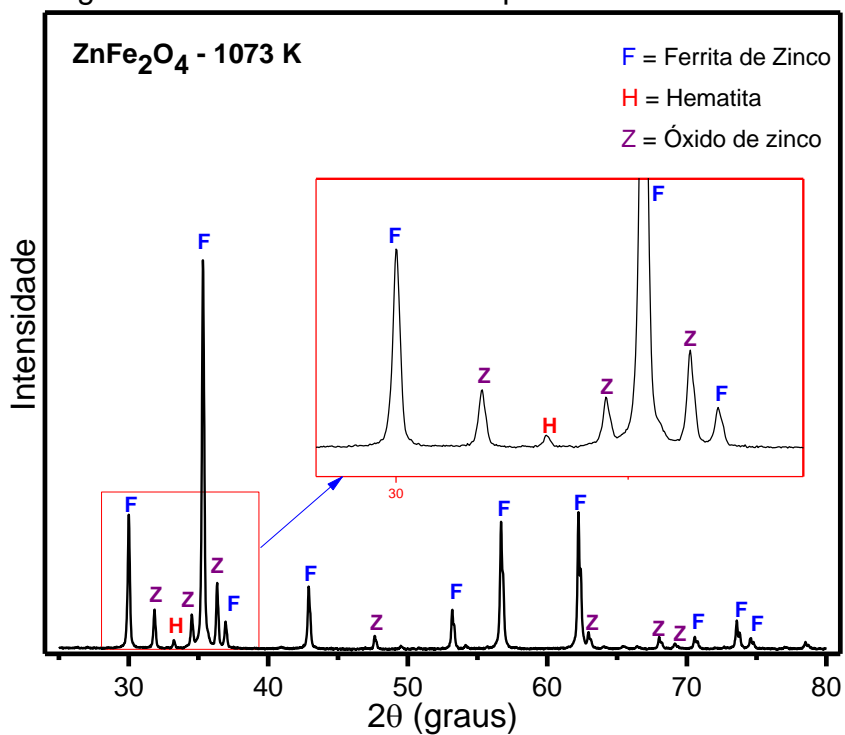
Na Figura 25, encontram-se os difratogramas das amostras de ZnFe_2O_4 produzidas em 1073 K a 1573 K, observa-se em todas as amostras os picos referentes a ferrita de zinco, com valores de 2θ de $30,03^\circ$, $35,33^\circ$, $36,96^\circ$, $42,92^\circ$, $53,25^\circ$, $56,78^\circ$, $62,35^\circ$ e $73,68^\circ$ com os seus respectivos índices de Miller de (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) e (533) (GUO et al., 2013; THOLKAPPIYAN et al., 2014).

Todos os picos marcados no difratograma correspondem à estrutura cristalina tipo espinélio, que possui simetria de empacotamento compacto cúbico (GUO et al., 2013; THOLKAPPIYAN et al., 2014).

Na figura 25, também, é possível observar outros picos, diferentes da fase referente a ferrita de zinco, que será discutido em seguida.

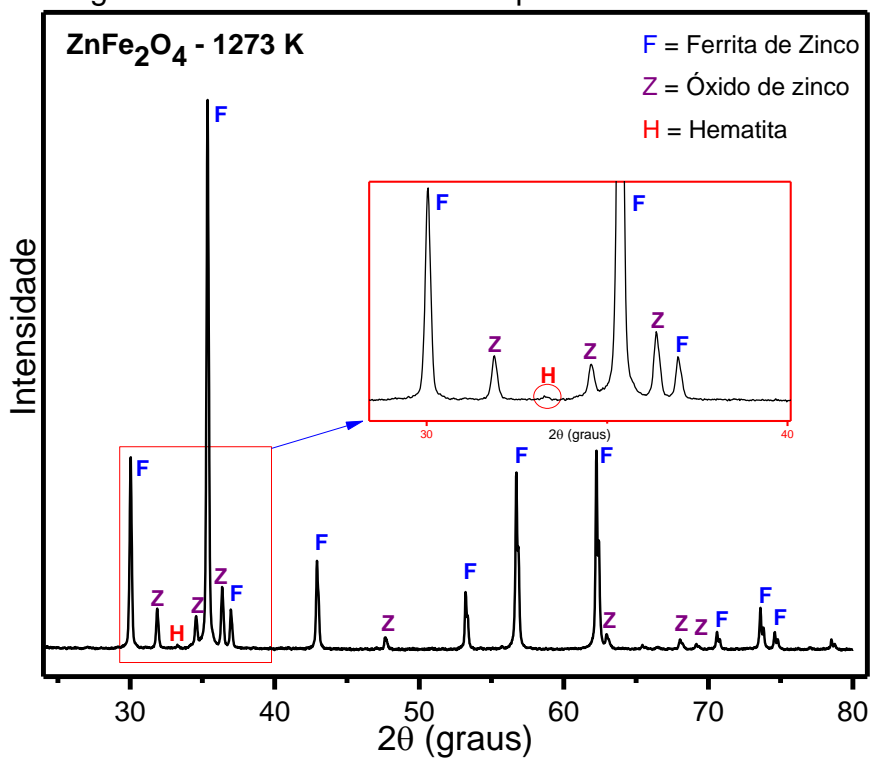
Figura 25 - Difratomogramas de Raio X das amostras de ZnFe_2O_4 .

Na Figura 26, encontra-se o difratograma de Raio X do composto de ferrita de zinco produzida a 1073 K, nela observam-se a presença dos principais picos referentes às fases do óxido de zinco, hematita e a própria ferrita.

Figura 26 - Difrátograma de Raio X da ZnFe_2O_4 produzida a 1073 K.

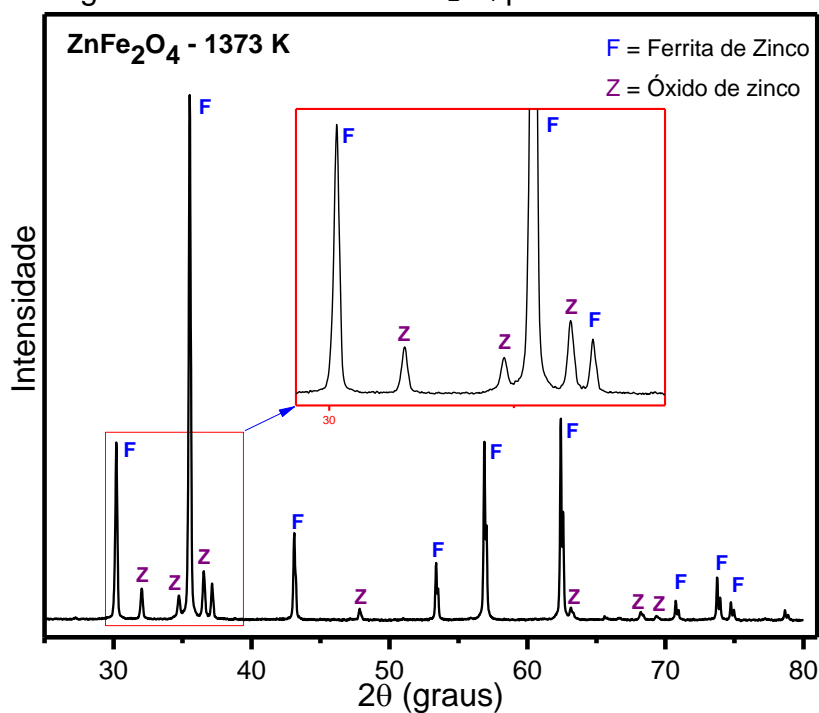
Em 1273 K observam-se as fases anteriores, mas o pico pelo qual identificamos a hematita está bem fraco, quase que imperceptível (Figura 27), a sua presença pode ser comprovada pelo espectro de Mössbauer que será discutido mais adiante.

Figura 27 - Difratoograma de Raio X da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1273 K.



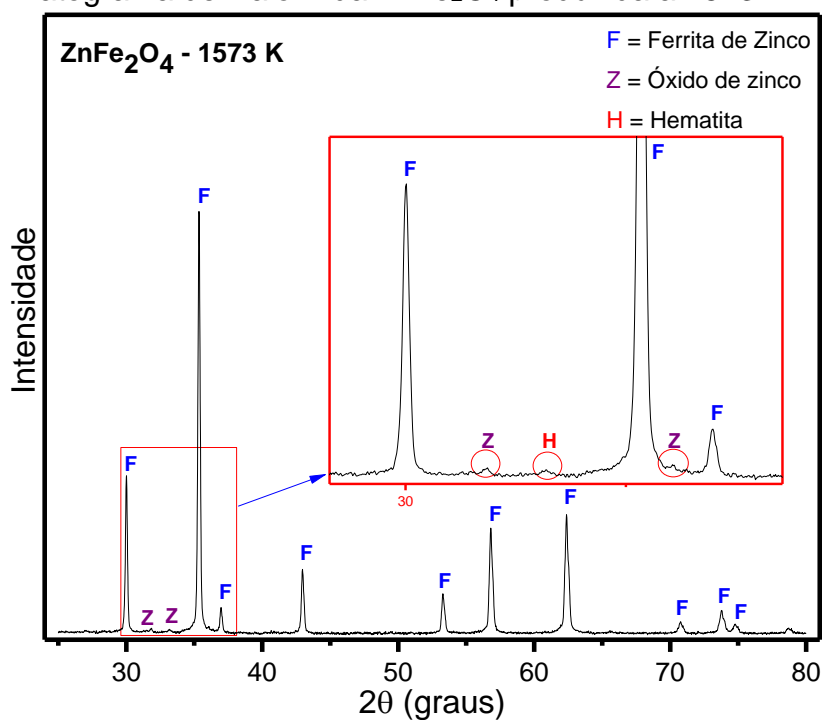
A partir da amostra produzida a 1373 K já não há a presença do pico referente à hematita (Figura 28).

Figura 28 - Difratoograma de Raio X da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1373 K.



A amostra de $ZnFe_2O_4$ produzida a 1573 K é composta por 99 % de ferrita de zinco. No difratograma desta amostra percebem-se ainda picos, que parecem ser vestígios da fase referente ao óxido de zinco e da fase hematita, mas com intensidade reduzida se comparado ao observado para outras temperaturas (Figura 29).

Figura 29 - Difratoograma de Raio X da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1573 K.



Com o uso do software Maud (LUTTEROTTI et al., 2007), confirmou-se a existência de picos referentes à ZnFe_2O_4 , determinou-se o tamanho médio do cristalino e a concentração dos componentes presentes das amostras produzidas em 1073 K a 1573 K (ABRAHAMS et al., 1969; BLAKE et al., 1966; TEH et al., 2013).

Na Tabela 3, encontram-se as porcentagens das respectivas fases presentes nas amostras de ZnFe_2O_4 com as temperaturas de 1073 K a 1573 K.

Tabela 3 - Porcentagens das fases presentes nas amostras de ZnFe_2O_4 .

| Temperatura (K) | ZnFe_2O_4 (%) | ZnO (%) | Fe_2O_3 (%) |
|------------------------|-------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------|
| 1073 | 86 | 11 | 3 |
| 1173 | 84 | 15 | 1 |
| 1273 | 91 | 9 | 0,00 |
| 1373 | 92 | 8 | 0,00 |
| 1473 | 99 | 1 | 0,00 |
| 1573 | 99 | 1 | 0,00 |

Observa-se que na temperatura mais baixa do tratamento térmico em 1073 K já existe majoritariamente a fase referente à ZnFe_2O_4 com aproximadamente 86 % da amostra e que alcança o seu máximo em 1573 K com aproximadamente 99 %, em 1073 K o ZnO tem aproximadamente 11 % e chega ao seu mínimo em 1573 K com aproximadamente 1 %, isso já nas margens da incerteza. Em relação à hematita, encontram-se aproximadamente 3 % em 1073 K e 1 % em 1173 K; a partir de 1273 K, já não é mais perceptível a sua presença.

Na Tabela 4 abaixo, encontram-se os valores dos tamanhos dos cristalinos das amostras de ZnFe_2O_4 em função da temperatura de 1073 a 1573 K.

Tabela 4 - Tamanhos dos cristalinos das amostras de ZnFe_2O_4 em função da temperatura.

| Temperaturas (K) | Tamanho de grão (nm) |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1073 | 183 |
| 1173 | 221 |
| 1273 | 272 |
| 1373 | 387 |
| 1473 | 1142 |
| 1573 | 296 |

Em relação aos tamanhos dos grãos, utilizou-se o tamanho da fase majoritária da amostra que é referente à ZnFe_2O_4 . Assim, obteve-se um tamanho de grão mínimo

em 1073 K de 183 nm, um máximo em 1473 K de 1142 nm. Na temperatura máxima de 1573 K, tem-se um tamanho de grão igual a 296 nm.

4.3.3 - Mössbauer das amostras de $ZnFe_2O_4$.

Os espectros de Mössbauer foram realizados à temperatura ambiente (TA) para estudar as propriedades magnéticas das amostras de $ZnFe_2O_4$ com tratamento térmico até 1573 K no tempo de 4 h.

Na Tabela 5 abaixo se encontram os valores de referência obtidos pela espectroscopia Mössbauer das possíveis fases presentes na amostra de $ZnFe_2O_4$.

Tabela 5 - Parâmetros hiperfinos das possíveis fases presentes na Ferrita de Zinco.

| Referências | Espectro | ISO (mm/s) | QUA (mm/s) | B_{hf} (T) | Composto |
|----------------------|----------|---------------|---------------|-----------------|-------------|
| OH et al., (1998) | Sexteto | 0,37 | -0,20 | 51 | Hematita |
| OH et al., (1998) | Sexteto | 0,30- 0,33 | - | 50 | Maghemita |
| LI et al., (2007) | Dubleto | 0,34 – 0,35 | 0,33-0,40 | - | $ZnFe_2O_4$ |

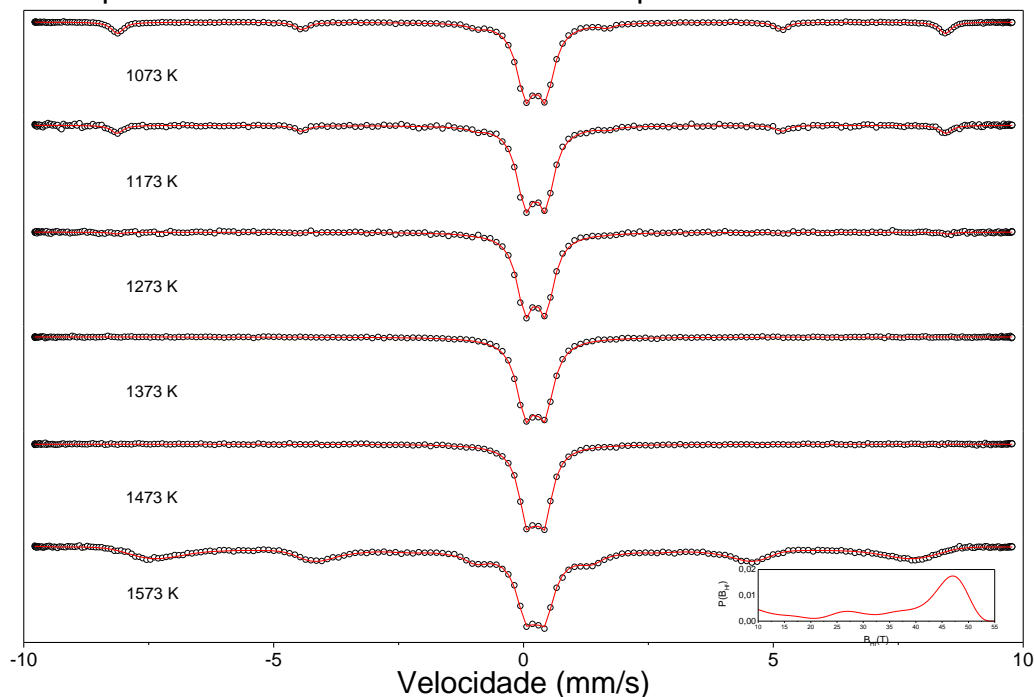
Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos da amostra encontram-se na Tabela 6, onde ISO é o deslocamento isomérico, QUA é o desdobramento quadrupolar, B_{hf} é o campo magnético hiperfino.

Tabela 6 - Parâmetros hiperfinos das amostras de $ZnFe_2O_4$ produzidas até 1573 K.

| Espectro | Sexteto | | | | Dubleto | | | |
|-------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | Temperatura (K) | ISO (mm/s) $\pm (0,02)$ | QUA (mm/s) $\pm (0,02)$ | B_{HF} (T) $\pm (2)$ | Área (%) $\pm (1)$ | QUA (mm/s) $\pm (0,02)$ | ISO (mm/s) $\pm (0,02)$ | Área (%) $\pm (1)$ |
| 1073 | | 0,37 | -0,21 | 51 | 19 | 0,39 | 0,35 | 81 |
| 1173 | | 0,37 | -0,21 | 51 | 14 | 0,40 | 0,35 | 86 |
| 1273 | | 0,37 | -0,09 | 52 | 3 | 0,40 | 0,35 | 97 |
| 1373 | | - | - | - | - | 0,38 | 0,35 | 100 |
| 1473 | | - | - | - | - | 0,34 | 0,35 | 100 |
| 1573 | | 0,29 | - | 47 | 61 | 0,36 | 0,35 | 39 |

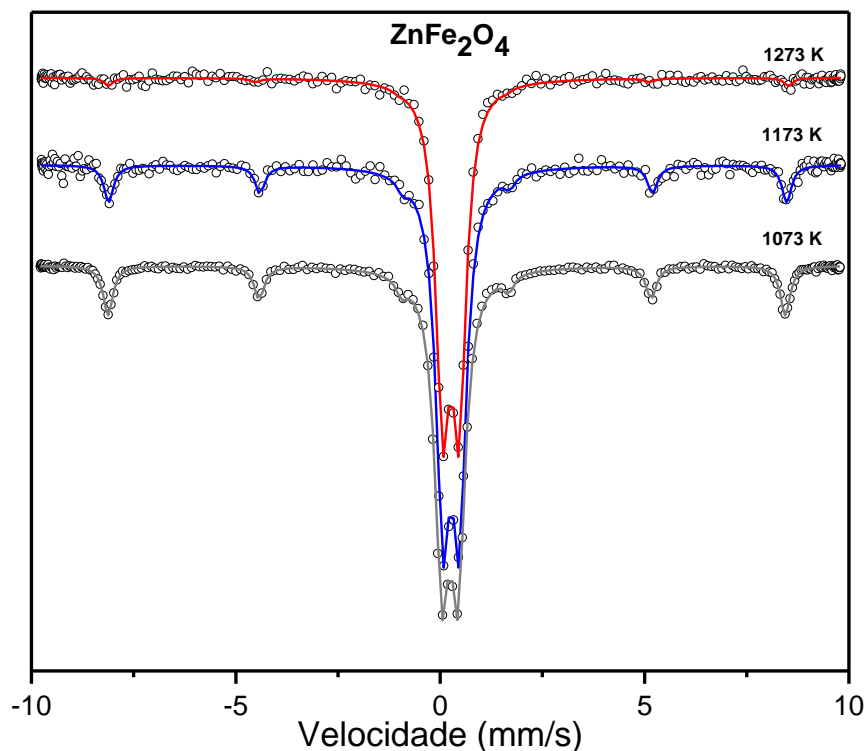
Na Figura 30, encontram-se os espectros de Mössbauer para as amostras de ZnFe_2O_4 produzidas em 1073 K a 1573 K. Observam-se a presença do dubleto em todas as amostras e o sexteto em 1073 K, 1173 K, 1273 K e 1573 K.

Figura 30 - Espectros Mössbauer a TA da ZnFe_2O_4 produzidas até 1573 K.



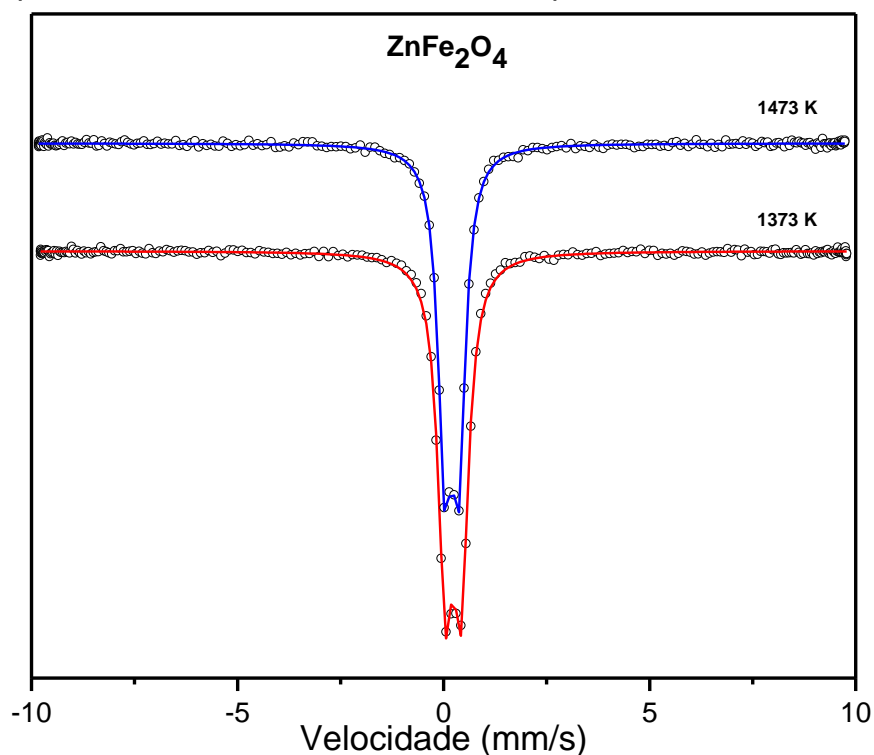
Nas amostras produzidas em 1073 K a 1273 K (Figura 31), o sexteto diminui com o aumento da temperatura e deixa de existir em 1373 K; este sexteto, que é característico da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), possui valores de campo magnético hiperfino igual a 51 T e deslocamento isomérico igual a 0,37 mm/s. Os dubletos que representam a fase ZnFe_2O_4 possuem um deslocamento isomérico de 0,35 e um desdobramento quadrupolar que varia entre 0,34 a 0,40 mm/s, valores que estão de acordo com a referência para essa fase.

Figura 31 - Espectros Mössbauer a TA das amostras de ZnFe_2O_4 de 1073 K - 1273 K.



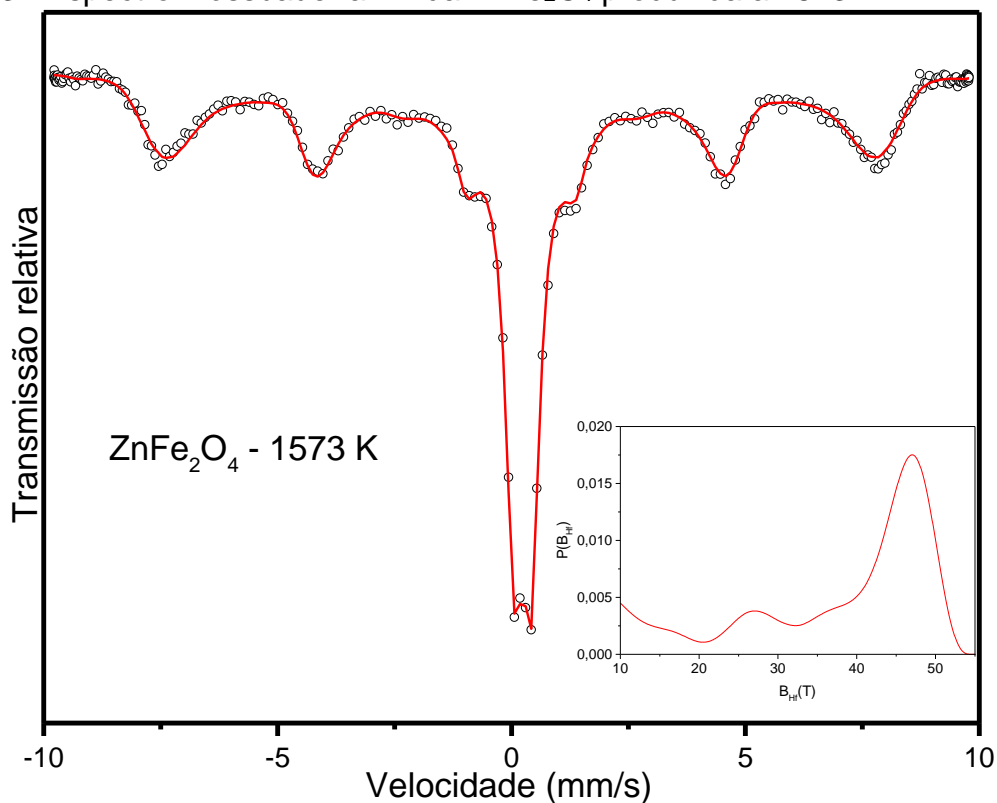
A presença da hematita na amostra produzida a 1273 K só foi perceptível na espectroscopia Mössbauer por ser uma técnica mais sensível que o infravermelho e o Raio X.

Na Figura 32, encontram-se os espectros Mössbauer para as amostras de 1373 K e 1473 K; observa-se a presença de somente um dubleto nos dois espectros, referente ao ZnFe_2O_4 , em que o valor do deslocamento isomérico é de 0,35 mm/s e o valor do desdobramento quadrupolar vai de 0,38 a 0,34 mm/s com o aumento da temperatura .

Figura 32 - Espectros Mössbauer a TA da $ZnFe_2O_4$ produzida em 1373 K e 1473 K.

Na Figura 33, encontra-se o espectro Mössbauer da amostra produzida a 1573 K. Nesta temperatura aparece novamente um sexteto, com valores diferentes daqueles identificados nas temperaturas de 1073 K a 1273 K que são referentes à hematita. Analisando-se os valores dos parâmetros hiperfinos desta fase desconhecida, observa-se uma semelhança com uma fase magnética “tipo maghemita” ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que não foi detectada anteriormente no difratograma de Raio X, fase que possui valores de deslocamento isomérico igual a 0,29 mm/s e campo magnético hiperfino de 47 T.

Figura 33 - Espectro Mössbauer a TA da $ZnFe_2O_4$ produzida a 1573 K.



Em relação às áreas relativas das fases presentes nos espectros, tem-se a área do dubleto com 81 % em 1073 K, chegando a 100 % em 1373 K. Em relação à área do sexteto equivalente à hematita, têm-se um máximo de 19 % em 1073 K e mínimo em 1273 K com 3 %, deixando de existir em 1373 K.

Para a amostra de 1573 K, há uma diminuição do dubleto, que antes era de 100 % em 1473 K e que cai para 39 % após o surgimento de um novo sexteto com uma área relativa de 61 % do espectro.

4.3.4 - Teste do carreamento de óleo lubrificante

Observou-se na amostra de $ZnFe_2O_4$ a 1573 K uma interação a um campo magnético quando aplicado. Portanto, realizou-se somente para essa amostra o teste de carreamento de óleo.

Na Tabela 7, encontram-se os dados referentes às réplicas do teste carreamento de óleo da $ZnFe_2O_4$ a 1573 K.

Tabela 7 - Dados do teste de carreamento de óleo.

| ZnFe ₂ O ₄ 1573 K | Massa do papel alumínio (g) | Massa da ferrita (g) | Massa total (g) | Massa do óleo (g) |
|--------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|
| 1 | 0,2561 | 0,0152 | 0,3116 | 0,0403 |
| 2 | 0,2522 | 0,0152 | 0,3166 | 0,0492 |
| 3 | 0,2775 | 0,0152 | 0,3338 | 0,0411 |
| 4 | 0,2914 | 0,0157 | 0,3474 | 0,0403 |

Realizando-se a média das massas de óleo carreada pela amostra de ZnFe₂O₄ sintetizada a 1573 K, obteve-se o valor de 0,042 ± 0,004 g; portanto, observa-se que a massa da ferrita de zinco consegue carrear aproximadamente 3,63 vezes a sua massa em óleo.

A maghemita tem estrutura cristalina próximas aos da magnetita, a diferença é a presença de defeitos (vacâncias) nos sítios octaédricos presentes na maghemita (MITOV et al., 1997).

Estes defeitos podem ser observados na espectroscopia de infravermelho. Darezereshki e colaboradores observaram a maghemita nas regiões de 454 cm⁻¹ e 632 cm⁻¹ bem próximo aos defeitos da estrutura da ZnFe₂O₄ observados por Gillot e colaboradores, nas regiões de 450 cm⁻¹ e 635 cm⁻¹.

As amostras estudadas neste trabalho possuem picos associados a defeitos, fato explicado por GILLOT et al., (1981), mas não se pode associar todos os defeitos de todas as amostras a uma fase tipo maghemita, ou algo com caráter magnético, pois este só foi detectado no Mössbauer na amostra de 1573 K.

4.4 - Amostras de ZnFe₂O₄ produzidas em 1523 K e 1573 K

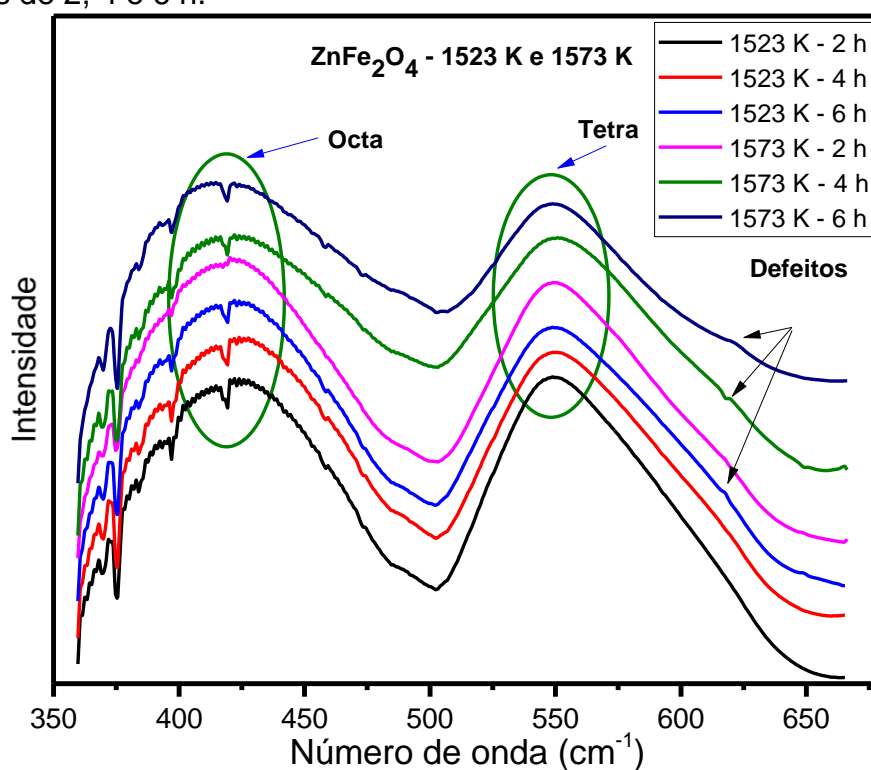
Quando se realizaram as análises das amostras de ferrita de zinco, identificou-se um ponto que merece maior investigação: a amostra produzida em 1573 K em 4 h de tratamento térmico possui um componente com características magnéticas, conforme detectado por espectroscopia Mössbauer. Realizaram-se, então, novos tratamentos térmicos a 1523 K e 1573 K nos tempos de 2,4 e 6 h.

4.4.1 - Infravermelho das amostras de 1523 K e 1573 K

Em todas as amostras de 1523 K e 1573 K, observa-se que tanto os sítios octaédricos quanto os sítios tetraédricos se mantiveram praticamente na mesma

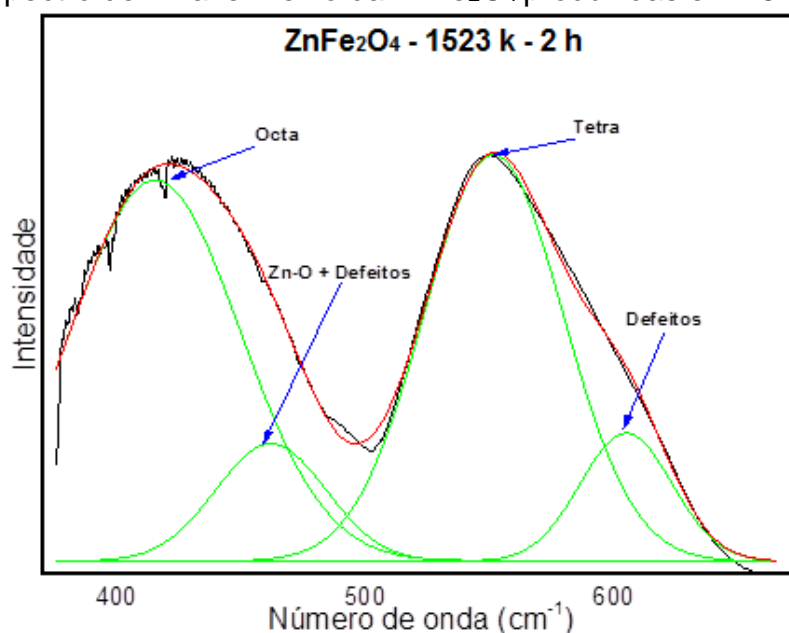
região em torno de 419 cm^{-1} e 549 cm^{-1} respectivamente (Figura 34), não havendo deslocamento considerável, diferente do observado anteriormente com as amostras tratadas a diferentes temperaturas.

Figura 34 - Espectros de infravermelho da ZnFe_2O_4 produzidas em 1523 K e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h.

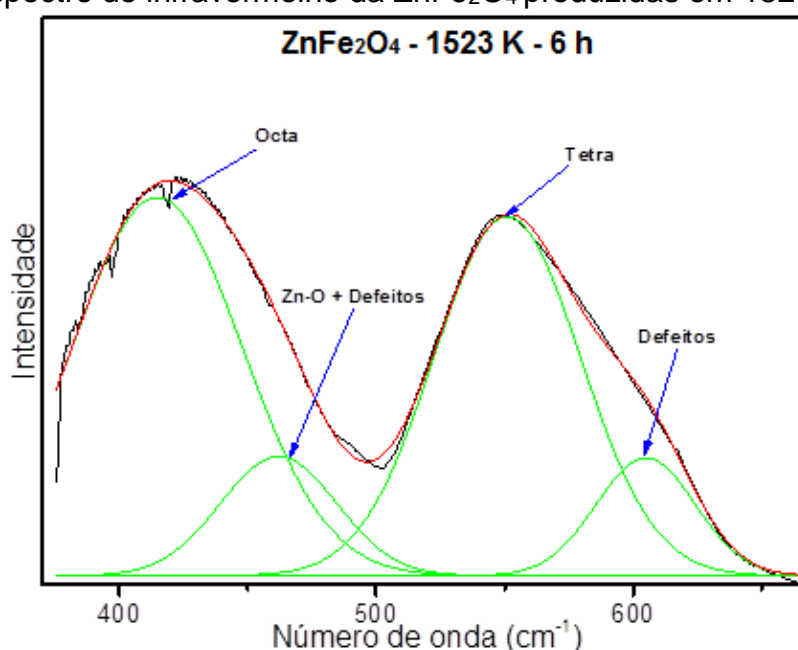


Em relação ao sítio que chamamos de defeitos, que na amostra antiga 1573 K com tratamento térmico de 4 h foi observada na forma de ombro, ele não apresenta essa visualização tão evidente nas amostras novas (Figura 34).

Mas isso não significa que nas amostras novas não contenham a banda referente aos defeitos. Na amostra de 1523 K no tempo de 2 h, por exemplo, após a sua deconvolução com o resultado de coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,993$, observou-se as bandas referentes aos sítios octaédricos e tetraédricos em torno de 415 cm^{-1} e 551 cm^{-1} , a banda das vibrações das ligações Zn-O em 461 cm^{-1} e a banda dos defeitos em 605 cm^{-1} (Figura 35).

Figura 35 - Espectro de infravermelho da $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1523 K a 2 h.

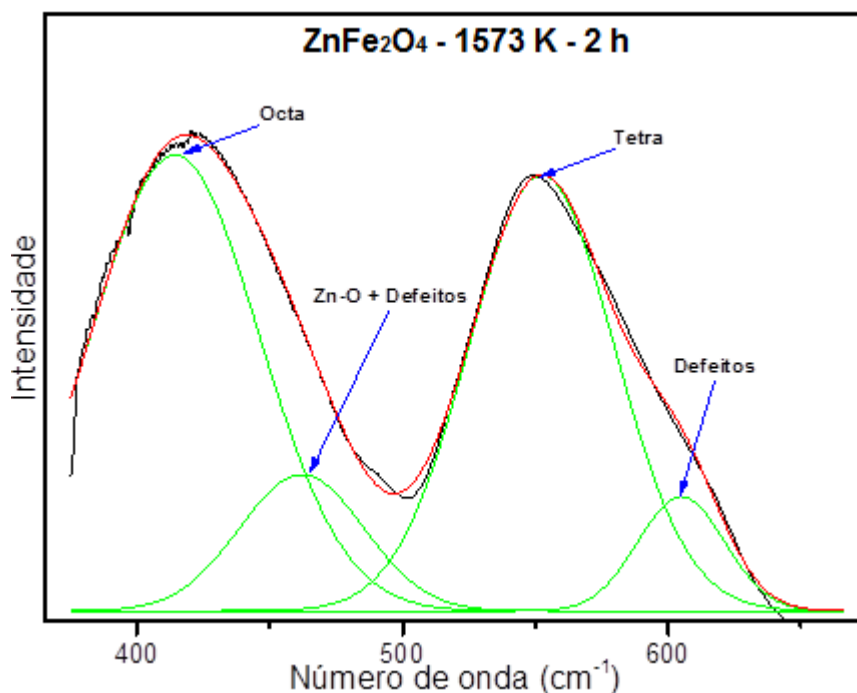
Ao analisar a amostra de $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1523 K no tempo 6 h, após a deconvolução com o resultado de coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,995$, observam-se que as bandas referentes aos sítios octaédricos e tetraédricos encontram-se em torno de 414 cm^{-1} e 551 cm^{-1} , respectivamente, e as banda das vibrações das ligações Zn-O em torno de 462 cm^{-1} e a banda dos defeitos em torno de 605 cm^{-1} (Figura 36).

Figura 36 - Espectro de infravermelho da $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1523 K a 6 h.

Comparando-se a banda referente ao ZnO na amostra de ZnFe_2O_4 1523 K em 2 h com a de 6 h, já dentro incerteza, observa-se um pequeno aumento em sua área relativa, de aproximadamente 9 ± 3 % em 2 h para 10 ± 3 % em 6 h, o oposto do que é observado no difratograma de Raio X, pois na amostra de 6 h visualizam-se somente vestígios da fase referente ao ZnO; o que garante a permanência quase constante dessa banda é a sobreposição da banda de Zn-O com a banda dos defeitos, fenômeno observado também nas amostras antigas.

Na amostra produzida em 1573 K a 2 h, após a sua deconvolução com o resultado de coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,994$, observam-se bandas referentes aos sítios octaédricos e tetraédricos em torno de 415 cm^{-1} e 551 cm^{-1} , a banda das vibrações das ligações Zn-O em 462 cm^{-1} e a banda dos defeitos em 605 cm^{-1} (Figura 37).

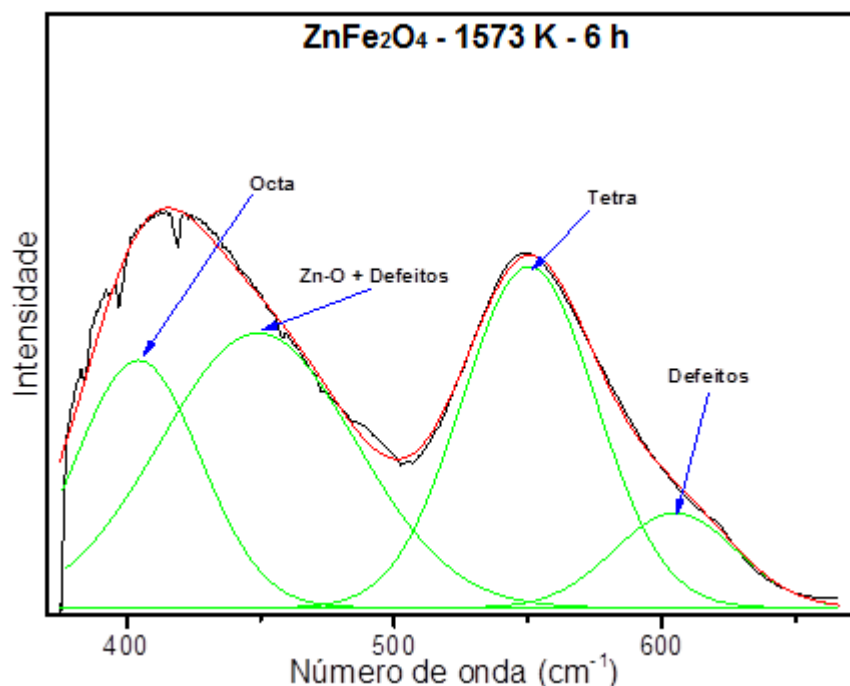
Figura 37 - Espectro de infravermelho da ZnFe_2O_4 produzidas em 1573 K a 2 h.



Na amostra produzida em 1573 K a 6 h, após a sua deconvolução com o resultado de coeficiente de determinação métrica $R^2 = 0,988$, observou-se bandas referentes aos sítios octaédricos e tetraédricos em torno de 404 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , a banda das vibrações das ligações Zn-O em 449 cm^{-1} e a banda dos defeitos em 605 cm^{-1} . É notável o aumento da área relativa da banda referente ao Zn-O, que passou de aproximadamente 11 ± 3 % na amostra de ZnFe_2O_4 1573 K em 2 h para aproximadamente 38 ± 3 % da amostra em 6 h, aumento já justificado anteriormente

na amostra antiga de ZnFe_2O_4 em 1573 K a 4 h, atribuído a uma provável sobreposição das bandas de ZnO e de defeitos nessa região, aumentando assim essa banda (Figura 38).

Figura 38 - Espectro de infravermelho da ZnFe_2O_4 produzida em 1573 K no tempo de 6 h.

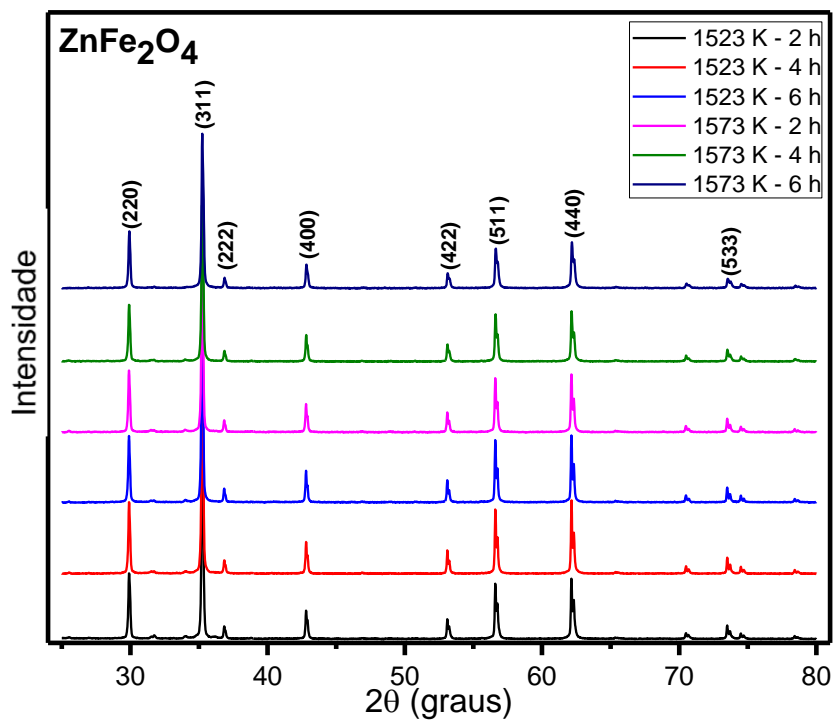


4.4.2 – Raio X das amostras de ZnFe_2O_4 .

Na Figura 39, encontram-se os espectros das amostras de ZnFe_2O_4 produzidas em 1523 e 1573 K com os tempos de tratamento térmico de 2 h, 4 h e 6 h. Observam-se em todas as amostras os picos referentes a ferrita de zinco, com valores de 2θ de $30,03^\circ$, $35,33^\circ$, $36,96^\circ$, $42,92^\circ$, $53,25^\circ$, $56,78^\circ$, $62,35^\circ$ e $73,68^\circ$ com os seus respectivos índices de Miller de (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) e (533) (GUO et al., 2013; THOLKAPPIYAN et al., 2014).

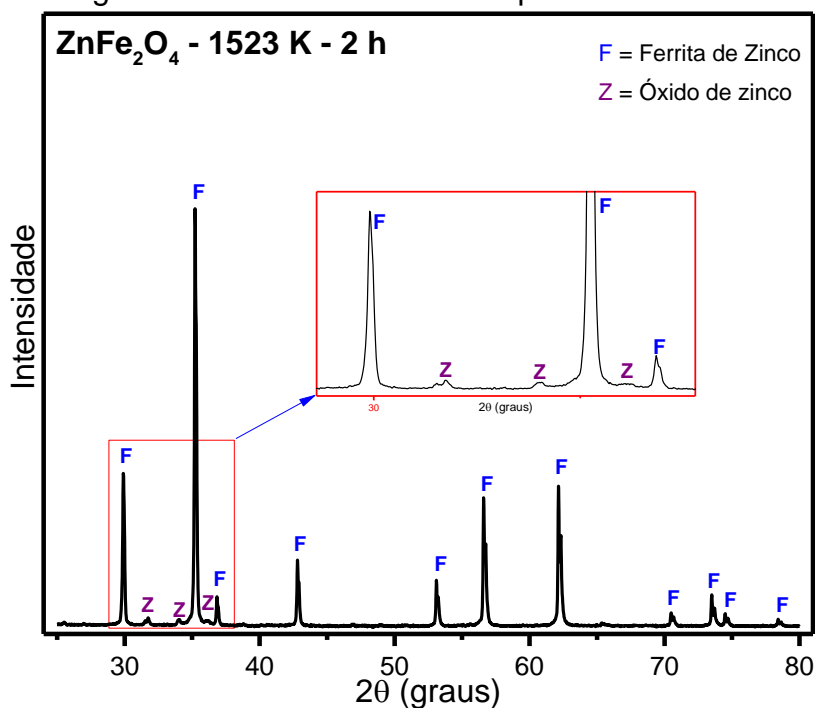
Todos os picos marcados no difratograma correspondem à estrutura cristalina tipo espinélio que possui arranjo de empacotamento compacto cúbico (GUO et al., 2013; THOLKAPPIYAN et al., 2014).

Figura 39 - Difratoformas de Raio X das amostras de ZnFe_2O_4 produzidas em 1523 e 1573 K nos tempos de 2,4 e 6 h.



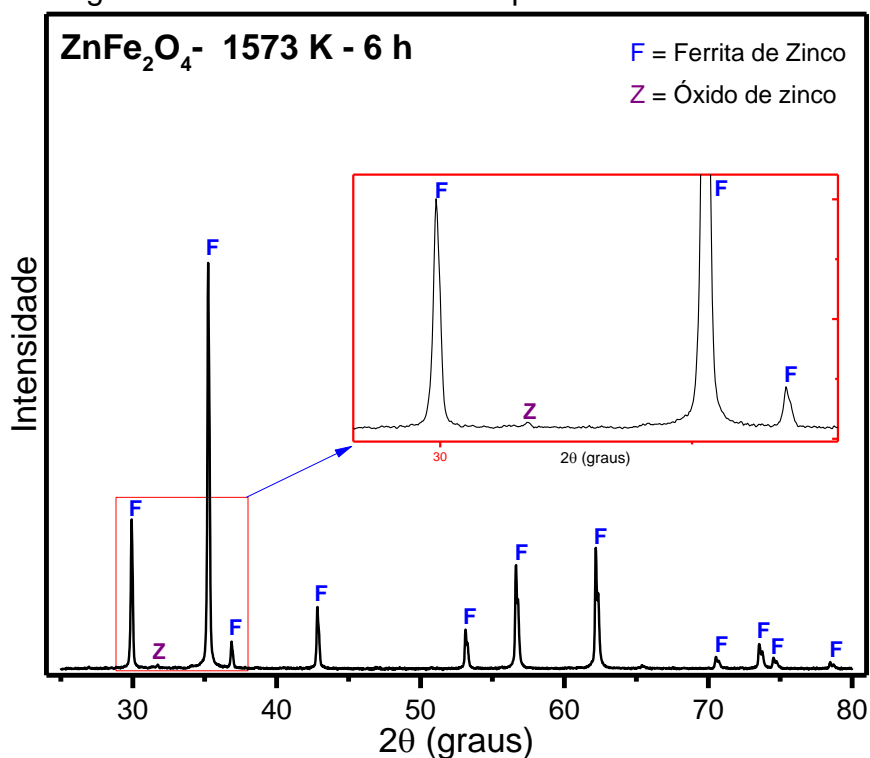
Na Figura 40, encontra-se o difratograma da amostra de ZnFe_2O_4 produzida em 1523 K a 2 h de tratamento térmico; observa-se a presença dos picos referentes a fase do óxido de zinco.

Figura 40 - Difratoforma de Raio X da ZnFe_2O_4 produzida em 1523 K a 2 h.



Na Figura 41, encontra-se o difratograma da ZnFe_2O_4 produzida em 1573 K a 6 h de tratamento térmico; observam-se vestígios do pico referente à fase do óxido de zinco.

Figura 41 - Difratograma de Raio X do ZnFe_2O_4 produzidas em 1573 K a 6 h.



Com o uso do software Maud, além de ser possível a verificação e a confirmação de todos os picos presentes referentes à ZnFe_2O_4 , consegue-se determinar o tamanho médio do cristalino e a percentagem das fases presentes nas amostras 1523 K e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h.

Na Tabela 8, encontram-se as percentagens das respectivas fases presentes nas amostras de ZnFe_2O_4 produzidas em 1523 K e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h.

Tabela 8 - Percentagens das fases presentes nas amostras de $ZnFe_2O_4$ produzidas 1523 K e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h.

| Temperatura (K) | Tempo (h) | $ZnFe_2O_4$ (%) | ZnO (%) |
|-----------------|-----------|-----------------|---------|
| 1523 | 2 | 98 | 2 |
| 1523 | 4 | 98 | 2 |
| 1523 | 6 | 99 | 1 |
| 1573 | 2 | 98 | 2 |
| 1573 | 4 | 99 | 1 |
| 1573 | 6 | 99 | 1 |

Observa-se que, na temperatura de 1523 K a 2 h, obteve-se uma percentagem de $ZnFe_2O_4$ de 98 % e chega ao seu máximo em 1573 K no tempo de 4 e 6 h com 99 % da fase.

Na Tabela 9, encontram-se os valores dos tamanhos dos cristalinos das amostras de $ZnFe_2O_4$ 1523 K e 1573 K em 2, 4 e 6 h.

Tabela 9 – Tamanhos dos cristalinos das amostras de $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1523 K e 1573 K nos tempos de 2, 4 e 6 h.

| Temperaturas (K) | Tempo (h) | Tamanho de grão (nm) |
|------------------|-----------|----------------------|
| 1523 | 2 | 367 |
| 1523 | 4 | 398 |
| 1523 | 6 | 499 |
| 1573 | 2 | 558 |
| 1573 | 4 | 473 |
| 1573 | 6 | 388 |

Em relação aos tamanhos dos grãos, usou-se o tamanho da fase majoritária da amostra que é referente à $ZnFe_2O_4$; obteve-se um tamanho de grão mínimo das amostras em 1523 K a 2 h de 367 nm e um máximo em 1573 K a 2 h de 558 nm.

4.4.3 - Teste do carreamento de óleo lubrificante

Observou-se em todas as amostras uma reação a um campo magnético quando aplicado; porém, após os testes de carreamento, somente a amostra de $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1573 K a 6 h teve força suficiente para carrear o óleo.

Abaixo encontra-se a Tabela 10 com os dados referentes às réplicas do teste de carreamento de óleo da $ZnFe_2O_4$ produzida em 1573 K no tempo de 6 h.

Tabela 10 - Teste de carregamento de óleo da $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1573 K a 6 h.

| ZnFe₂O₄ 1573K 6 h | Massa do papel alumínio (g) | Massa da ferrita (g) | Massa total (g) | Massa do óleo (g) |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 1 | 0,2471 | 0,0155 | 0,2765 | 0,0139 |
| 2 | 0,2552 | 0,0149 | 0,2891 | 0,0190 |
| 3 | 0,2660 | 0,0152 | 0,2950 | 0,0138 |

Realizando-se a média das massas de óleo carregada pela amostra de $ZnFe_2O_4$ produzidas em 1573 K a 6 h, obteve-se o valor de $0,016 \pm 0,003$ g; portanto, observa-se que a massa dessa ferrita de zinco consegue carrear aproximadamente 1 vez a sua massa em óleo.

Conclusões

Neste trabalho foram produzidas microestruturas de óxido de zinco e de ferrita de zinco, utilizando-se o método sol-gel proteico com a pectina do albedo da laranja pêra. Até onde se sabe, é a primeira vez que estas estruturas são sintetizadas por esta técnica.

Durante o processo de produção, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a temperaturas de 1073 K, 1173 K, 1273 K, 1373 K, 1473 K e 1573 K no tempo de 4 h. A variação do parâmetro temperatura na síntese influenciou significativamente as propriedades estruturais dos materiais produzidos.

A maior concentração obtida para ferrita de zinco foi de 99 % para a amostra produzida em 1573 K.

A primeira amostra sintetizada a 1573 K apresentou propriedades magnéticas consideráveis, que permitiram que esta amostra apresentasse carreamento de óleo de 360 % de sua massa.

Mas ao tentar reproduzi-la, não se obteve um resultado semelhante em relação ao carreamento de óleo. A amostra que obteve melhor carreamento foi a de 1573 K a 6 h com o carreamento de 100 % em relação a sua massa.

Em relação ao óxido de zinco, produziu-se o material com uma das propriedades mais desejadas, a transparência, mas ele se fundiu ao substrato, impossibilitando a sua completa caracterização.

Sugestões para trabalhos futuros

Realizar a caracterização via espectroscopia Mössbauer das amostras novas de ZnFe_2O_4 e comparar as suas propriedades magnéticas com a amostra antiga;

estudar e realizar outras aplicações para a ZnFe_2O_4 ;

realizar testes com outros substratos para obter o ZnO transparente e com possibilidades de caracterização;

testar novas rotas de síntese diferentes da usada nesse trabalho.

Referências bibliográficas

- ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 7, p. 1233-1236, 1969.
- AGYEMANG, F. O.; KIM, H. Electrospun ZnFe₂O₄-based nanofiber composites with enhanced supercapacitive properties. **Materials Science and Engineering B**, v. 211, p. 141-148, 2016.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.
- ALJURAIDE, N. I.; MOUSA, M. A. A.; MOSTAFA, N. Y.; EL-SHOBAKY, G. A.; HAMDEH, H. H.; AHMED, M. A. Microstructure analysis of zinc ferrite nanoparticles by means of X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy. **International Journal of Nanoparticles**, v. 5, n. 1, p. 56-63, 2012.
- ANCHIETA, C. G.; CANCELIER, A.; MAZUTTI, M. A.; JAHN, S. L.; KUHN, R. C.; GÜNDEL, A.; FILHO, O. C.; FOLETTI, E. L. Effects of solvent diols on the synthesis of ZnFe₂O₄ particles and their use as heterogeneous photo-Fenton catalysts. **Materials**, v. 7, n. 9, p. 6281-6290, 2014.
- ARIAS, M.; PANTOJAS, V. M.; PERALES, O.; OTAÑO, W. Synthesis and characterization of magnetic diphasic ZnFe₂O₄/γ-Fe₂O₃ electrospun fibers. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 323, n. 16, p. 2109-2114, 2011.
- ATIF, M.; HASANAIN, S. K.; NADEEM, M. Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size. **Solid State Communications**, v.138, n. 8, p. 416-421, 2006.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. UFV - Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- BARICK, K. C.; NIGAM, SAUMYA; BAHADUR, D. Nanoscale assembly of mesoporous ZnO: a potential drug carrier. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 31, p. 6446-6452, 2010.
- BLAKE, R. L.; HESSEVICK, R. E.; ZOLTAI, T.; FINGER, L. W. Refinement of hematite structure. **American Mineralogist**, v. 51, n. 1-2, p. 123, 1966.
- BRABERS, V. A. M. Infrared Spectra of Cubic and Tetragonal Manganese Ferrites. **physica status solidi (b)**, v. 33, n. 2, p. 563-572, 1969.
- BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 1-10, 2014. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/431/309>>. Acesso em 10 out. 2016.

BRAND, R. A. **Normos Mössbauer fitting program**. Universität Duisburg (Germany), 2007.

CHEN, X.; ZHU, K.; AHMED, M. A.; WANG, J.; LIANG, C. Mössbauer spectroscopic characterization of ferrites as adsorbents for reactive adsorption desulfurization. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 5, p. 727-734, 2016.

CHEN, Y.; BAGNALL, D. M.; KOH, H. J.; PARK, K. T.; HIRAGA, K.; ZHU, Z.; YAO, T. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: growth and characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3912-3918, 1998.

DAREZERESHKI, E.; RANJBAR, M.; BAKHTIARI, F. One-step synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nano-particles by wet chemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, n. 1, p. 257-260, 2010.

DILLIP, G. R.; BANERJEE, A. N.; ANITHA, V. C.; DEVA PRASAD RAJU, B.; JOO, S. W.; MIN, B. K. Oxygen vacancy-induced structural, optical, and enhanced supercapacitive performance of zinc oxide anchored graphitic carbon nanofiber hybrid electrodes. **ACS applied materials & interfaces**, v. 8, n. 7, p. 5025-5039, 2016.

EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 12, p. 2327-2331, 2010.

GILLOT, B.; BENLOUCIF, R. M.; ROUSSET, A. A study of infrared absorption in the oxidation of zinc-substituted magnetites to defect phase γ and hematite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 329-336, 1981.

GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A. Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Food chemistry**, v. 68, n. 3, p. 327-332, 2000.

GOLDBERG, R.; MORVAN, C.; JAUNEAU, A.; JARVIS, M. C. Methyl-esterification, de-esterification and gelation of pectins in the primary cell wall. **Progress in biotechnology**, v. 14, p. 151-172, 1996.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 1984.

GUO, P.; CUI, L.; WANG, Y.; LV, M.; WANG, B.; ZHAO, X. S. Facile synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles with tunable magnetic and sensing properties. **Langmuir**, v. 29, n. 28, p. 8997-9003, 2013.

HAMDEH, H. H.; HO, J. C.; OLIVER, S. A.; WILLEY, R. J.; OLIVERI, G.; BUSCA, G. Magnetic properties of partially-inverted zinc ferrite aerogel powders. **Journal of applied physics**, v. 81, n. 4, p. 1851-1857, 1997.

IBARRA, J. E. R. **Síntese e caracterização das propriedades vibracionais, estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física, UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, Brasília - D.F, 2013.

JANA, S.; VUK, A. S.; MALLICK, A.; OREL, B.; BISWAS, P. K. Effect of boron doping on optical properties of sol-gel based nanostructured zinc oxide films on glass. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2392-2397, 2011.

KAUSER, S.; SAEED, A. S. M. A.; IQBAL, M. Comparative Studies on Conventional (Water-Hot Acid) and Non-Conventional (Ultrasonication) Procedures for Extraction and Chemical Characterization of Pectin From Peel Waste of Mango Cultivar Chaunsa. **Pakistan Journal of Botany**, v. 47, n. 4, p. 1527-1533, 2015.

KÖSEOĞLU, Y.; BAYKAL, A.; TOPRAK, M. S.; GÖZÜAK, F.; BAŞARAN, A. C.; AKTAŞ, B. Synthesis and characterization of $ZnFe_2O_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, n. 1, p. 209-213, 2008.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; VANDER ELST, L.; MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.

LEE, W. I.; YOUNG, R. L. Defects and degradation in ZnO varistor. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 4, p. 526-528, 1996.

LI, F.; WANG, H.; WANG, L.; WANG, J. Magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles produced by a low-temperature solid-state reaction method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 309, n. 2, p. 295-299, 2007.

LIANG, R. H.; CHEN, J.; LIU, W.; LIU, C. M.; YU, W.; YUAN, M.; ZHOU, X. Q. Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn.) seeds. **Carbohydrate polymers**, v. 87, n. 1, p. 76-83, 2012.

LIU, S. R.; GUAN, M. Y.; LI, X. Z.; GUO, Y. Light irradiation enhanced triethylamine gas sensing materials based on $ZnO/ZnFe_2O_4$ composites. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 236, p. 350-357, 2016.

LUTTEROTTI, L.; BORTOLOTTI, M.; ISCHIA, G.; LONARDELLI, I.; WENK, H-R. Rietveld texture analysis from diffraction images, **Z. Kristallogr**, v. 26, p. 125-130, 2007.

MANRIQUE, G. D.; LAJOLO, F. M. FT-IR spectroscopy as a tool for measuring degree of methyl esterification in pectins isolated from ripening papaya fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 25, n. 1, p. 99-107, 2002.

MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; KIMINAMI, R. H.; SILVA, M. R.; COSTA, A. C. F. Síntese do ferroespínélio $ZnFe_2O_4$ e avaliação do seu desempenho em reações de esterificação e transesterificação via rota metílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 3, p. 1-10, 2015. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/478/356>>. Acesso em: 23 set. 2016.

MATSUBARA, K.; FONS, P.; IWATA, K.; YAMADA, A.; SAKURAI, K.; TAMPO, H.; NIKI, S. ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications. **Thin Solid Films**, v. 431, p. 369-372, 2003.

MILANEZ, K. W. **Obtenção de Materiais Biocidas Via Processo Sol-Gel**. 2008. 123 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2008.

MITOV, I.; CHERKEZOVA-ZHELEVA, Z.; MITROV, V. Comparative Study of the Mechanochemical Activation of Magnetite (Fe_3O_4) and Maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$). **physica status solidi (a)**, v. 161, n. 2, p. 475-482, 1997.

MOHNEN, D. "Pectin structure and biosynthesis." **Current opinion in plant biology**, v. 11, n. 3, p. 266-277, 2008.

MUNIZ, E. P.; PROVETI, J. R. C.; PEREIRA, R. D.; SEGATTO, B.; PORTO, P. S. S.; NASCIMENTO, V. P.; Schettino, M. A.; PASSAMANI, E. C. Influence of heat-treatment environment on Ni-ferrite nanoparticle formation from coconut water precursor. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 4, p. 1543-1554, 2013.

NAN, C.; FAN, G.; FAN, J.; LI, F. Template-assisted route to porous zinc ferrite film with enhanced visible-light induced photocatalytic performance. **Materials Letters**, v.106, p.5-7, 2013

NASSAR, E. J.; ÁVILA, L. R.; PEREIRA, P. F.; NASSOR, E. C.; CESTARI, A.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1567, 2007.

NOGUEIRA, N. A. S. **Síntese, Caracterização e aplicação de nanopartículas de $NiFe_2O_4$ produzidas via método sol-gel proteico**. 2013. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências De Materiais.). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ Fortaleza/CE, 2013.

OH, S. J.; COOK, D. C.; TOWNSEND, H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. **Hyperfine interactions**, v. 112, n. 1-4, p. 59-66, 1998.

PÉREZ, C. A. S.; GOBBI, D.; MARCOS, J. L. N., PADUANI, C.; & ARDISSON, J. D. Caracterização de argilas encontradas em solos de Terras Indígenas do RS com o auxílio da espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe (Characterization of clays found in soils of the Indian Territories in Rio Grande do Sul State by using the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy). **Cerâmica**, v. 50, p. 115-121, 2004.

PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Cr_2O_3 on the electrical-properties of multicomponent ZnO varistors at the prebreakdown region, **Journal of materials Science**, v. 30, n. 1, p. 133-141, 1995.

PROVETI, J. R. C.; PORTO, P. S. S.; MUNIZ, E. P.; PEREIRA, R. D.; ARAUJO, D. R.; SILVEIRA, M. B. Sol-gel proteic method using orange albedo pectin for obtaining cobalt ferrite particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 75, n. 1, p. 31-37, 2015.

RAMESHBABU, R., KUMAR, N., KARTHIGEYAN, A., NEPPOLIAN, B. Visible light photocatalytic activities of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanoparticles for the degradation of organic pollutants. **Materials Chemistry and Physics**, v. 181, p. 106-115, 2016.

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.

RISTIĆ, M.; MUSIĆ, S.; IVANDA, M.; POPOVIĆ S. Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 397, n. 1, p. L1-L4, 2005.

ROY, M. K.; VERMA, H. C. Magnetization anomalies of nanosize zinc ferrite particles prepared using electrodeposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, n. 1, p. 98-102, 2006.

SANGEETHA, G.; RAJESHWARI, S.; VENCKATESH, R. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2560-2566, 2011.

SHRIVER & ATKINS. **Química Inorgânica**. 4. ed. Guanabara Koogan, 2008.

SILVA, M. N.; SANTILLI C. V.; PULCINELLI, S. H. Wettability and photodegradation activity of sol-gel dip-coated zinc oxide films. **J Sol-Gel Sci Technol**, v. 63, n. 2, p. 230-234, 2012.

SINGTHONG, J.; CUI, S. W.; NINGSANOND, S.; GOFF, H. D. Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (Cissampelos pareira) pectin. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 391-400, 2004.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, F. L.; CROUCH, S. **Fundamentals of analytical chemistry**. Nelson Education, 2013.

SUCHANEK, W. L. Systematic study of hydrothermal crystallization of zinc oxide (ZnO) nano-sized powders with superior UV attenuation. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 1, p. 100-108, 2009.

TEH, P. F.; PRAMANA, S. S.; KIM, C.; CHEN, C. M.; CHUANG, C. H.; SHARMA, Y.; CABANA, J.; MADHAVI, S. Electrochemical Reactivity with Lithium of Spinel-type $\text{ZnFe}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 2$). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 46, p. 24213-24223, 2013.

THOLKAPPIYAN, R.; VISHISTA, K. NN-methylene bis acrylamide: A novel fuel for combustion synthesis of zinc ferrite nanoparticles and studied by X-Ray photoelectron spectroscopy. **International Journal of ChemTech Research**, v. 6, n. 5, p. 2834-2842, 2014.

VORAGEN, A. G.; COENEN, G. J.; VERHOEF, R. P.; SCHOLS, H. A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Structural Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 263-275, 2009.

WAI, W. W.; ALKARKHI, A. F.; EASA, A. M. Comparing biosorbent ability of modified citrus and durian rind pectin. **Carbohydrate polymers**, v. 79, n. 3, p. 584-589, 2010.

WAN, Q.; LI, Q. H.; CHEN, Y. J.; WANG, T. H.; HE, X. L.; LI, J. P.; LIN, C. L. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 18, p. 3654-3656, 2004.

WANG, J.; LIU, P.; FU, X.; LI, Z.; HAN, W.; WANG, X. Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in nafion membranes. **Langmuir**, v. 25, n. 2, p. 1218-1223, 2008.

WANG, Y.; LIU, F.; YANG, Q.; GAO, Y.; SUN, P.; ZHANG, T.; LU, G. Mesoporous ZnFe_2O_4 prepared through hard template and its acetone sensing properties. **Materials Letters**, v. 183, p. 378-381, 2016.

WANG, Z. L.; SONG, J. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. **Science**, v. 312, n. 5771, p. 242-246, 2006.

WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopowders by Pechini sol-gel method. **Materials Letters**, v. 65, n. 13, p. 2062-2065, 2011.

XIONG, G.; PAL, U.; SERRANO, J. G. Correlations among size, defects, and photoluminescence in ZnO nanoparticles. **Journal of applied physics**, v. 101, n. 2, p. 024317 (1-6), 2007.

XU, Y.; LIANG, Y.; JIANG, L.; WU, H.; ZHAO, H.; XUE, D. Preparation and magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanotubes. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 43-47, 2011.

XUAN, S.; WANG, F.; WANG, Y. X. J.; JIMMY, C. Y.; LEUNG, K. C. F. Facile synthesis of size-controllable monodispersed ferrite nanospheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 24, p. 5086-5094, 2010.

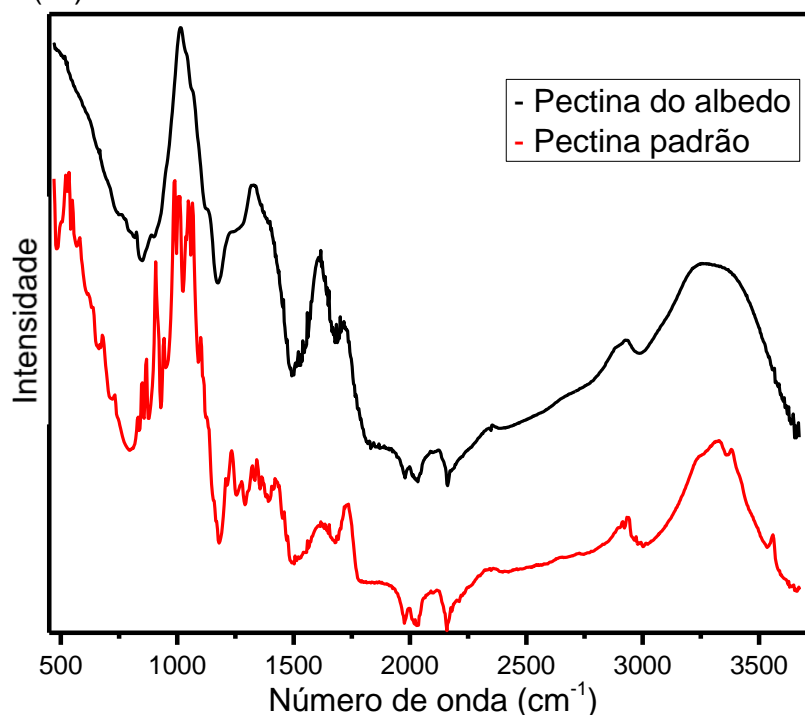
ZHANG, Z. J.; WANG, Z. L.; CHAKOUMAKOS, B. C.; YIN, J. S. Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn– Fe ferrite nanocrystals. **Journal of the American chemical society**, v. 120, n. 8, p. 1800-1804, 1998.

ZHONGDONG, L.; GUOHUA, W.; YUNCHANG, G.; KENNEDY, J. F. Image study of pectin extraction from orange skin assisted by microwave. **Carbohydrate polymers**, v. 64, n. 4, p. 548-552, 2006.

APÊNDICE – Caracterização da pectina

Na figura 1, encontram-se os espectros da pectina do albedo da laranja pêra e da pectina industrial (Padrão), os comprimentos de onda vai de 3650 a cm^{-1} .

Figura 1 - Espectro de infravermelho da pectina do albedo da laranja (---) e da pectina padrão (---).



A Tabela 1 a seguir encontram-se as principais bandas observadas no Infravermelho entre 3750 e 450 cm^{-1} , com os seus respectivos grupos, bem como, os valores encontrados neste trabalho, para a pectina extraída do albedo da laranja e da pectina industrial.

Tabela 1 - Principais bandas do infravermelho da pectina.

| Referências | Número de onda (cm^{-1}) ^{Ref} | Atribuições | Número de Onda (cm^{-1}) ^{NT} | |
|-------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|-------------------|
| SINGTHONG et al. (2004) | 3600 - 2500 | v (O-H) | 3300 ^a | 3330 ^p |
| SINGTHONG et al. (2004) | 3000 - 2800 | v (C-H) | 2930 ^a | 2937 ^p |
| WAI et al. (2010) | 1760 - 1730 | v (C=O) éster | 1730 ^a | 1737 ^p |
| WAI et al. (2010) | 1630 - 1600 | v (COO ⁻) | 1608 ^a | 1619 ^p |
| LIANG et al. (2012) | 1011 - 1014 | v (C-C) | 1014 ^a | 1012 ^p |

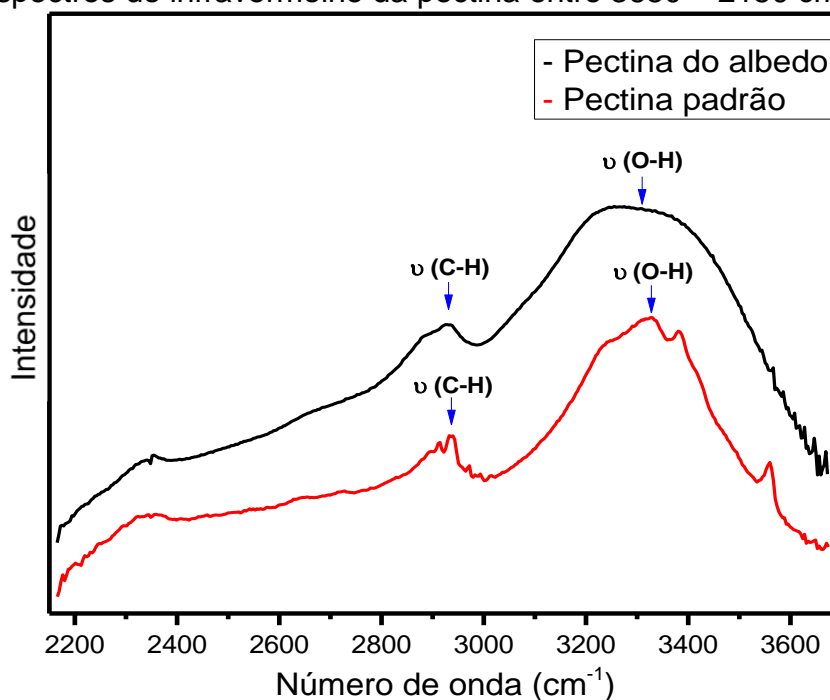
Neste trabalho = NT, Referencia = Ref, Pectina do Albedo ^a e Pectina Padrão ^p

Para facilitar a visualização dessas bandas, dividiu-se o espectro em três regiões distintas, a primeira entre 3650 – 2150 cm^{-1} , Figura 2 a segunda entre 2150 – 1500 cm^{-1} , Figura 3, e a terceira entre 1500 – 450 cm^{-1} , Figura 4.

Em geral, a banda de estiramento O-H, normalmente larga, é observada em torno de 3600 a 2500 cm^{-1} . Nas amostras deste trabalho os picos centrais encontram-se em 3300 cm^{-1} para a pectina de albedo e 3330 cm^{-1} para a pectina padrão, Figura 2. Esse estiramento O-H é proveniente da água existente na amostra e, também, das ligações intermolecular e intramolecular de hidrogênio do polímero de ácido galacturônico, principal componente estrutural da pectina (KAUSER et al., 2015).

Na faixa de 3000 e 2800 cm^{-1} é possível observar os estiramentos da ligação C-H, que na maioria das vezes estão sobrepostos à banda mais larga de estiramento O-H. Estes incluem os grupos CH, CH₂ e CH₃, Figura 2. Para as pectinas do albedo e a padrão, observa-se que os centros dos picos referentes aos estiramentos da ligação C-H, encontra-se em 2930 e 2937 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 2 - Espectros de infravermelho da pectina entre 3650 – 2150 cm^{-1}

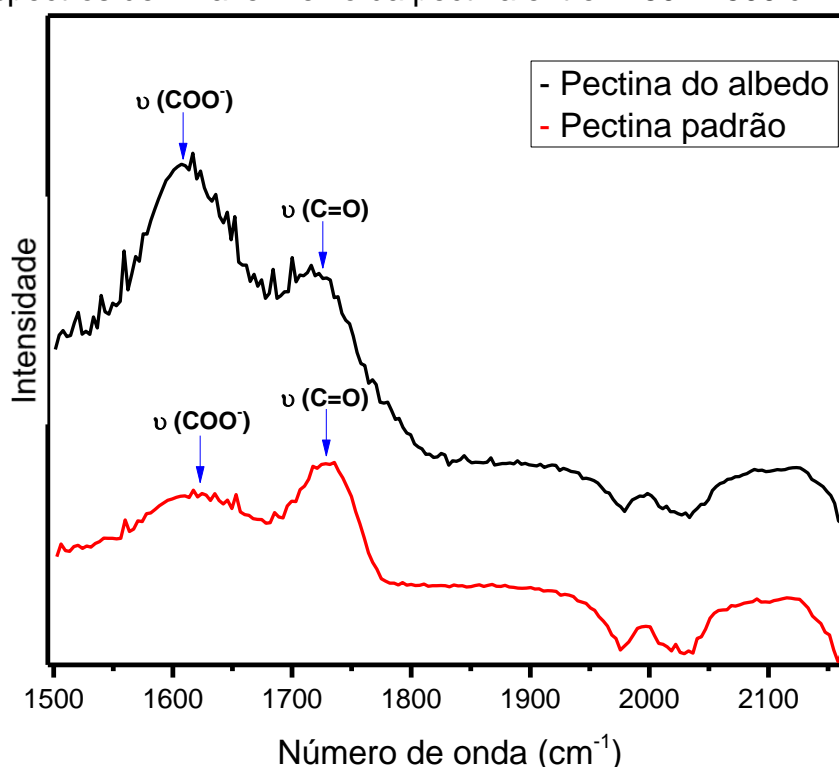


Também existe a possibilidade de visualizarmos no caso das pectinas esterificadas, o estiramento da ligação O - CH₃ entre 2950 e 2750 cm^{-1} devido a ésteres metílicos de ácido galacturônico, porém, devido a uma grande resposta do estiramento da ligação O - H ocorrendo numa região larga (3600 - 2500 cm^{-1}), a atividade de O-CH₃ é mascarada e não é um indicador confiável de metoxilação (GNANASAMBANDAM et al., 2000).

A esterificação ou metoxilação do ácido galacturônico na pectina é muito importante para o trabalho, pois quanto maior for o grau de esterificação da pectina, maior será a capacidade de formação de gel (GOLDBERG et al., 1996).

Entre 2150 - 1500 cm^{-1} têm uma região do espectro em que há picos relacionados ao estiramento do grupo C=O, proveniente da esterificação do ácido galacturônico e do estiramento das ligações dos íons carboxilatos COO^- , para a pectina do albedo da laranja e a pectina padrão, os centros dos picos do éster encontram-se em 1730 e 1737 cm^{-1} respectivamente. Já os picos referentes aos íons carboxilatos em 1608 e 1619 cm^{-1} , Figura 3.

Figura 3 - Espectros de infravermelho da pectina entre 2150 - 1500 cm^{-1}



Em muitos trabalhos utiliza-se a razão entre esses dois picos para determinar o grau de esterificação da pectina pela equação 1. Em que A é a intensidade da absorvância dos picos e R a fração do estiramento C=O do éster (MANRIQUE et al., 2002).

$$R = [A_{\text{C=O}} / (A_{\text{C=O}} + A_{\text{COO}^-})] \quad (1)$$

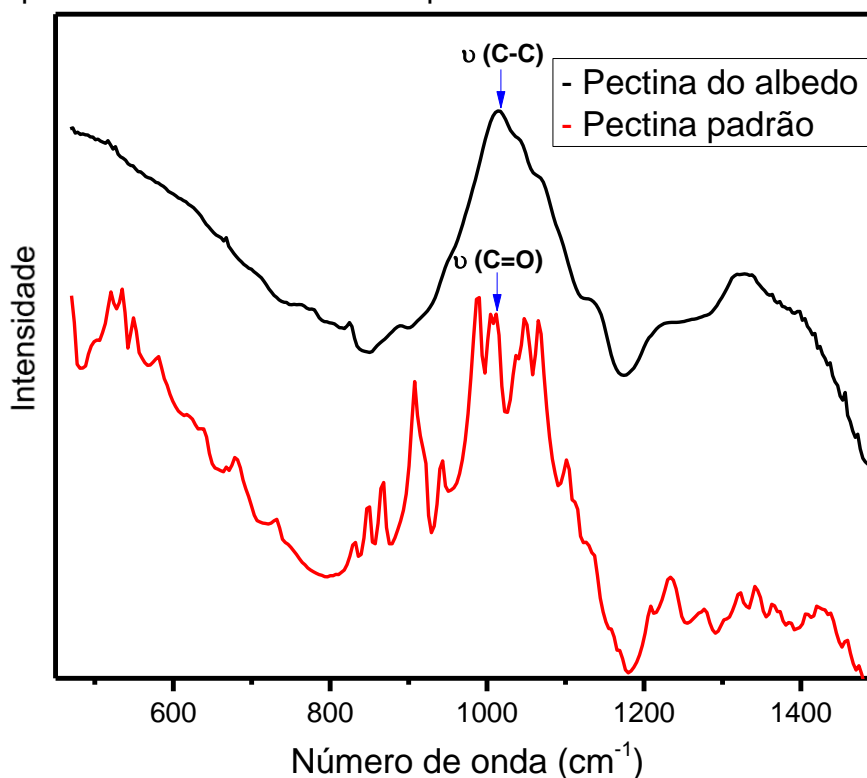
Comparando os picos das duas pectinas, a pectina do albedo da laranja possui o pico referente ao estiramento dos íons carboxilatos COO^- muito mais intenso que o

estiramento C=O do éster, o oposto é observado em relação à pectina padrão. Portanto visualmente verifica-se que a pectina padrão é mais esterificada que a pectina do albedo.

A diferença entre as intensidades dos picos da pectina de albedo em 1730 e 1608 cm^{-1} pode ser menor que o aparente, a deformação da água gera uma banda em 1640 cm^{-1} que, por sua vez, sobrepõe à banda dos íons carboxilatos (BARBOSA, 2007), ocasionando a intensificação do pico em 1608 cm^{-1} . Se fosse garantida a ausência de água em nossas amostras, poderíamos determinar o grau de esterificação pela equação $R = [A_{\text{C=O}} / (A_{\text{C=O}} + A_{\text{COO}^-})]$, devido a esse motivo a nossa análise é qualitativa e não quantitativa para as amostras estudadas.

Entre 1300 e 900 cm^{-1} , encontramos uma região muito complexa, com muitas bandas formadas por acoplamentos e vibrações referentes ao esqueleto carbônico das moléculas (vibrações esqueléticas) (BARBOSA, 2007). Para a amostra de pectina do albedo existe um pico em 1014 cm^{-1} e na pectina padrão em 1012 cm^{-1} , Figura 4, que estão associados às vibrações C-C que compõem a base estrutural das pectinas (LIANG et al, 2012).

Figura 4 - Espectros de infravermelho da pectina entre 1500 – 450 cm^{-1} .



Vale ressaltar, que a nossa pectina extraída do albedo não necessariamente encontra-se pura, junto com a extração pode ocorrer o carreamento de outras macromoléculas, diferenciando assim os espectros de infravermelho da pectina do albedo em relação à pectina padrão.