



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

TAMIRES LACERDA DA SILVA

**SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE FERRITAS POR ROTA
SOLVOTÉRMICA**

SÃO MATEUS – ES

2017

TAMIRES LACERDA DA SILVA

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE FERRITAS POR ROTA SOLVOTÉRMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário do Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, com área de concentração Multidisciplinar em Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Orientador: Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti.

Coorientador: Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio.

SÃO MATEUS – ES

2017

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

S586s Silva, Tamires Lacerda da, 1992-
Síntese de nanocristais de ferritas por rota solvotérmica /
Tamires Lacerda da Silva. – 2017.
81 f. : il.

Orientador: José Rafael Cápua Proveti.
Coorientador: Cleocir José Dalmaschio.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Ferrita. 2. Nanopartículas. 3. Método solvotérmico. I.
Proveti, José Rafael Cápua. II. Dalmaschio, Cleocir José. III.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário
Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

TAMIRES LACERDA DA SILVA

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE FERRITAS POR ROTA SOLVOTÉRMICA

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 na área de concentração Multidisciplinar em Engenharia, Tecnologia e Gestão.

Aprovada em 26 de Abril de 2017.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. José Rafael Cápuá Proveti

Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Cleocir José Dalmaschio

Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador

**Prof. Dr. Cezar Henrique Manzini
Rodrigues**

Instituto Federal do Espírito Santo
Membro Externo

Prof. Dr. Rodrigo Dias Pereira

Universidade Federal do Espírito Santo
Membro Interno

Dedico este trabalho a minha querida mãe, por abdicar de todo o seu tempo, dedicando-se a mim para que eu pudesse elaborar este trabalho e concluir esse grande sonho.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela minha vida, pelas oportunidades e por nunca me desamparar.

A toda minha família, que amo integralmente e, em especial, à minha mãe.

Ao meu primo Rhanna Lacerda Fabem por me incentivar sempre.

Ao Prof. Dr. Cleocir José Dalmachio pelos ensinamentos, amizade, paciência, confiança e por toda dedicação ao longo desses anos.

Ao Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti pela confiança desde o primeiro contato e todo apoio concedido a mim.

Ao Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz pela amizade e orientação durante todos os dias no laboratório, inclusive nos meus momentos de ansiedade e impaciência.

Aos meus amigos, sempre presentes durante todos esses anos, apoiando-me incondicionalmente: Iatahanderson, Diogo Alves, Emanuel Barbosa, Damares, Estênio Borges, Anderson Paneto, Estevão, Luziane e Fernanda Silva.

Ao Jean, técnico de laboratório da Universidade Federal do Espírito Santo, que sempre sanou minhas dúvidas com dedicação.

Ao *International Iberian Nanotechnology Laboratory* (INL) localizado em Braga – Portugal, e ao Laboratório PT da UFES, localizado em Goiabeiras – Vitória.

Aos alunos de Iniciação Científica que contribuíram indiretamente com a execução desta pesquisa: Lucas Martins, Eupídio Scopel, Patrick Conti e Michael Silva.

Ao meu colega de sala e parceiro de laboratório Renato por me apoiar nos momentos mais complicados do curso.

A todo o corpo técnico e administrativo da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

A todos os professores do programa de Pós Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Aos meus professores e colegas de graduação no curso de licenciatura em Química responsáveis por contribuir para a concretização desse sonho.

À CAPES pelo financiamento da bolsa de estudos.

A todos que auxiliaram, participaram e viabilizaram a finalização deste trabalho.

Clama a mim, e responder-te-ei, e anunciar-te-ei coisas grandes e firmes que não sabes.

(Jeremias 33.3)

É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.

(Theodore Roosevelt)

RESUMO

Neste trabalho, são apresentados estudos de quatro ferritas (MFe_2O_4), tendo o solvotérmico como método escolhido para sintetizar as partículas magnéticas (ferritas). Este método vem se destacando por permitir um controle no tamanho das partículas e por não permitir que se formem aglomerados indesejados no material. As amostras utilizadas foram caracterizadas através das seguintes técnicas: Difração de Raios-X (DRX), por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) além de caracterizações elétricas que foram realizadas a partir dos filmes finos dos óxidos (ferritas). Utilizou-se o programa MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) para avaliar as fases cristalinas e tamanho de cristalito das amostras de ferritas. As ferritas apresentaram o tamanho de grão de 126 nm para $CuFe_2O_4$, 179 nm para $CoFe_2O_4$, 132 nm para $ZnFe_2O_4$, e 163 nm para $NiFe_2O_4$. Utilizou-se a Espectroscopia no Infravermelho para avaliar o ligante proveniente do ácido oleico, os resultados indicaram o grupo orgânico ligado nos nanocristais inorgânicos sendo o ligante oleato responsável por estabilizar a solução coloidal controlando o tamanho das nanopartículas. As imagens de MET dão apoio para confirmar o tamanho dos nanocristais determinado por Difração de Raios-X, porém, nas imagens as estruturas não apresentaram uniformidade. As imagens de MEV mostraram as superfícies dos filmes finos classificados como homogêneas sem a evidência de trincas, exceto para a ferrita de zinco. Na caracterização elétrica, todos os filmes finos dos óxidos apresentaram comportamento ôhmico no intervalo de tensão utilizado, sendo que nas medidas de termoresistência, o material apresentou características de semicondutor. Os valores de resistência medidos para os óxidos a uma temperatura em torno de 573 K foram: ferrita de cobalto 919,7 k Ω , ferrita de níquel de 23,7 M Ω , ferrita de cobre 51,7 k Ω e ferrita de zinco 24,8 M Ω . O método solvotérmico mostrou-se eficiente para obter nanocristais de ferritas estável com tamanho de cristalito entre 126 a 179 nm para tempos de síntese de 48 horas.

Palavras-chave: Nanopartícula, Ferritas, Solvotérmico.

ABSTRACT

In this study are presented cases on four ferrites (MFe_2O_4), the solvothermal method was chosen to synthesize the magnetic particles (ferrites) which has been standing out for allowing control over the size of the particles and for not permitting the formation of undesirable agglomerates in the material. The samples were characterized by x-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and electrical characterizations performed with the thin films. The program MAUD (Material Analysis Using Diffraction) was used to evaluate the phases of the material and crystallite size of the ferrite samples. The materials presented grain size of 126 nm for $CuFe_2O_4$, 179 nm for $CoFe_2O_4$, 132 nm for $ZnFe_2O_4$ and 163 nm for $NiFe_2O_4$. Infrared spectroscopy was used to assess the ligand agent from Oleic acid, the results indicated the oleate group bound to the inorganic nanocrystals are responsible for stabilizing the colloidal solution and thus controlling the size of the nanoparticles. The TEM images confirm the size of the nanocrystals determined by x-ray diffractions, however the grains on the images did not present uniformity. The SEM images showed the surfaces of the thin films classified as homogeneous without evidence of cracks except to zinc ferrite. During the electrical characterization, all of the thin films presented Ohmic behavior on the measurements in the used bias and thermoresistance presents semiconductor behavior for the materials. The values of resistance, at temperature, around 573 K, was for the cobalt ferrite 919,7 k Ω , nickel 23,7 M Ω , copper 51,7 K ω and zinc 24,8 M Ω . The solvothermal method showed itself to be efficient in obtaining ferrite nanocrystals with crystallite size between 126 and 179 nm for syntheses of 48 hours.

Keywords: Nanoparticle. Ferrites. Solvothermal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos sítios tetraédricos, octaédricos e representação de uma célula unitária da estrutura espinélio	19
Figura 2 - Diagrama esquemático do processo de nucleação e crescimento representados por 4 estágios	23
Figura 3 - Representação da estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (c.f.c.).....	25
Figura 4 – Representação das estrutura dos complexos de [Fe(acac)3] e [Co(acac)2] elaborada no Marvin Sketch	29
Figura 5 - Fluxograma do procedimento para obtenção do acetilacetonato de cobre	31
Figura 6 - Fluxograma do procedimento para obtenção do acetilacetonato de cobalto	32
Figura 7 - Fluxograma para a produção das ferritas.....	34
Figura 8 - Aparato utilizado nas reações para obtenção de ferritas.....	35
Figura 9 - Difração de um feixe de raios-X em um cristal	37
Figura 10 - Área de trabalho do programa MAUD	38
Figura 11 - Esquema e aparelhos usados para medir resistência pelo método de duas pontas	42
Figura 12 - Produtos das sínteses de acetilacetonatos dos seus respectivos metais	44
Figura 13 - Difratoograma dos acetilacetonatos comerciais e sintetizados no laboratório	45
Figura 14 - Infravermelho dos acetilacetonatos sintetizados	46
Figura 15 - Nanopartículas armazenadas em recipientes de vidro com tolueno (agente dispersante)	47
Figura 16 - Difratoograma das ferritas com 48 horas de reação produzidas no laboratório de caracterização física de materiais sem tratamento térmico	48
Figura 17 – Difratoograma dos filmes finos das ferritas com tratamento térmico de 673,2 K por duas horas.....	50
Figura 18 – Espectros de infravermelho das ferritas sintetizadas no laboratório e sem tratamento térmico.....	51

Figura 19 – Espectroscopia na região de infravermelho das ferritas submetidas ao tratamento térmico com temperatura de 673,2 K por duas horas com comprimento de onda de 425 cm ⁻¹ a 1800 cm ⁻¹	53
Figura 20: Espectroscopia na região de infravermelho das ferritas submetidas ao tratamento térmico com temperatura de 673,2 K por duas horas com comprimento de onda de 425 cm ⁻¹ a 750 cm ⁻¹	54
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de ferrita cobalto...	55
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de ferrita de cobre	56
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de ferrita de níquel	57
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de ferrita de zinco.	57
Figura 25 - Microscopia eletrônica de transmissão: Imagem de campo escuro para a nanopartícula de ferrita de cobre	58
Figura 26 - Microscopia eletrônica de transmissão: Histograma de distribuição para tamanho de nanopartícula de ferrita de cobre	59
Figura 27 - Microscopia eletrônica de transmissão: Imagem de campo escuro para a nanopartícula de ferrita de zinco	60
Figura 28 - Microscopia eletrônica de transmissão: Histograma de distribuição para tamanho de nanopartícula de ferrita de zinco.....	61
Figura 29 - Imagem de campo escuro para a nanopartícula de ferrita de zinco.....	62
Figura 30 - Imagem de campo escuro para a nanopartícula de ferrita de cobre (CuFe ₂ O ₄).....	62
Figura 31 - Microscopia eletrônica de transmissão para a ferrita de cobre: Imagem em alta resolução.....	63
Figura 32 - Microscopia eletrônica de transmissão para a ferrita de cobre: Transformada de Fourier da imagem de alta resolução	64
Figura 33 - Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução em modo varredura para a ferrita de zinco: Imagem de alta resolução	65
Figura 34 - Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução em modo varredura para a ferrita de zinco: Transformada de Fourier da imagem de alta resolução.....	66
Figura 35 - Filmes finos de ferritas depositadas em alumina (Al ₂ O ₃) com tratamento	67

Figura 36 - Curvas de $V \times I$ (R); Voltagem versus corrente para a ferrita de cobalto.	68
Figura 37 - Curvas de $V \times I$ (R); Voltagem versus corrente para a ferrita de níquel...	68
Figura 38 - Curvas de $V \times I$ (R); Voltagem versus corrente para a ferrita de cobre ...	69
Figura 39 - Curvas de $V \times I$ (R); Voltagem versus corrente para a ferrita de zinco (II)	69
Figura 40 - Medidas de resistência (R) com a temperatura estabilizada em torno de 543 K para a ferrita de cobalto	70
Figura 41 - Medidas de resistência (R) com a temperatura estabilizada em torno de 597 K para a ferrita de níquel	71
Figura 42 - Medidas de resistência (R) com a temperatura estabilizada em torno de 603 K para a ferrita de cobre	71
Figura 43 - Medidas de resistência (R) com a temperatura estabilizada em torno de 603 K para a ferrita de zinco	72
Figura 44 - Gráfico da resistência em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobalto	73
Figura 45 - Gráfico da resistência em função da temperatura para a amostra de ferrita de níquel	74
Figura 46 - Gráfico da resistência em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobre	74
Figura 47 - Gráfico da resistência em função da temperatura para a amostra de ferrita de zinco	75

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Distribuição dos íons e momento magnético da ferrita de cobalto.....	26
Quadro 2 - Distribuição dos íons e momento magnético da ferrita de zinco	27
Quadro 3 - Distribuição dos íons e momento magnético da ferrita de cobre.....	28
Quadro 4 - Distribuição dos íons e momento magnético da ferrita de níquel.....	28
Quadro 5 - Rendimento das sínteses dos acetilacetatos.	43
Quadro 6 - Porcentagens das fases cristalinas nas amostras de ferritas	49
Quadro 7 - Tamanho de cristalito, estimado através do MAUD, das ferritas obtidas por síntese solvotérmica utilizando acetilacetato como precursores.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

AO	Ácido oleico
Au	Ouro
Ac ⁻	Íon acetato
Acac ⁻	Íon acetilacetato
CEUNES	Centro Universitário Norte do Espírito Santo
Co	Cobalto
CoFe ₂ O ₄	Ferrita de cobalto
Co ²⁺	Cátion metálico de cobalto bivalente
COD	Banco de dados aberto Cristalografia
Cu	Cobre
Cu ²⁺	Cátion metálico de cobre bivalente
CuFe ₂ O ₄	Ferrita de cobre
DRX	Difração de raios – X
EIVTF	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
Fe	Ferro
Fe ²⁺	Cátion metálico de ferro bivalente
Fe ³⁺	Cátion metálico de ferro trivalente
HRTEM	<i>High-resolution transmission electron microscopy</i> (Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução)
Ni	Níquel
Ni ²⁺	Cátion metálico de níquel bivalente
NiFe ₂ O ₄	Ferrita de níquel
nm	Unidade de medida de comprimento – nanômetro (1x10 ⁻⁹ m)
NPs	Nanopartículas
MEV	Microscopia Eletrônica De Varredura
MAUD	<i>Materials Analysis Using Diffraction</i> (Análise de Material usando Difração)
O ²⁻	Ânion de oxigênio bivalente
Ph	Potencial hidrogeniônico

MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TER	Termoresistometria
M ²⁺	Cátion metálico bivalente
MΩ	Megaohm
MFe ₂ O ₄	Ferrita Metálica
rpm	Rotações por minuto
R	Resistência
kΩ	Quiloohm
mL	Unidade de volume equivalente à milésimo de um litro
Zn	Zinco
ZnFe ₂ O ₄	Ferrita de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1 BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.2 FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	22
2.2.1 Métodos utilizados na preparação de nanopartículas	24
2.2.2 Estrutura cristalina das ferritas e suas propriedades	25
2.2.2.1 Ferrita de Cobalto	26
2.2.2.2 Ferrita de Zinco	27
2.2.2.3 Ferrita de Cobre	27
2.2.2.4 Ferrita de Níquel	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 SÍNTESES DE ACETILACETONATOS	29
3.1.1 Síntese de Acetilacetato de Ferro (III) e Cobre	30
3.1.2 Síntese de Acetilacetato de Cobalto, Zinco e Níquel	31
3.2 SÍNTESE DOS NANOCRISTAIS DE FERRITAS	33
3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADOS	36
3.3.1 Difração de Raios – X (DRX)	36
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (EIVTF)	39
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	40
3.3.5 Termoeletroresistometria (TER)	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43

4.1 ACETILACETONATOS.....	43
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS DE COBALTO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO	47
4.3 TERMORESISTOMETRIA (TER)	67
5. CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia visa alcançar cada vez mais a miniaturização dos materiais, levando em conta que os nanométricos apresentam propriedades diferentes dos materiais em escala macrométrica.

As ferritas compõem uma parte importante dos materiais nanométricos apresentam propriedades com grandes potenciais de aplicações em diversas áreas. Nesse sentido, desde a parte de eletrônicos, dispositivos de comunicação, e até mesmo a área de biomedicina estão recebendo contribuições importantes com as nanopartículas desta classe de materiais (HAZRA; GHOSH, 2014).

As nanopartículas (NP's) de óxidos são materiais estudados por conta da sua baixa toxicidade e biocompatibilidade com aproveitamentos na obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear, reparação de tecidos e desintoxicação de fluídos biológicos (SILVA, 2010).

No entanto, a efetiva utilização dessas partículas em aplicações em que é requerida a propriedade de superparamagnetismo que depende do tamanho das NP's, que deve ficar em torno de 100 nm (LAURENT *et al.*, 2008).

Existe uma demanda de métodos físicos e químicos que visam melhorar os custos e a obtenção de nanopartículas com alta qualidade em termos de morfologia, cristalinidade, controle de tamanho e uniformidade de tamanho; uma vez que as propriedades das partículas aglomeradas são diferentes das partículas dispersas.

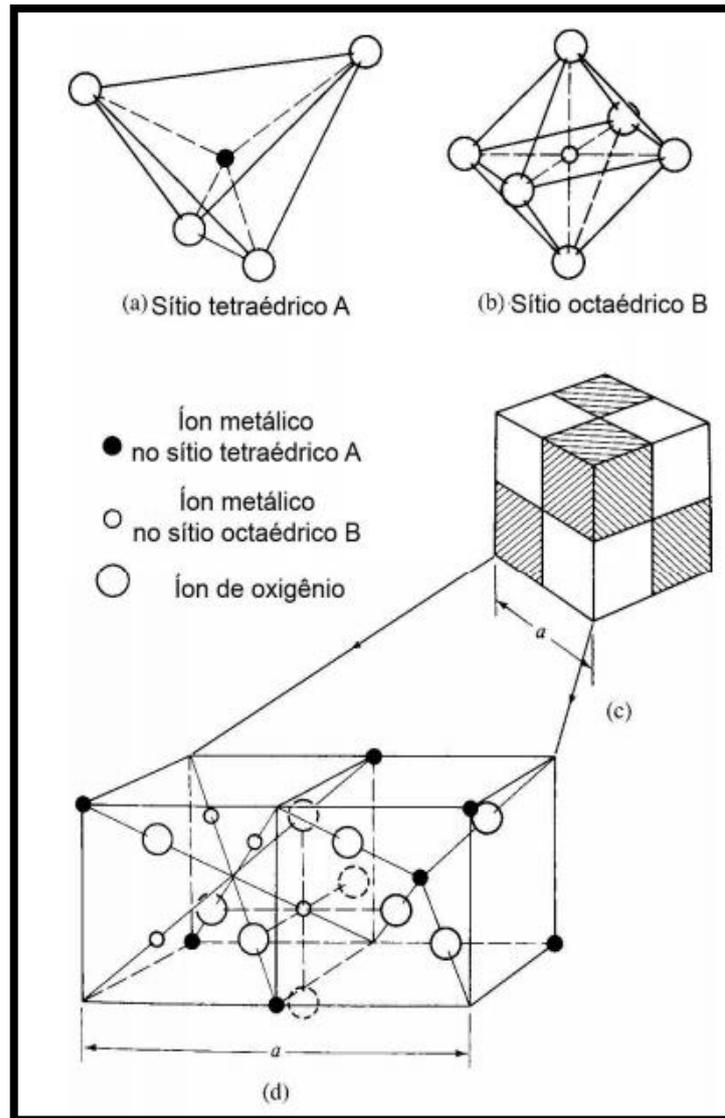
O método solvotérmico vem se destacando por permitir um controle no tamanho das partículas e por não permitir que aglomerados indesejados se desenvolvam. No processo solvotérmico, utiliza-se solventes orgânicos e precursores inorgânicos (MOURÃO *et al.*, 2009)

As ferritas que foram sintetizadas são do tipo espinélio (MFe_2O_4) normal e inversa, o M significa um íon metálico bivalente, e cada tipo de ferrita apresenta propriedades próprias como magnetismo, resistência mecânica, elétrica e propriedades ópticas.

As nanopartículas do tipo espinélio têm aplicações em sistemas de refrigeração magnética (PODDAR *et al.*, 2006), além de aplicações em sensores (ANDRIS; SUTKA; KARLIS; GROSS, 2015).

A estrutura espinélio normal é representada na Figura 1 a seguir, onde é possível verificar que os íons de ferro Fe^{+3} ocupam os sítios octaédricos, e os íons bivalentes de Co/Cu/Zn/Ni ocupam os sítios tetraédricos.

Figura 1 - Representação dos sítios tetraédricos, octaédricos e representação de uma célula unitária da estrutura espinélio



Fonte: Adaptado de CULLITY; GRAHAM, 2009.

A célula unitária contém oito fórmulas mínimas, cada célula possui 32 ânions O^{2-} , 8 cátions bivalentes e 16 cátions trivalentes. Ao todo, são 96 interstícios em uma célula unitária, sendo 64 posições tetraédricas e 32 posições octaédricas. Porém, apenas 8 das 64 posições tetraédricas e 16 das 32 posições octaédricas são

ocupadas por cátions, sendo o restante posições fixas do ânion O^{2-} (MCCLURE, 1957).

As ferritas do tipo espinélio inverso têm metade dos seus íons Fe^{3+} , preenchendo os sítios tetraédricos (A); e a outra metade, juntamente com os íons M^{2+} , ocupam os sítios octaédricos (B) (JACINTHO, G.V.M. 2007). Um bom exemplo dessas ferritas é a ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$).

Este trabalho apresenta como objetivo geral sintetizar os nanocristais de ferritas (MFe_2O_4 M = metal bivalente) por rota solvotérmica, produzidas a partir dos acetilacetatos, que são os precursores da solução com um solvente orgânico. O ácido oleico (solvente orgânico) atua como ligante e estabilizante da solução, visando alta qualidade em termos de morfologia e cristalinidade.

Os objetivos específicos consistem na caracterização estrutural das amostras realizada por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (EIVTF), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Também foram realizadas medidas de resistência elétrica pelo método analítico baseado na técnica de duas pontas sobre filmes finos depositados em substratos de alumina.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, o campo da nanotecnologia tem surgido com inúmeras inovações atribuídas às nanopartículas que apresentam propriedades ópticas, elétricas e magnéticas distintas dos materiais micrométricos. As primeiras pesquisas a respeito de ferritas espinélio foram publicadas por Hilpert em 1909, o grupo de pesquisa no qual Hilpert fazia parte foi o mesmo que patenteou a ideia de núcleo de ferrita. Kato e Takei, em 1932, prepararam ímãs baseados em $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CoFe}_2\text{O}_4$, que foram comercializados como “ímã OP” (HAZRA; GHOSH, 2014).

Desde 1947, a ferrita Ni-Zn é objeto de pesquisa, quando o pesquisador americano Snoek e colaboradores constataram suas propriedades em aplicações como núcleo de bobinas e transformadores (SUGIMOTO, 1999). Em 1950, partículas de ferritas foram aplicadas em dispositivos de micro-ondas; e, em virtude disso, cientistas e engenheiros ficaram interessados em explorar as propriedades das ferritas magnéticas e expandir suas aplicações. Como consequências desses avanços na área de pesquisa, desde então, muitas conquistas foram alcançadas como as aplicações em dispositivos magnéticos (HAZRA; GHOSH, 2014).

No ano de 1954, foram desenvolvidos dispositivos de memória magnética utilizando ferritas Mg-Mg feitas por Allbers-Schoenberg (HAZRA; GHOSH, 2014). As ferritas têm ampla potencialidade em aplicações eletroeletrônicas e em diferentes áreas da ciência e da tecnologia.

Em 1999, Gopal Reddy e colaboradores publicaram um estudo sobre as ferritas, que empregava a ferrita de níquel e a mesma é sintetizada por coprecipitação de oxalato de ferro-níquel. Os pesquisadores concluíram que essa ferrita apresentava boa sensibilidade ao gás cloro (GOPAL REDDY, *et al.*, 1999).

Em 2003, Satyanarayana, ao lado de outros pesquisadores, analisou a ferrita de níquel sintetizada pelo método hidrotérmico, chegando a conclusão de que quando dopada com paládio, ela apresentava uma melhora significativa na sensibilidade ao gás GLP (SATYANARAYANA, 2003)

Chu, Xiangfeng e alguns pesquisadores, no ano de 2006, sintetizaram a ferrita de zinco pelo método de coprecipitação, sintetizando a ferrita de zinco,

aplicando o material em sensor para gases. Após o tratamento térmico em um intervalo de temperatura de 500 a 800°C, o grupo chegou à conclusão de que a temperatura tem uma grande influência na sensibilidade da ferritas aos tipos de gases. A amostra sintetizada a 800°C mostrou-se sensível aos gases monóxido de carbono, acetileno, GLP e etanol em 375°C (CHU, XIANGFENG. *et al.*, 2006).

No ano seguinte, Rezlescu estudou, em conjunto com outros pesquisadores, algumas ferritas com aplicações em sensores de gás. Sua análise comprovou que para gases do tipo GLP a ferrita de cobre tinha elevada performance (REZLESCU, N. *et al.*, 2007).

Foi em 2010 que Hongjin, ao produzir ferrita de zinco chegou à conclusão de que a mesma possuía alta estabilidade fotocatalítica e que era altamente indicada para produção de H₂. Hou, ao lado de outros pesquisadores, empregou a ferrita de zinco inserida em nanotubos de óxido de titânio (TiO₂) e expôs que o adensamento fortificava a resposta do material sob a luz ultravioleta, desenvolvendo um catalisador que funciona na presença de luz visível (HOU *et al.*, 2011). Brito e colaboradores processaram e caracterizaram ferritas de Ni-Co para aplicações em sensores magnetoelástico, obtendo sucesso em seus resultados (BRITO *et al.*, 2015).

Segundo este levantamento temporal, nos últimos anos, a nanotecnologia cresceu aceleradamente, com destaque para as ferritas que se tornaram uma fonte de pesquisa interessante. As pesquisas são focalizadas em dispositivos magnéticos e sensores de gás.

2.2 FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

Quando em uma solução, um elemento químico chega a uma concentração crítica e com condições favoráveis de temperatura, pH ou variação de atividade iônica acarretando em uma boa interação, inicia-se a formação dos monômeros também chamados de “cluster” (aglomerados atômicos). O crescimento pode acontecer por gasto de reagente ou associação de cluster; o controle, na morfologia e do crescimento, pode ser efetuado com a presença de estabilizante que agirá na superfície das nanopartículas (DALMASCHIO, 2012).

No estágio inicial de cristalização, ocorre a nucleação, em seguida acontece o crescimento dos núcleos. Para evitar nanopartículas polidispersas, é necessário

interromper o surgimento de novos núcleos depois que a etapa de crescimento se inicia (LAMER, K.V.; DINEGAR, H.R., 1950).

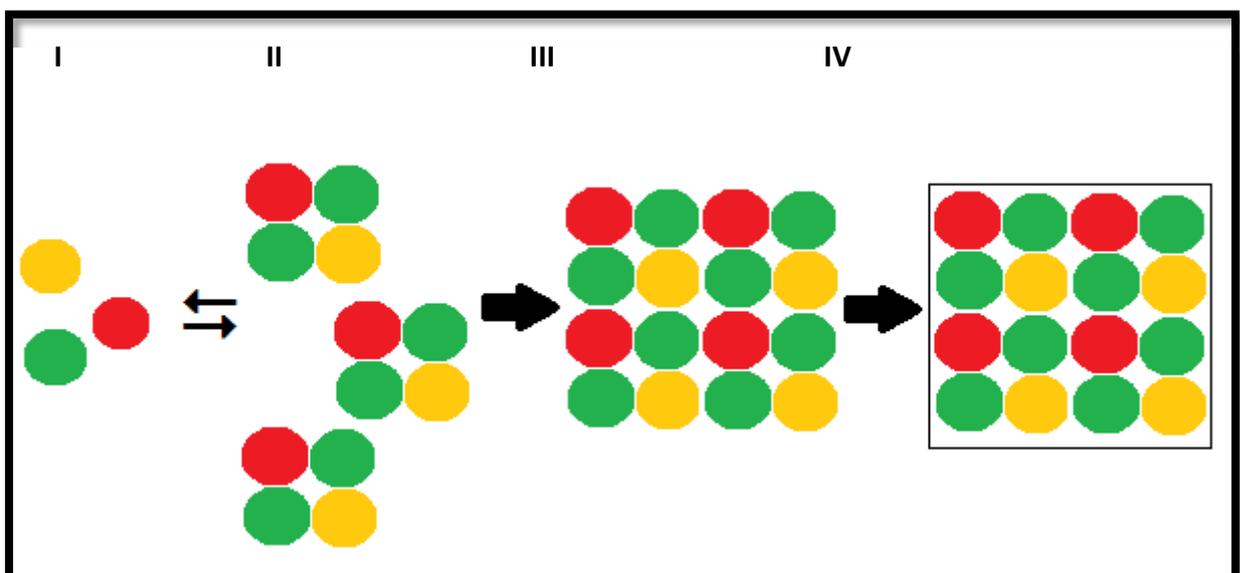
Depois de concluído o processo de formação das nanopartículas, começa o processo de Maturação de Ostwald, método no qual pequenas partículas vão se dissolver para fornecer monômeros que se depositarão sobre partículas maiores.

Valendo-se de várias hipóteses Effenberger(2012) descreveu esse processo de maturação da seguinte forma:

Promove a dissolução de partículas pequenas, com alta energia livre de superfície e, portanto, mais instáveis e suscetíveis ao ataque do ácido oleico, fornecendo monômeros para o crescimento das partículas maiores presentes na solução (EFFENBERGER, 2012, p.87).

Na Figura 2, todo esse processo de formação de monômeros, nucleação e crescimento são representados em 4 estágios: Estágio I (Reagentes); estágio II (Formação de monômeros ou “cluster”); Estágio III (Crescimento pelo consumo de reagentes monômeros ou agregação de núcleo) e Estágio IV (Tamanho e forma controlados pelo estabilizante); conforme é possível visualizar:

Figura 2 - Diagrama esquemático do processo de nucleação e crescimento representados por 4 estágios



Fonte: Elaboração própria.

O método solvotérmico tem se destacado na produção de nanopartículas em comparação com outros métodos, por proporcionar uma excelente estabilização

fazendo uso de um ligante orgânico que agirá na superfície do material modificando a química de superfície.

2.2.1 Métodos utilizados na preparação de nanopartículas

Os métodos para obtenção de nanopartículas (NPs) são divididos em duas grandes classes que diferem quanto ao processo utilizado para formar a NP:

- *Top-down* (físicos)
- *Bottom-up* (químicos)

Nos métodos que utilizam processos físicos, o material macroscópico vai diminuindo suas dimensões laterais até obter dimensões nanométricas, enquanto que os métodos químicos montam átomos/moléculas por meio de reações químicas até formar os nanomateriais (ATKINS, P. W. *et al.*, 2008).

Os pesquisadores buscam com os métodos, o controle de tamanho, uniformidade, reprodutibilidade, alta cristalinidade, controle de morfologia e boa dispersão sobre substratos. O método solvotérmico faz parte da classe “*bottom-up*” ou métodos químicos e depende diretamente do funcionamento do reator para que não ocorra a oxidação demasiada das substâncias empregadas no processo. Assim como, não volatilizar o solvente que será submetido a altas temperaturas com um precursor metálico para decomposição térmica. No procedimento, uma variedade de precursores metálicos pode ser aplicada, tais como: nitratos e cloretos metálicos (FAN, 2001). Sabe-se que a presença de um reagente redutor facilita a decomposição térmica de metal a temperaturas mais baixas (XU, ZHICHUAN *et al.*, 2009).

Os pesquisadores Bronstein, Huang e Retrum (2007) defenderam a ideia de que o ácido oleico ordene com o ferro (III) desenvolvendo o oleato de ferro (III). Esta estratégia não é necessária no caso da ferrita, já que não acontece redução de um íon do precursor para obter os íons de M^{2+} , indispensáveis para aquisição do óxido metálico ($M^{2+}Fe_2O_4$), o próprio precursor tem um metal de transição bivalente.

As decomposições são feitas com acetilacetonatos de metais de transição, carbonilas metálicas e acetatos (WOO *et al.*, 2004), sendo todos capazes de se decompor para formar os óxidos em escala nanométrica (KOTOULAS *et al.*, 2011).

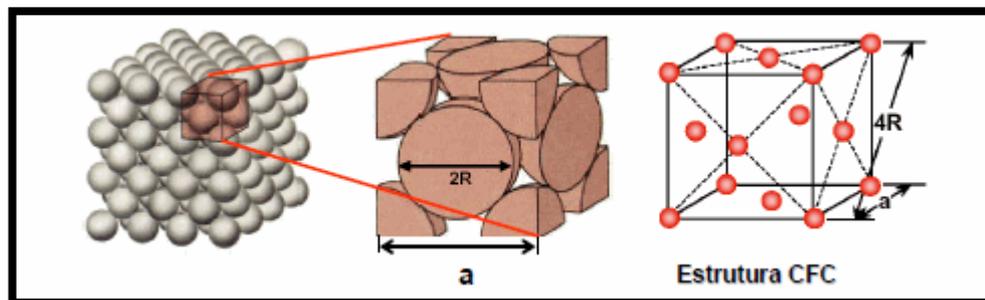
A decomposição térmica permite a síntese de uma variedade de nanopartículas, tais como: magnetita, ferritas de cobalto e níquel (PENG *et al.*, 2008 e HYEON, 2003).

2.2.2 Estrutura cristalina das ferritas e suas propriedades

As ferritas são materiais do grupo das cerâmicas, as mesmas do tipo espinélio são compostas por metais e oxigênio com estrutura semelhante ao espinélio natural $[MgAl_2O_4]$, e apresentam estrutura cúbica de face centrada (CULLITY, GRAHAM, 2009).

Na Figura 3 é representada uma estrutura cúbica de face centrada:

Figura 3 - Representação da estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (c.f.c.)



Fonte: Adaptado de CALLISTER JÚNIOR, 2006.

As propriedades elétricas e magnéticas almejavéis nos materiais dependem da morfologia, da uniformidade do tamanho das nanopartículas e do nível de aglomeração do produto final. Essas propriedades resultam do estado de oxidação e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na rede cristalina (ZHIYUAN *et al.*, 2000).

As ferritas podem apresentar algum grau de inversão (δ) devido à alta eletronegatividade do oxigênio, que causa ligações iônicas fortes com os cátions, e o grau de inversão determina se a ferrita é espinélio normal ou inverso: quando $\delta = 1$, a estrutura é chamada de espinélio inverso; quando $\delta = 0$ a estrutura é chamada de espinélio normal (CULLITY, GRAHAM, 2009). Já a ferrita de zinco apresenta $\delta = 0$ e não têm magnetização permanente, enquanto que as ferritas de cobre, cobalto e níquel apresentam $\delta = 1$ e apresentam magnetização permanente. As ferritas possuem *spins* ferrimagnéticos ao longo da direção $[100]$ (CHIKAZUMI, 1994).

Cada sítio mostra um momento magnético, sendo o sítio tetraédrico ferromagnético (os dipolos magnéticos alinham-se na direção e no sentido do campo, susceptibilidade magnética grande e positiva), e o sítio octaédrico antiferromagnético (os dipolos magnéticos alinham-se na direção e no sentido do campo, susceptibilidade magnética reduzida e positiva). O momento magnético resultante da estrutura é diferente de zero em temperaturas inferiores à temperatura crítica (BUSCHOW, 2004).

2.2.2.1 Ferrita de Cobalto

As ferritas de cobalto apresentam propriedades magnéticas, tais como: magnetorresistência e magneto-óptica (TIROSH *et al.*, 2006). Além disso, demonstram uma considerável estabilidade química e dureza mecânica (LEE *et al.*, 1998).

A CoFe_2O_4 é um material magnético que tem alta coercividade, magnetização de saturação e alta performance eletromagnética (CALERO-DDELIC; RINALDI, 2007). A ferrita de cobalto é um material com *spins* alinhados antiparalelamente com intensidades diferentes, ferrimagnéticos.

No Quadro 1 são apresentadas informações que se referem ao momento magnético da ferrita de cobalto.

Quadro 1 - Distribuição dos íons e momento magnético da ferrita de cobalto

Formula	Tipo	Sítio Tetraédrico	Sítio Octaédrico
CoFe_2O_4	Inverso	Fe^{3+} 5↑	$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 3↓, 5↓

Fonte: Adaptado de CULLITY (1972) e REJANDRA (2001).

Comparando as nanopartículas de ferritas de cobalto com outras nanopartículas como de zinco, cobre e níquel; nota-se que a primeira apresenta propriedades magnéticas, luminescentes e mecânica superiores (VARMA *et al.*, 2008). A magnetização de saturação da CoFe_2O_4 chega ao limite máximo para a temperatura de 0 K e abranda gradativamente com a ampliação da temperatura.

2.2.2.2 Ferrita de Zinco

A ferrita de zinco apresenta uma alta permeabilidade, fazendo delas partículas úteis para a produção de indutores e transformadores (MANSOUR, 2005). Como o íon de zinco (Zn^{2+}) não tem momento magnético, o íon de ferro (Fe^{3+}) fica sendo o responsável pelo momento magnético resultante; contudo, devido ao acoplamento antiferromagnético dos íons de ferro a ferrita de zinco não apresenta magnetização permanente (CULLITY, GRAHAM, 2009). Os íons de zinco tem grande atração pelos sítios tetraédricos formando uma estrutura espinélio normal.

No Quadro 2 seguem informações que se referem ao momento magnético da $ZnFe_2O_4$:

Quadro 2 - Distribuição dos íons e momento magnético da ferrita de zinco

Formula	Tipo	Sítio Tetraédrico	Sítio Octaédrico
$ZnFe_2O_4$	Normal	Zn^{2+} 0	Fe^{3+}, Fe^{3+} 5↓ 5↑

Fonte: Adaptado de CULLITY (1972) e YOKOYAMA (1996).

2.2.2.3 Ferrita de Cobre

A ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$) é um material com baixa coercividade magnética e com inúmeras aplicações, como por exemplo, em transformadores de potência e transformadores para distribuição de energia (SILVA, *et al.*, 2016).

A transformação da estrutura espinélio cúbico para tetragonal é evidente em concentrações de cobre: $x(cu) = 0,30$ (MARIA, K.H. *et al.*, 2013). A célula unitária do espinélio passa por um aumento em uma das arestas devido à inserção de certa quantidade de cobre, a modificação da estrutura acontece porque o cobre (Cu^{2+}) ocupa os interstícios tetraédricos ou octaédricos, e o ferro (Fe^{3+}) se localiza nos interstícios tetraédricos (SILVA, *et al.*, 2016).

No Quadro 3 apresenta informações a respeito do momento magnético da ferrita de cobre.

Quadro 3 - Distribuição dos íons e momento magnético da ferrita de cobre

Formula	Tipo	Sítio Tetraédrico	Sítio Octaédrico
CuFe_2O_4	Inverso	Fe^{3+} 5↑	$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 1↓, 5↓

Fonte: Adaptado de CULLITY (1972) e GAMES (2004).

2.2.2.4 Ferrita de Níquel

A ferrita de níquel tem chamado bastante atenção dos pesquisadores por apresentar importantes propriedades, tais como: alta resistividade elétrica, dureza mecânicas e estabilidade química comparada as outras ferritas estudadas neste trabalho. As propriedades da ferrita são influenciadas diretamente pelo tamanho do cristal/cristalito (MUNIZ *et al.*, 2012). As ferritas de níquel fazem parte dos materiais ferrimagnéticos com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso (RANE *et al.*, 1999). O momento magnético é acarretado de movimentos antiparalelos entre íons Fe^{3+} na arranjo tetraédrico e íons de Ni^{2+} na arranjo octaédrico (SANTOS, 2014).

No Quadro 4 exhibe informações que se referem ao momento magnético da ferrita de níquel.

Quadro 4 - Distribuição dos íons e momento magnético da ferrita de níquel

Formula	Tipo	Sítio Tetraédrico	Sítio Octaédrico
NiFe_2O_4	Inverso	Fe^{3+} 5↑	$\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 2↓, 5↓

Fonte: Adaptado de CULLITY (1972) e YOKOYAMA (1996).

Segundo Santos (2014), existem aplicações desse material em equipamentos elétricos, tais como: antenas e transformadores.

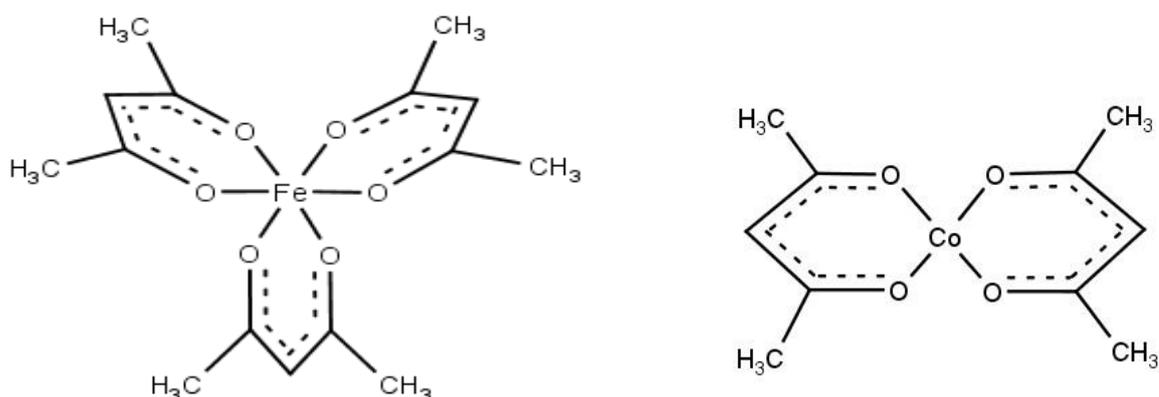
3. MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas foram sintetizadas utilizando como precursores dos metais complexos de acetilacetato, mais ácido oleico como solvente pelo método solvotérmico. Os precursores dos metais foram obtidos a partir do produto das sínteses de acetilacetato de cinco metais diferentes (Zn, Co, Cu, Ni, Fe) sintetizados no laboratório.

3.1 SÍNTESES DE ACETILACETONATOS

O acetilacetato (acac^-) é um ligante bidentado com dois sítios possíveis de coordenação, e se liga ao metal em ambos os seus oxigênios. Cada ligante fixa-se ao metal pelo oxigênio. O acac^- apresenta uma carga de (-1), um exemplo com três ligantes é o acetilacetato de ferro, que forma um composto de coordenação $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$, já um exemplo com 2 ligantes é o acetilacetato de cobalto, que forma um composto de coordenação $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ como representado na Figura 4 a seguir:

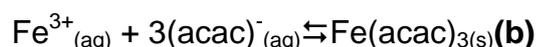
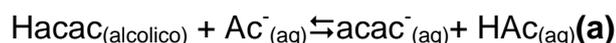
Figura 4 – Representação das estrutura dos complexos de $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ e $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ elaborada no Marvin Sketch



Fonte: Elaboração própria.

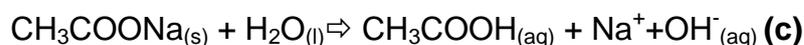
3.1.1 Síntese de Acetilacetato de Ferro (III) e Cobre

A reação entre o cloreto de ferro, acetilacetona (Hacac) e acetato de sódio permite obter o acetilacetato de ferro. O composto formado é pouco solúvel em água e é representado pela seguinte reação (a) e (b):



Na síntese de acetilacetato de ferro, inicialmente, prepara-se uma solução de 0,0037 mol de cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), P.A. (Vetec; 97%) em 5 mL de água destilada. Em seguida, prepara-se outra solução alcoólica de 0,0182 mL de acetilacetona P.A. (Vetec; puríssima) com 5 mL de metanol P.A. (Vetec; 99,8%). Adiciona-se uma solução à outra, gota a gota, em um período de 15 minutos com agitação contínua.

Logo em seguida, prepara-se uma solução de 0,0081 mol de acetato de sódio trihidratado (Vetec ACS; 99,0%) em 3 mL de água destilada. Adiciona-se a solução resultante da etapa anterior na primeira mistura no período de 5 minutos. Na presença de uma base, a acetilacetona perde um próton para formar um anión (acac^{-}); essa base, no experimento, é o acetato de sódio, que é formado por um ácido fraco e uma base forte caracterizando-se como um sal alcalino. Representado pela reação (c).



Em seguida, forma-se um precipitado vermelho, aquecendo a mistura até cerca de 353,2 K em banho-maria durante 15 minutos, mantendo agitação constante e monitorando a temperatura com termômetro. Depois de completado 15 minutos, a solução é arrefecida e coloca-se a solução final em um banho degelo para cristalização do $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Filtra-se o produto e lava-se com água destilada gelada, secando em vácuo durante 15 minutos e depois, para completar a secagem, coloca-se na estufa a 333,2 K.

O mesmo procedimento foi empregado na síntese de acetilacetonato de cobre, porém, com uma proporção diferente. Na síntese de cobre, utiliza-se 0,0115 mol de cloreto de cobre (CuCl_2 , Vetec; 97,0%) e 0,0396 mol de acetato de sódio tri-hidratado (Vetec ACS; 99,0%), na solução alcoólica empregou-se 0,0228 mL de acetilacetona P.A. (Vetec; puríssima) com 9,75 mL de metanol P.A. (Vetec; 99,8%). O produto da reação apresenta cor azul, representado pelas reações químicas (a) (apresentada anteriormente) e (d) (apresentada a seguir) e pela Figura 5, que traz todo procedimento experimental:

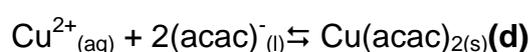
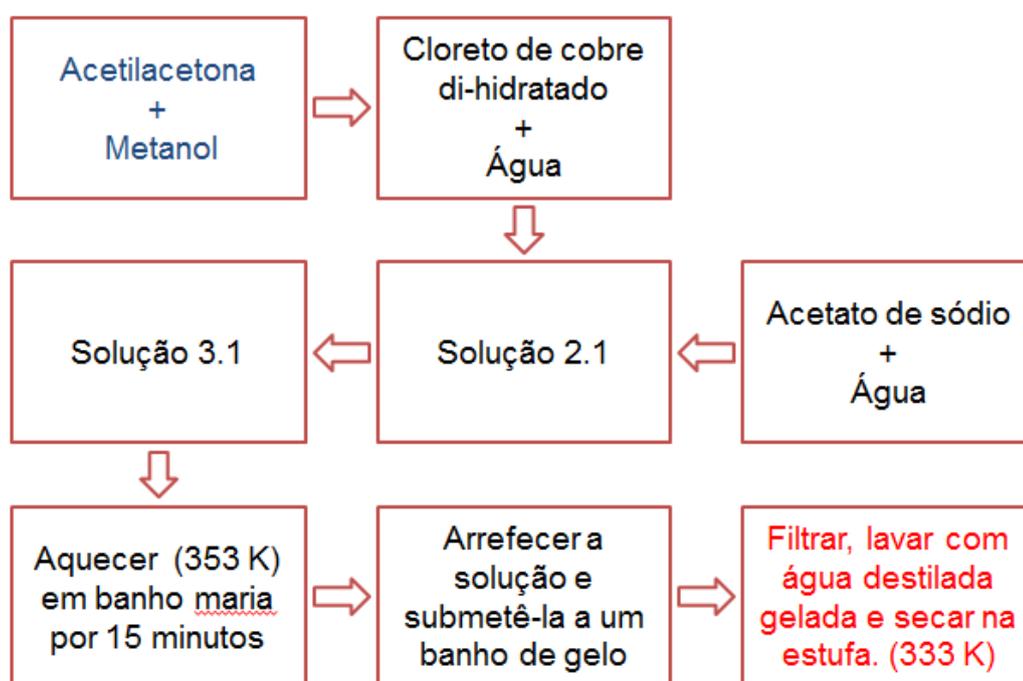


Figura 5 - Fluxograma do procedimento para obtenção do acetilacetonato de cobre



Fonte: Elaboração própria.

Todos os produtos foram secos por, pelo menos, uma hora na estufa a 333,2 K.

3.1.2 Síntese de Acetilacetonato de Cobalto, Zinco e Níquel

A síntese de acetilacetonato de cobalto é representada pelas reações químicas (a) (apresentada anteriormente), (e) e pela Figura 6, ambas apresentadas a seguir:

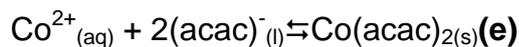
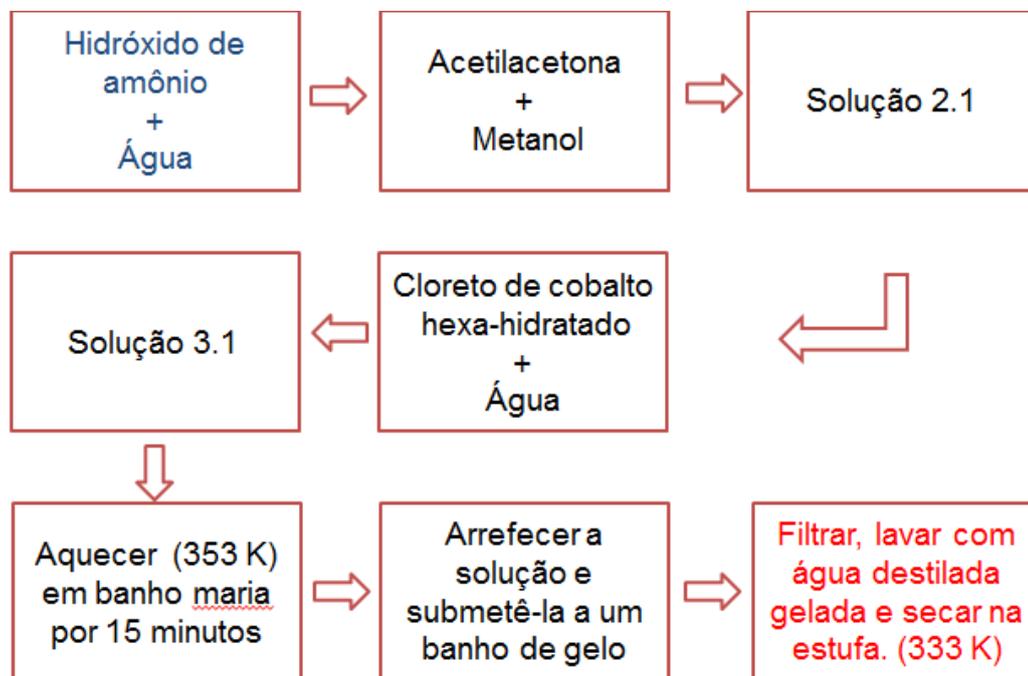


Figura 6 - Fluxograma do procedimento para obtenção do acetilacetonato de cobalto



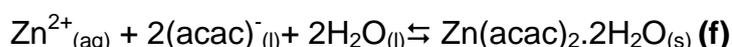
Fonte: Elaboração própria.

Inicialmente, prepara-se uma solução alcoólica de 0,0233 mol de acetilacetona P.A. (Vetec; puríssima) com 7,02 mL de metanol P.A. (Vetec; 99,8%). Em seguida, ordena-se uma outra solução de 10 mL de água destilada mais 0,0233 mol de hidróxido de amônio (Dinâmica; P.A.). O hidróxido de amônio é uma base fraca e solúvel, cuja função é elevar o potencial hidrogeniônico. Posteriormente, adiciona-se uma solução na outra gota a gota, em um período de 15 minutos com agitação contínua. Logo depois, prepara-se uma solução de $7,75 \cdot 10^{-3}$ mol de cloreto de cobalto (CoCl_2 , Vetec; 98,0%) em 12 mL de água destilada. Adiciona-se a solução resultante da etapa anterior na solução de cloreto de cobalto durante o período de 15 minutos.

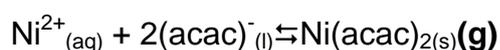
Forma-se um precipitado marrom e, logo em seguida, aquece-se a mistura até cerca de 353,2 K em banho-maria durante 10 minutos, mantendo agitação constante e monitorando a temperatura com termômetro. Depois de concluído 10 minutos, a solução é arrefecida e coloca-se a solução final em um banho de gelo.

Filtra-se o produto e lava-se com água destilada gelada, secando a vácuo durante 15 minutos e depois, para completar a secagem, coloca-se na estufa a 333,2 K.

O mesmo procedimento foi empregado na síntese de zinco e níquel; porém, com uma proporção diferente. O produto da reação do acetilacetato de zinco apresentou cor branca, a quantidade utilizada foi $7,61 \cdot 10^{-3}$ mol de cloreto de zinco dihidratado ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Vetec; 98,0%), 0,0228 mol de acetilacetona P.A. (Vetec; puríssima) mais 7,02 de metanol, e cerca de 0,0228 mol de hidróxido de amônio (Dinâmica; P.A.) em solução aquosa, a reação é representada pela letra (a) (conforme apresentada anteriormente) e (f), indicada a seguir:



Na síntese de níquel, foi utilizado $7,76 \cdot 10^{-3}$ mol de cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Vetec; 97,0%) e 0,0232 mol de acetilacetona P.A. (Vetec; puríssima) mais 7,02 de metanol e a proporção de 0,0233 mol de hidróxido de amônio (Dinâmica; P.A.) em solução aquosa, o produto apresentou cor característica verde, e é representado pela reação (a) (citada anteriormente) e (g), apresentada a seguir.



3.2 SÍNTESE DOS NANOCRISTAIS DE FERRITAS

Todas as nanopartículas foram obtidas a partir dos acetilacetatos com solvente orgânico (ácido oleico), permanecendo durante o período de 48 horas no reator a uma temperatura de 573,2 K. Em cada síntese, os compostos foram pesados, utilizando uma balança analítica com proporção molar de 0,1 mol de acetilacetato de um metal e 0,2 mol de acetilacetato de ferro III com mais 40 mL de ácido oleico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$; Vetec, grau técnico - 90%), suportados na cápsula interna de vidro do reator de aço inox.

Os componentes foram submetidos a uma agitação a partir de uma barra magnética adicionada dentro da cápsula de vidro e posicionada em cima de uma

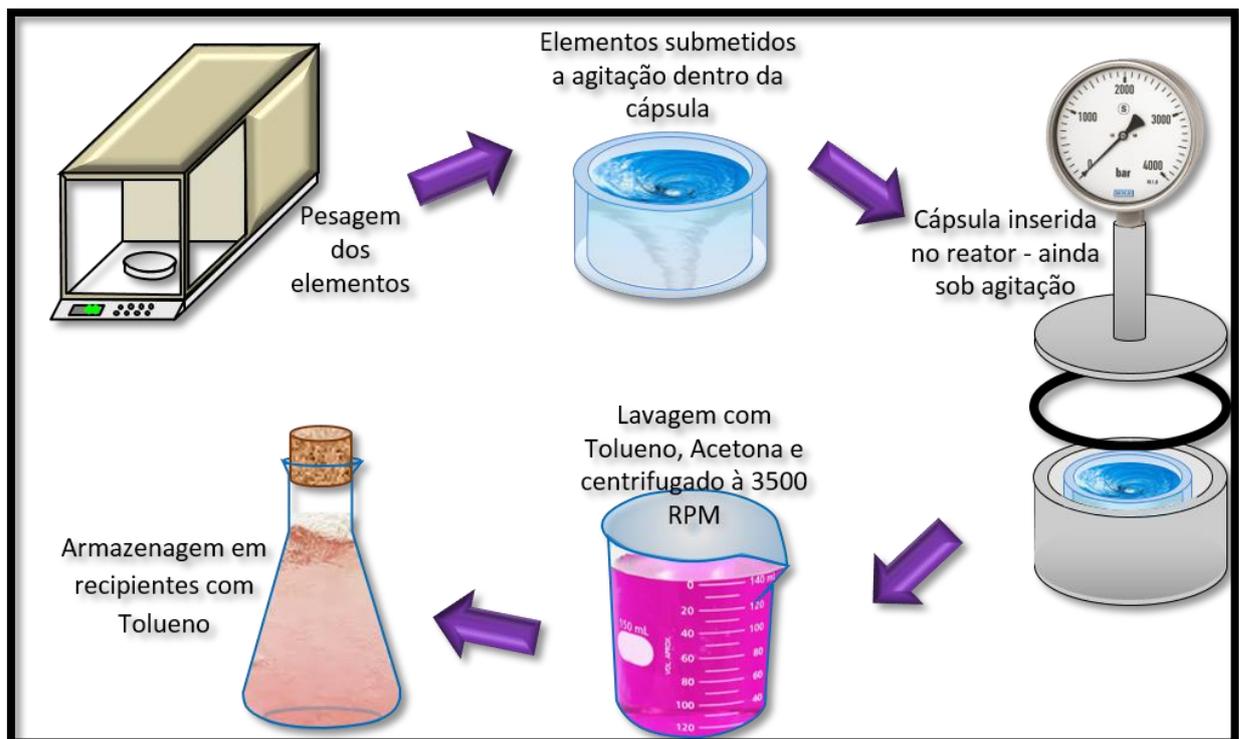
placa de agitação para homogeneização prévia da solução. Logo em seguida, a cápsula foi colocada dentro do reator e o mesmo foi vedado e fechado com parafusos.

Após este processo, o reator foi conectado a um controlador de temperatura para monitoramento dos parâmetros de temperatura e tempo de reação. Durante o tempo de reação, as soluções foram mantidas sob agitação contínua por todo o período de 48 horas por intermédio de uma placa e barra de agitação magnética, como mencionado anteriormente.

Os produtos da reação foram separados por meio de centrifugação a 3500 rpm durante 20 minutos e lavados com tolueno (C_7H_8 ; Vetec, grau técnico – 99,5%, agente dispersante) e acetona (C_3H_3O ; Vetec, grau técnico – 99%, agente floculante).

A Figura 7, apresenta-se um fluxograma para a síntese das ferritas. Obteve-se ferritas de quatro metais diferentes: Cobalto ($CoFe_2O_4$), Níquel ($NiFe_2O_4$), Cobre ($CuFe_2O_4$) e Zinco ($ZnFe_2O_4$). Para todas as ferritas produzidas foram empregados o mesmo procedimento e solvente.

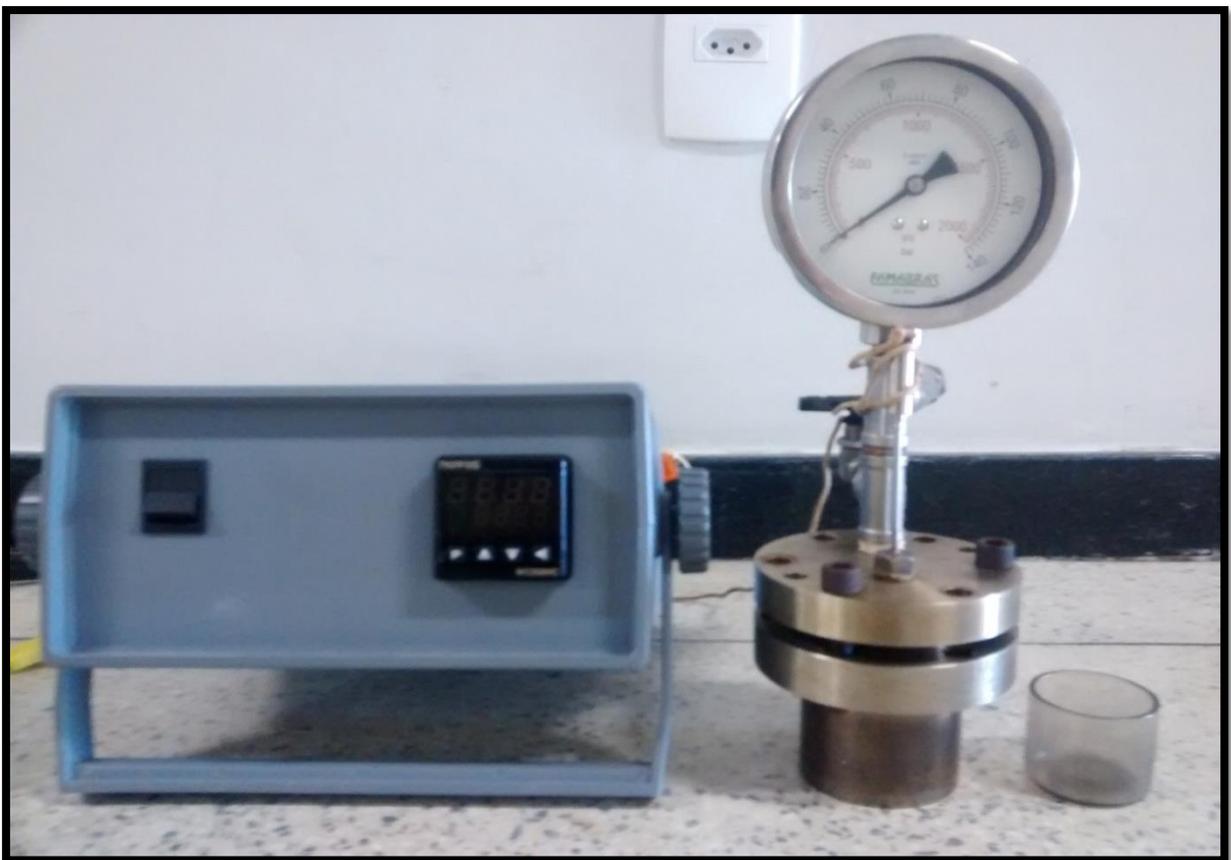
Figura 7 - Fluxograma para a produção das ferritas



Fonte: Elaboração própria.

Na figura 8 apresenta-se o controlador de temperatura; ao lado da imagem, o reator (do tipo autoclave) seguido da cápsula utilizada, a cápsula interna é de vidro, evitando assim, qualquer tipo de interação da solução com o recipiente e, como o reator está programado para atingir uma temperatura de 573,2 K, a cápsula não corre risco de se deformar por conta disso. Na Figura 8 apresenta-se o artefato utilizado nas sínteses para obtenção das ferritas:

Figura 8 - Aparato utilizado nas reações para obtenção de ferritas



Fonte: Elaboração própria.

Em seguida, os filmes finos dos óxidos foram preparados e submetidos ao tratamento térmico com o intuito de medir a resistência elétrica, sendo estes depositados por imersão (mergulho) em alumina. A alumina (Al_2O_3) é um substrato que se caracteriza por ser um isolante elétrico resistente a altas temperaturas; possuindo alta dureza, boa estabilidade térmica e com excelentes propriedades dielétricas.

Antes da deposição, os substratos foram lavados pelo método padrão RCA, que garante uma limpeza eficaz, removendo gorduras e impurezas presentes. Os filmes foram submetidos, durante o período de duas horas, a um tratamento térmico em uma mufla a uma temperatura de 673,2K.

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADOS

Os métodos de caracterizações utilizados são todos aqueles que contribuíram para verificar/comprovar alguma função na amostra.

3.3.1 Difração de Raios – X (DRX)

A Difractometria de Raios-X é uma das técnicas mais importantes para a caracterização microestrutural de materiais cristalinos, permitindo verificar os produtos formados a partir de cada síntese. O segmento ordenado dos cristalitos gera o surgimento de pontos máximos de intensidades padronizadas nos difratogramas como “picos de difração de Bragg” (CALLISTER JR, 2006).

A princípio, quando os Raios-X atingem uma amostra, são espalhados elasticamente e os fótons de Raios-X mudam sua trajetória sem perder sua energia. Quando os átomos responsáveis pelo espalhamento estiverem organizados de forma simétrica, pode-se observar os efeitos da difração dos raios-X. Assim, para determinada amostra analisada, a difração corresponderá a picos num determinado ângulo de espalhamento em 2θ graus (CALLISTER JR, 2006).

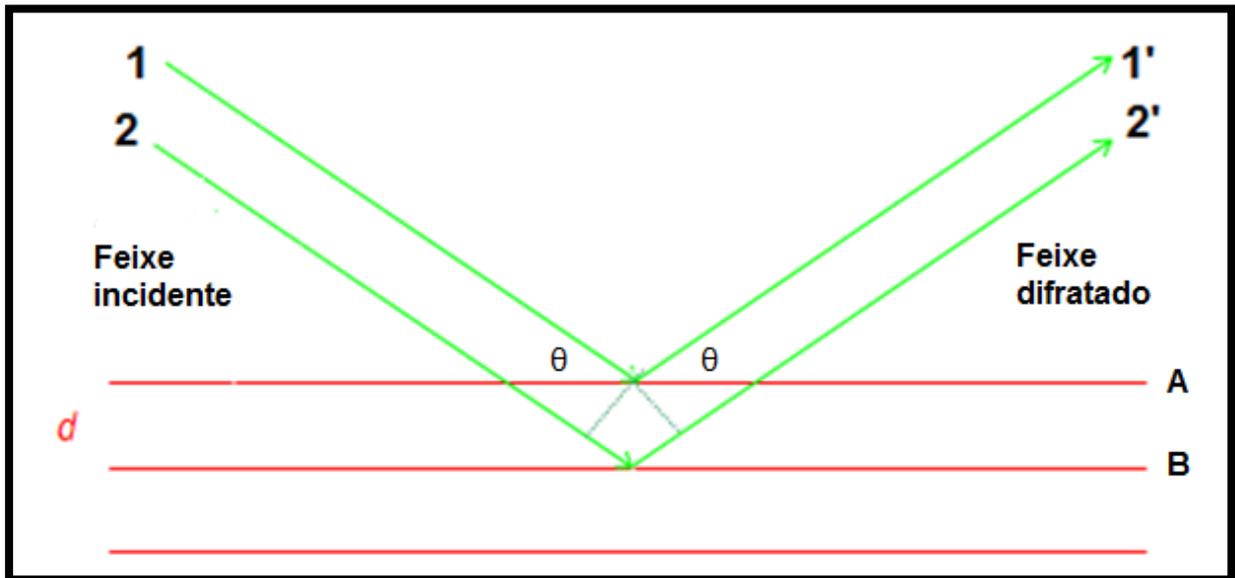
A técnica é adotada para análises qualitativas e quantitativas de amostras cristalinas. Um feixe de Raios-X sobrevém sobre planos cristalinos, cuja separação interplanar é d_{hkl} , o ângulo de incidência é θ e os feixes difratados por dois planos subsequentes proporcionarão o fenômeno da difração (SILVA, 2010).

Se a diferença entre comprimentos de onda for um número inteiro, haverá sobreposição construtiva e um feixe de Raios-X será observado. Caso não seja um número inteiro, haverá sobreposição destrutiva e não serão observados picos de difração com intensidades máximas (CALLISTER JR, 2006).

Na Figura 9 a seguir, observa-se um esquema da difração de Raios-X, em que as linhas A e B representam a organização atômica, as linhas 1 e 2 são os

feixes incidentes na amostra; por fim, as linhas 1' e 2' são os feixes difratados pela amostra:

Figura 9 - Difração de um feixe de raios-X em um cristal



Fonte: Adaptado de CALLISTER (2006).

Quando um feixe de Raios-X toca um cristal com um ângulo θ , uma porção do feixe é espalhada pelos átomos externos, e o restante transpõe para a segunda camada de átomos, no qual uma parte da radiação é espalhada novamente. Com o acontecimento acumulativo deste espalhamento temos o efeito de difração (SHOOG, HOLLER, *et. al.*, 2002). Esse fenômeno é representado pela Lei de Bragg, como mostrado na equação 1, a seguir. Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-X, θ é o ângulo entre o feixe de Raios-X e o plano cristalino e d é a distância interplanar:

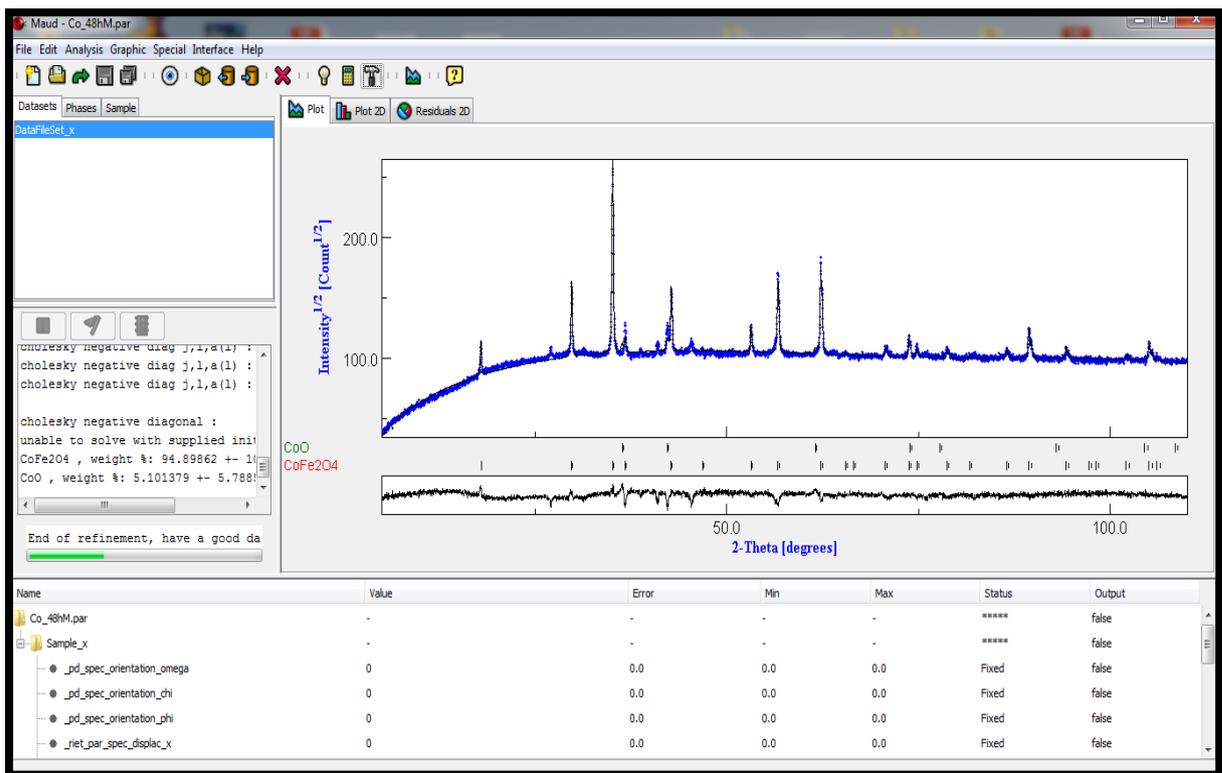
$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Theta \quad (\text{Eq.1})$$

Neste trabalho, foi utilizado um difratômetro de Raios-X da marca Rigaku modelo miniflex 600, com radiação $\text{CuK} - \alpha$, cujo comprimento de onda de maior intensidade (λ) é 1,5418 Å. As medidas foram feitas com tensão de 40kV e

corrente de 15 mA. Os dados experimentais foram tratados utilizando o *software* MAUD: *Materials Analysis Using Diffraction* (SCARDI, 1994). O programa MAUD compara os dados experimentais com arquivos de bases de dados cristalográficas (CIF) das fases presentes, obtidos do site COD, (*Crystallography Open Database*) que simula um difratograma resultante (MERKYS, 2016). A partir dos ajustes, é possível determinar o tamanho do cristalito e a porcentagem das fases presentes na amostra.

Na Figura 10, está representada a área de trabalho do programa MAUD, o experimental é visualizado na cor azul, já sob o difratograma apresenta-se uma cor preta referente a curva do ajustado. Ainda, na Figura 10, observa-se o residual do comparativo entre o difratograma experimental e o simulado a partir do arquivo CIF que está sinalizado na cor preta.

Figura 10 - Área de trabalho do programa MAUD



Fonte: Elaboração própria.

3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (EIVTF)

A Espectroscopia está dividida em espectroscopia de emissão e de absorção, um espectro é obtido por análise espectroscopia de uma fonte de luz. O fenômeno é motivado por perturbação dos átomos, através de meios elétricos; a absorção de energia provoca a excitação de elétrons do estado normal a um estado de maior energia, por um período curto e, logo depois, voltam ao estado menos excitado, e a energia absorvida é devolvida em forma de luz.

Skoog (2002) definiu a técnica da seguinte forma:

Os espectros infravermelho de absorção, emissão, e reflexão de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro. (SKOOG *et al.*, 2002, p. 343).

Os resultados dependem das ligações químicas presentes nas substâncias e de como as mesmas vão se comportar. A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier é uma técnica que analisa os dados, modificando-se a frequência de luz infravermelha e, assim, gera-se um espectro. O espectro é uma função senoidal da intensidade em função do tempo (SKOOG, HOLLER, *et al.*, 2002). É de maior interesse usar espectros de intensidade em função da frequência.

A Transformada de Fourier tem a finalidade de converter a função senoidal de intensidade em função do tempo, em função de intensidade e em função da frequência, gerando um espectro igual ao obtido por um espectrômetro dispersivo (SILVA, 2010).

Os espectros de infravermelho obtidos nesta dissertação foram realizados no Laboratório de Caracterização Física de Materiais da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Campus São Mateus. Os espectros das amostras foram obtidos pelo método de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, utilizando um aparelho da marca *Agilent Technologies*, modelo Cary 630, operando no modo refletância total atenuada na faixa de número de onda de 3000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

Os espectros de EIVTF foram realizados com a finalidade de pesquisar a superfície dos óxidos obtidos, aceito que, sendo sintetizados em solvente orgânico, precisariam apresentar estruturas orgânicas adsorvidas e/ou ligadas à sua superfície após a síntese.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permite caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos; além disso, é uma técnica muito importante na área de nanotecnologia. O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento poderoso que permite observar a área da superfície de um substrato dentro de uma escala de 1 cm^2 a $1 \text{ }\mu\text{m}^2$. Isto corresponde a um aumento de 10 a 100.000 vezes (GOLDSTEIN, *et al*, 2012). É possível caracterizar essa tecnologia como sendo a tecnologia patriarcal de toda a nanociência. Somente após sua propagação, essa área passou a evoluir e ter grandes destaques (DALMASCHIO, 2012).

O filamento de tungstênio, quando aquecido, gera um feixe de elétrons e os mesmos são direcionados sobre a amostra pelas lentes condensadoras; sendo assim, é possível ter um mapeamento superficial das amostras. O MEV pode ser separado em duas partes, a saber: a coluna e a câmera de amostras. As imagens mostraram as superfícies dos filmes finos dos óxidos (ferritas). Uma das grandes vantagens do MEV é a facilidade de preparação das amostras.

O modelo utilizado é o Shimadzu, modelo SSX-550, equipado com filamento de tungstênio, alocado no Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo, Campus Goiabeiras, na cidade de Vitória.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As caracterizações da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas para análise do tamanho, da distribuição de tamanho, da morfologia e da homogeneidade das NPs sintetizadas e na detecção na formação de partículas de segunda fase. Uma das vantagens do microscópio eletrônico de transmissão é as informações que o aparelho fornece, como exemplo, a observação dos planos cristalinos presentes nas amostras (em microscópios de alta resolução –

highresolution transmission electron microscopy – HRTEM) e, sobretudo, distinguir características peculiares da concepção das nanopartículas que possam esclarecer o processo de formação das mesmas (ZHOU; THOMAS; *et al.*, 2001).

A imagem é esboçada e redirecionada para uma placa fotográfica com a finalidade de registro, e também pode ser registrada/salva por um sistema computadorizado de imagens. Com as imagens do MET, escolhe-se uma região com 100 ou mais partículas, e as mesmas são medidas para gerar um histograma. Logo em seguida, obtém-se o diâmetro médio das partículas.

As caracterizações foram realizadas com um equipamento FEI Titan Cubed Themis (*doublecorrected*), voltagem de aceleração de 200KV, alocado no *International Iberian Nanotechnology Laboratory* – INL, em Braga – Portugal.

3.3.5 Termoeletroresistometria (TER)

Termoeletroresistometria (TER), é um procedimento utilizado na busca de compostos que tenham sensibilidade a alguns tipos de gases. Este sistema é fundamentado na medida da resistência elétrica de uma amostra em função da sua temperatura.

Vários são os métodos disponíveis para se medir resistividade em sólidos, o procedimento utilizado neste trabalho foi o de duas pontas, cuja vantagem apresentada está na simplicidade de sua utilização.

Sugere-se selecionar esse método quando os portadores de carga do material estiverem em grandes quantidades, apresentando uma maior densidade. Assim, a medida não é afetada com as variações de temperatura; caso contrário, as medidas de condutividade em função do tempo ficam duvidosas (GIROTTI; SANTOS, 2002).

Ao compreender as dimensões do material, é possível aferir sua resistividade, medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que passa pela amostra com a ação de um campo elétrico aplicado.

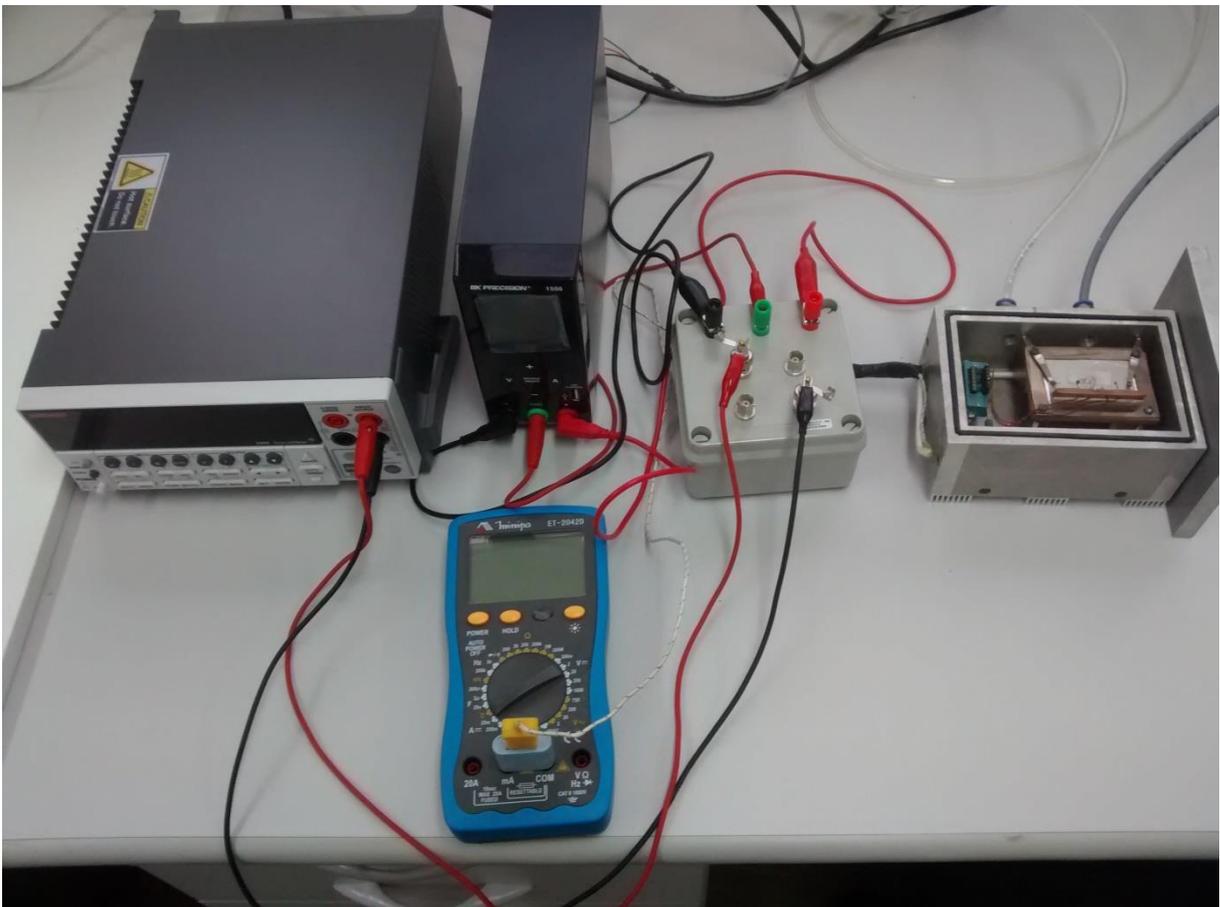
É possível definir a resistência no material, aplicando-se uma diferença de potencial elétrico V (ou tensão elétrica) e medindo a corrente elétrica A , que desliza entre os dois pontos. Definindo assim, a resistência de um material entre dois pontos

com diferenças de potenciais elétricos aplicados (GIROTTI; SANTOS, 2002). Estes dados são representados pela seguinte equação:

$$R = \frac{V}{A} \text{ (Eq.2)}$$

Se a expressão da lei de Ohm (equação 2) for constatada, o material se caracteriza como um condutor ôhmico. As medições foram baseadas na variação da condutância elétrica em função da temperatura do substrato. Com isso, os equipamentos utilizados no circuito elétrico para medir a resistência foram uma câmara de medidas com controle de temperatura, um multímetro tipo *source-meter* e um computador conectado com o multímetro para aquisição dos dados; conforme ilustra a Figura 11.

Figura 11 - Montagem experimental utilizada para medidas de resistência pelo método de duas pontas.



Fonte: Elaboração própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais obtidos na síntese solvotérmica de ferritas foram caracterizados estruturalmente por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV), além de medidas elétricas com a medição da resistência dos filmes finos preparados a partir dos óxidos.

4.1 ACETILACETONATOS

Os acetilacetatos foram sintetizados e cristalizaram com rendimento de até 97%. O quadro número 5 traz todos os rendimentos dos produtos:

Quadro 5 - Rendimento das sínteses dos acetilacetatos.

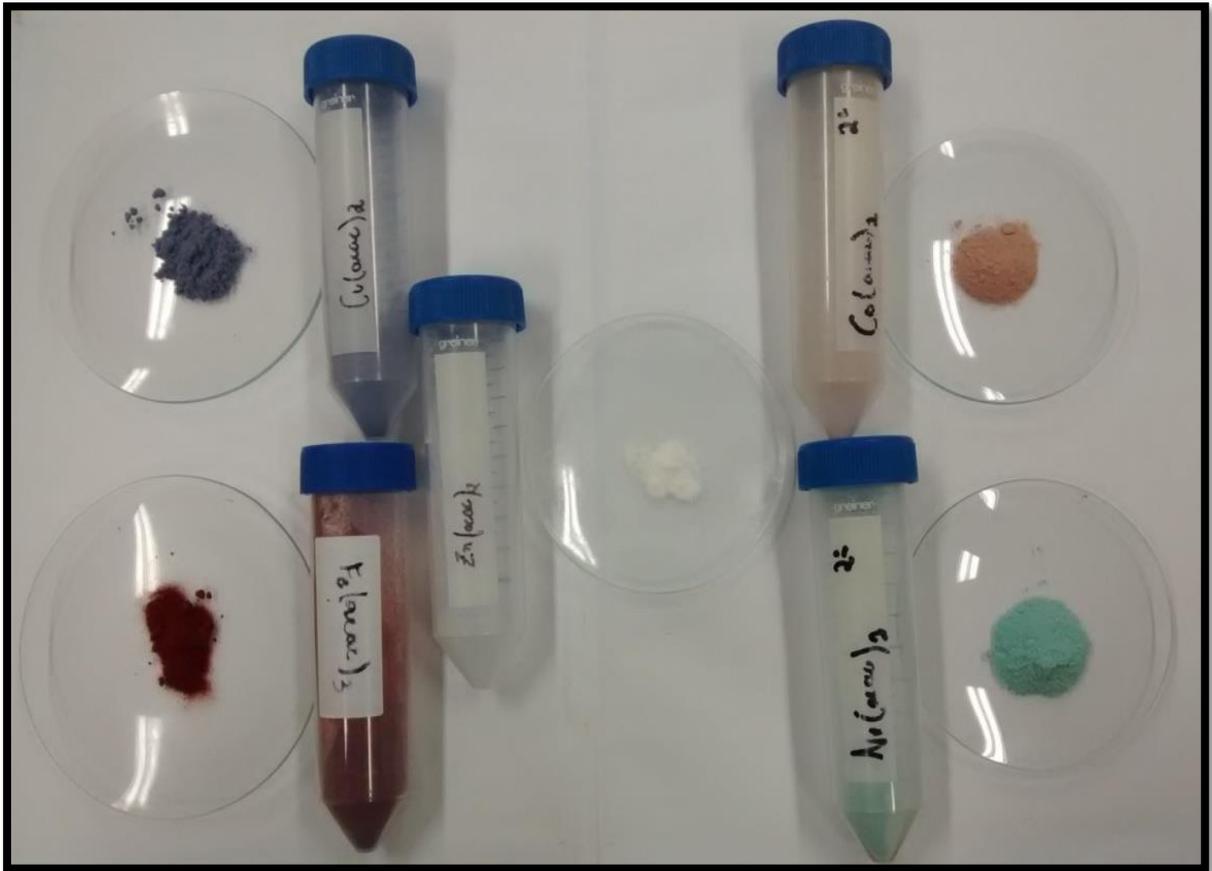
ACETILACETONATO	RENDIMENTO (%)
Fe(acac) ₃	87,4
Co(acac) ₂	85,0
Cu(acac) ₂	97,0
Ni(acac) ₂	95,3
Zn(acac) ₂	42,0

Fonte: Elaboração própria.

O acetilacetato de zinco apresentou o rendimento de 42 %, por conta da molécula de água que está presente no produto final e aumenta a solubilidade do produto em água sendo que no final do procedimento o mesmo é lavado com água destilada gelada.

Na Figura 12, está representado cada produto obtido de cada síntese e suas respectivas cores:

Figura 12 - Produtos das sínteses de acetilacetonatos dos seus respectivos metais



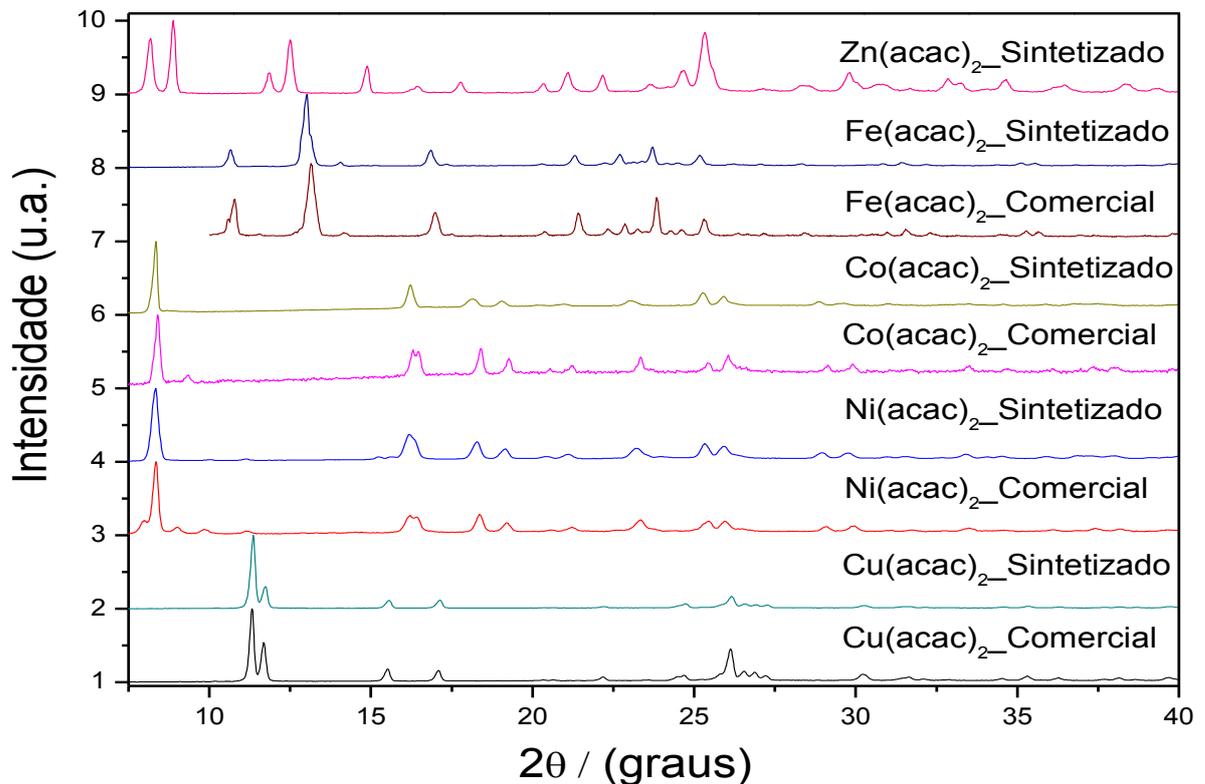
Fonte: Elaboração própria.

O acetilacetonato de ferro III e dos outros metais utilizados na pesquisa foram, inicialmente, caracterizados por DRX e os resultados apresentados na Figura 13, indicam os picos característicos de cada um dos compostos. Os picos das amostras comerciais, quando comparados com amostras sintetizadas no laboratório, apresentam picos nas mesmas posições, indicando que os produtos obtidos possuem características similares a produtos comerciais.

Ressalta-se que a amostra de ferrita de zinco não foi comparada com uma amostra padrão; porém, seus picos estão coerentes com os picos do acetilacetonato de zinco analisados no programa MAUD com arquivos CIF do banco de dados COD.

Os resultados apresentam picos nas posições similares aos produtos comerciais padrões, indicando que o produto desejado foi alcançado e pode ser usado na preparação das ferritas.

Figura 13 - Difratoograma dos acetilacetonatos comerciais e sintetizados no laboratório



Fonte: Elaboração própria.

A decomposição térmica dos acetilacetonatos formam as nanopartículas de ferrita cristalinas. O método solvotérmico decompõe o acetilacetonato de ferro(III) mais o acetilacetonato de um metal bivalente em solvente orgânico para a formação das ferritas.

a) INFRAVERMELHO DOS ACETILACETONATOS

As amostras foram analisadas por EIVTF e os resultados apresentam-se na Figura 14. Nos espectros, os picos com número de onda entre 400 e 450 cm^{-1} referem-se à coordenação dos cátions de Cobre/Níquel/Cobalto/Zinco e Ferro com grupos cetonas. A presença da carga negativa das estruturas de ressonância nos oxigênios dos grupos cetonas fortalece a interação com o metal, e pela presença da carga deslocalizada entre os oxigênios fica evidente o modo vibracional no espectro de infravermelho (SOHN; LEE, 1997).

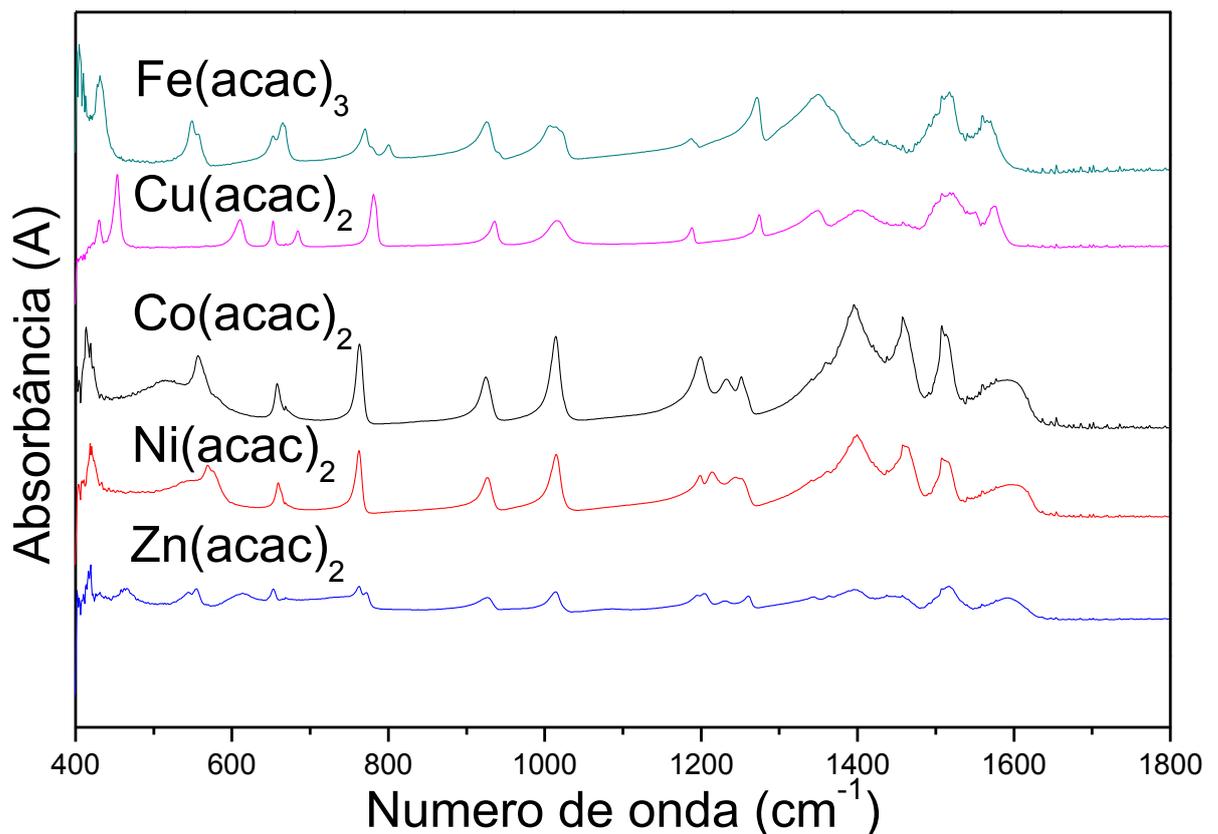
O deslocamento da frequência de estiramento do $\text{C}=\text{O}$ devido à adsorção que ocorreu por meio de oxigênio carbonílico, em vez de outros locais da moléculas

apareceram na região de $1640\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, mostrando que existem interações do metal com o acac^- . Os demais modos vibracionais podem ser atribuídos ao grupo CH_2 e CH_3 vibração de deformação característicos do íon acetilacetato.

A principal característica no espectro dos complexos metálicos é o deslocamento do estiramento $\text{C}=\text{O}$ da acetilacetona em 1700 cm^{-1} para frequências menores em torno de 1500 cm^{-1} , devido ao efeito da complexação ao metal (SOHN; LEE, 1997).

Na pesquisa realizada neste trabalho, é possível perceber que os espectros aparecem com nitidez a formação do complexo, tendo em vista as diferentes regiões de absorção observadas nos espectros. Os precursores acetilacetatos formam complexos com qualquer metal e todos tendem a degradar em altas temperaturas formando os respectivos óxidos.

Figura 14 – Espectros de infravermelho dos acetilacetatos sintetizados



Fonte: Elaboração própria.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS DE COBALTO, COBRE, NÍQUEL E ZINCO

As ferritas obtidas pelo método de síntese solvotérmico foram armazenadas em recipientes de vidro com tolueno que é um agente dispersante. Na Figura 15 está representados os recipientes de vidros nos quais as nanopartículas foram armazenadas.

Figura 15 - Nanopartículas armazenadas em recipientes de vidro com tolueno (agente dispersante)



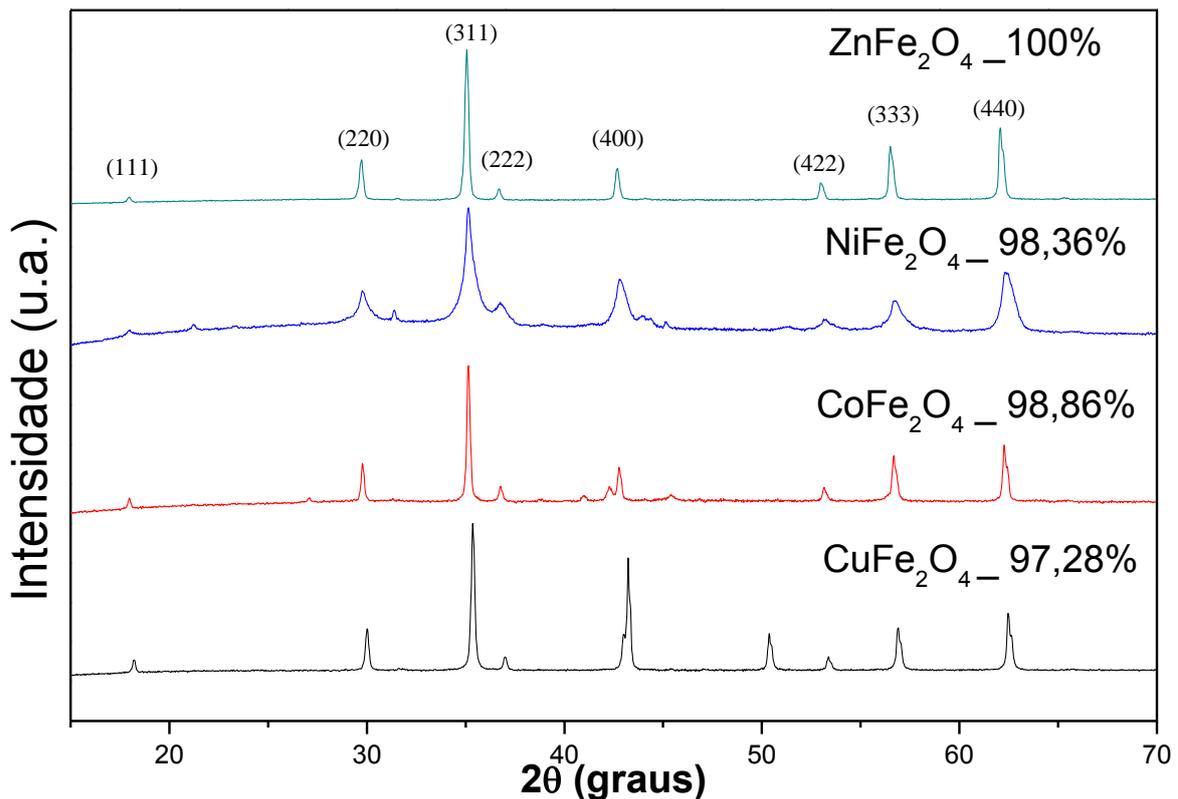
Fonte: Elaboração própria.

Uma alíquota de cada amostra, depois de preparadas, foram secas durante uma hora na estufa a 333,2 K para evaporação do tolueno—agente dispersante que foi adicionado nos vidros de armazenagem das partículas e logo em seguida, analisadas por difração de raios-X. A partir dos difratogramas de raios-X apresentados, é possível confirmar a fase cristalina das quatro ferritas obtidas no procedimento, indexadas com os respectivos conjuntos de planos indicados na Figura 16. Assim é possível analisar o tamanho de cristalito de cada amostra por intermédio do *software* MAUD com o refinamento. Ao usar o mesmo, foram inseridas

fichas cristalográficas das fases cristalinas. Estas fichas possuem informações necessárias para o refinamento, tais como: grupo espacial; posição dos íons na célula unitária; e parâmetros de rede e simetria.

É possível notar, por meio da análise de DRX, que existe a presença de duas fases nos materiais, e em todas as amostras foram identificadas as fases de ferrita (MFe_2O_4). Também foram identificados, nas amostras, a presença de óxidos de metal (M). No entanto, não foram encontrados picos referentes à wustita (FeO) nas amostras. Com esta análise constata, portanto, que não houve redução do ferro na estrutura. Na amostra de ferrita de zinco foram encontrados picos referentes a hematita em torno de 32 e 45 no comprimento apresentado no difratograma.

Figura 16 - Difratograma das ferritas com 48 horas de reação produzidas no laboratório de caracterização física de materiais sem tratamento térmico



Fonte: Elaboração própria.

É possível notar no Quadro 6, que somente a ferrita de zinco apresentou uma única fase ($ZnFe_2O_4$) e todas as outras apresentaram duas fases, sendo de 1,0% o erro estimando para as análises no MAUD.

Os picos de difração de Bragg, nas ferritas, correspondem aos seguintes planos: (111), (220), (311), (222), (400), (422), (333), (440), (620); os demais picos correspondem aos óxidos metálicos. Pode-se observar no difratograma, picos bem definidos e estreitos para todas as amostras de ferritas, indicando uma boa cristalinidade. A cristalinidade no difratograma indica amostras cristalinas com poucos defeitos de rede e alta coerência. Em decorrência disso, picos estreitos surgem nos difratogramas (MOURÃO, 2009).

Quadro 6 - Porcentagens das fases cristalinas nas amostras de ferritas

ÓXIDOS	% DAS FASES
CoFe₂O₄	99 é CoFe ₂ O ₄
CuFe₂O₄	97 é CuFe ₂ O ₄
NiFe₂O₄	98 é NiFe ₂ O ₄
ZnFe₂O₄	100 é ZnFe ₂ O ₄

Fonte: Elaboração própria.

A partir dos difratogramas, foram feitas as estimativas do tamanho de cristalito para as nanopartículas de MFe₂O₄. Tais valores estão apresentados na Quadro 7:

Quadro 7 - Tamanho de cristalito, estimado através do MAUD, das ferritas obtidas por síntese solvotérmica utilizando acetilacetato como precursores

FERRITA	TAMANHO DE CRISTALITO / (nm)
CoFe₂O₄	179
CuFe₂O₄	126
NiFe₂O₄	163
ZnFe₂O₄	132

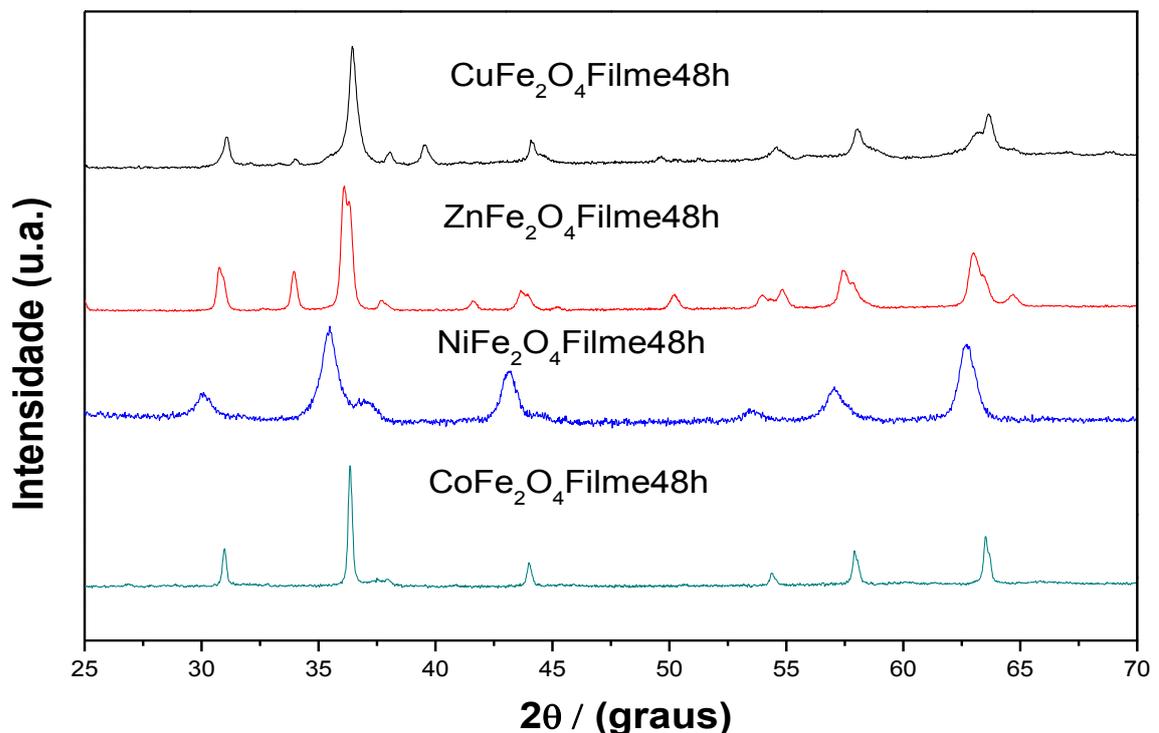
Fonte: Elaboração própria.

Os resultados mostraram que, nas condições experimentais citadas ao longo do trabalho, obteve-se nanopartículas com dimensões em torno de 126 a 179 nanômetros, sendo que o maior crescimento notado foi na ferrita de cobalto.

A CoFe_2O_4 apresenta uma grande estabilidade devido ao potencial de oxidação do Co^{2+} ser mais negativo que o potencial de oxidação do Fe^{3+} . Neste sentido, em condições iguais, o Co^{2+} tem uma tendência menor de manifestar oxidação.

O difratograma da Figura 17 traz os resultados de DRX dos filmes finos das ferritas que foram submetidos ao tratamento térmico por duas horas na temperatura de 673,2 K. Observaram-se os alargamentos dos picos referentes às ferritas depois de submetidas ao tratamento térmico. Isto mostra que ocorreu uma diminuição nos tamanhos das partículas de ferrita de cobre, zinco, níquel e cobalto, na ferrita de cobalto, cobre e zinco os deslocamentos dos picos são atribuídos ao tratamento térmico que refinou as amostras tornando todas mais cristalinas e definindo o seu parâmetro de rede. Os picos mostrados no difratograma confirmam a cristalinidade do material (CULLITY, 1956).

Figura 17 – Difratograma dos filmes finos das ferritas com tratamento térmico de 673,2 K por duas horas



Fonte: Elaboração própria.

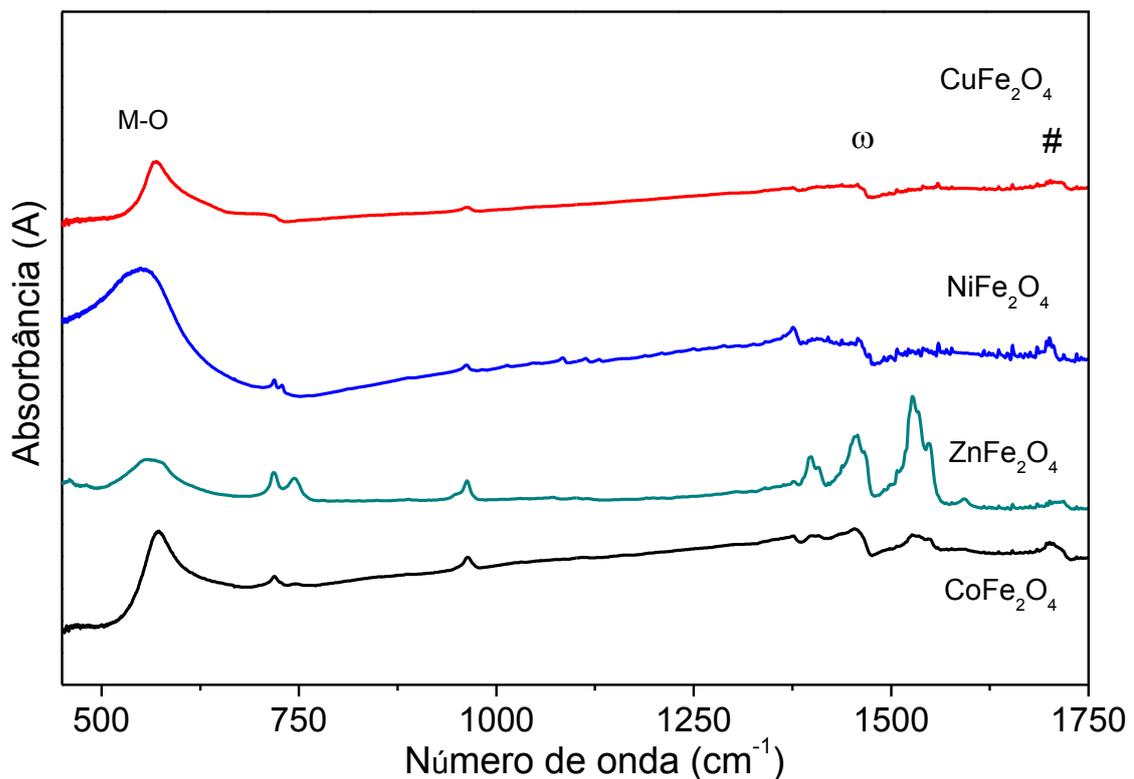
As amostras foram submetidas a uma temperatura de 673,2 K, porém ainda é presenciada uma segunda fase nas quatro ferritas apresentadas no difratograma. A

ferrita de zinco que não apresentou uma segunda fase nos resultados anteriores depois de depositada e submetida ao tratamento térmico apresentou uma segunda fase de óxido de zinco.

b) INFRAVERMELHO DAS FERRITAS

As amostras também foram analisadas por espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier. A técnica tem a finalidade de avaliar a superfície dos óxidos obtidos, aceito que, sendo sintetizados em solvente orgânico, possivelmente apresentam estruturas orgânicas ligadas à sua superfície após a síntese. Na Figura 18, será comprovada cada ligação presente através da EIVTF.

Figura 18 – Espectros de infravermelho das ferritas sintetizadas no laboratório e sem tratamento térmico



Fonte: Elaboração própria.

Analisando os resultados da Figura 18, o comprimento de 500-550 cm^{-1} refere-se à coordenação dos cátions de Cobre/Níquel/Cobalto/Zinco e Ferro com o

oxigênio do óxido formado. A banda vibracional na região de 590 cm^{-1} é devido à deformação angular (M-O)(KAMBALE *et al.*, 2011).

A presença dos modos vibracionais na região de 1445 cm^{-1} é devida ao (COO^-) grupo carboxilato, em 1709 cm^{-1} o estiramento é atribuído ao (COOH) do grupo carboxílico e confirmam a presença do grupo oleato ligado na superfície dos nanocristais. Outros autores, como Roonasi e Holmgren (2009) também confirmaram as bandas presentes nas amostras de ferritas, tais como: bandas de absorção de estiramento do grupo carboxílico (1705 cm^{-1}), banda em 1463 cm^{-1} relativa ao estiramento assimétrico e simétrico de carboxilato e bandas vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico dos grupos (CH_2) e (CH_3) em 2859 cm^{-1} e 2943 cm^{-1} .

A presença do grupo oleato contribui para estabilização da suspensão coloidal formada por meio das partículas dispersas em tolueno ao final do procedimento de lavagem.

A Figura 19, apresenta o espectro de infravermelho das mesmas amostras, porém, em forma de filmes finos depois de submetidos ao tratamento térmico com temperatura de $673,2\text{ K}$ por duas horas, com o intuito de ficar evidente o desaparecimento do grupo orgânico ligado na superfície das nanopartículas. Sendo um grupo orgânico presente nas amostras; o mesmo, depois de uma determinada temperatura, decompõe-se.

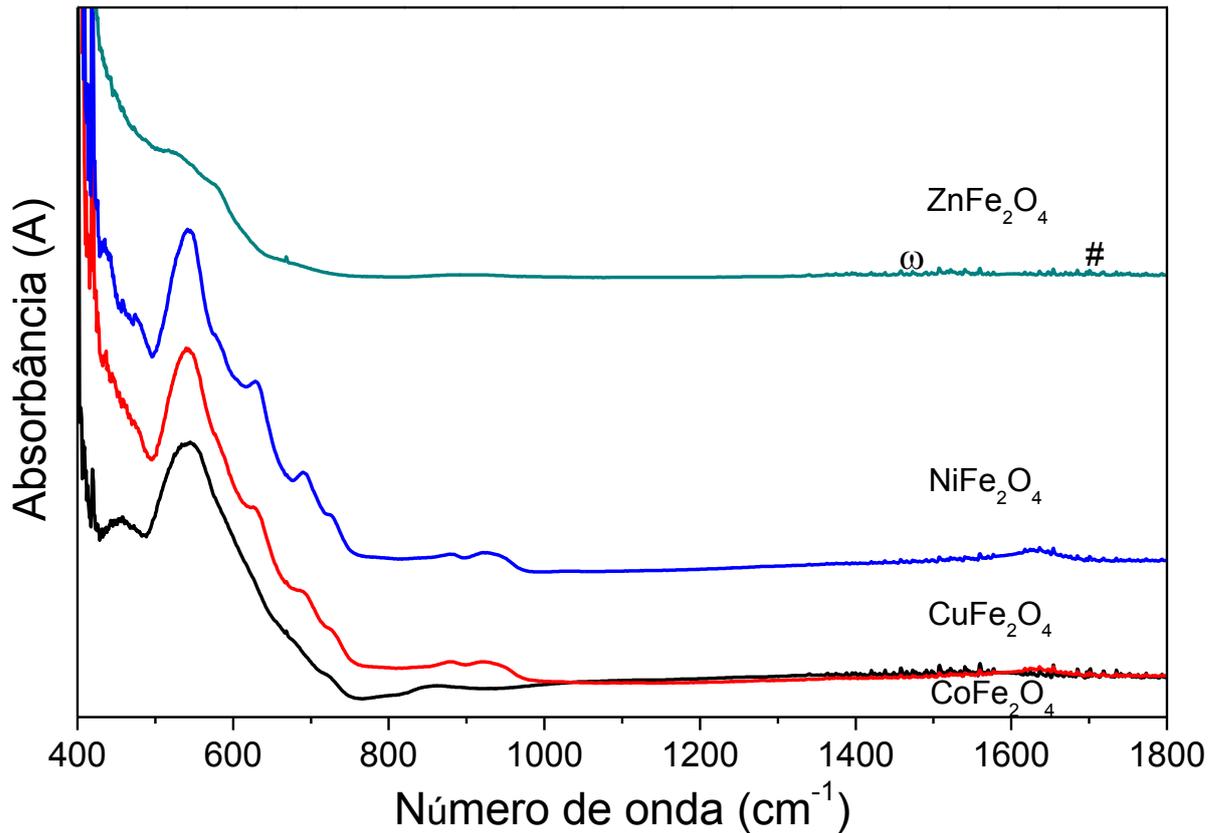
No intervalo de temperatura de $514,9$ a $843,9\text{ K}$, acontece a decomposição de oleatos quimicamente ligados à superfície da ferrita (ROONASI, HOLMGREN, 2009).

Fica comprovado o desaparecimento do grupo orgânico oleato na região de 1445 cm^{-1} e na região em 1709 cm^{-1} . Além disso, as bandas no espectro são geralmente atribuídas à vibração de íons na rede cristalina e as principais faixas, neste intervalo, para as ferritas ocorrem por volta de 600 e 400 cm^{-1} , correspondentes a estiramentos dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina (WALDRON, 1955).

O estiramento mais intenso é verificado no intervalo entre $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ devido a vibrações do metal no sítio tetraédrico $\text{Mtetra} \leftrightarrow \text{O}$, enquanto que a banda menos intensa, usualmente observada no intervalo entre $450\text{-}385\text{ cm}^{-1}$, é atribuída ao estiramento metal-oxigênio nas posições octaédricas (WALDRON, 1955);(MOUALLEM-BAHOUT, *et al.*, 2005).

A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico, devido aos valores do comprimento das ligações serem mais curtos em tetraédrico do que em octaédrico (MOUALLEM-BAHOUT, *et al.*, 2005).

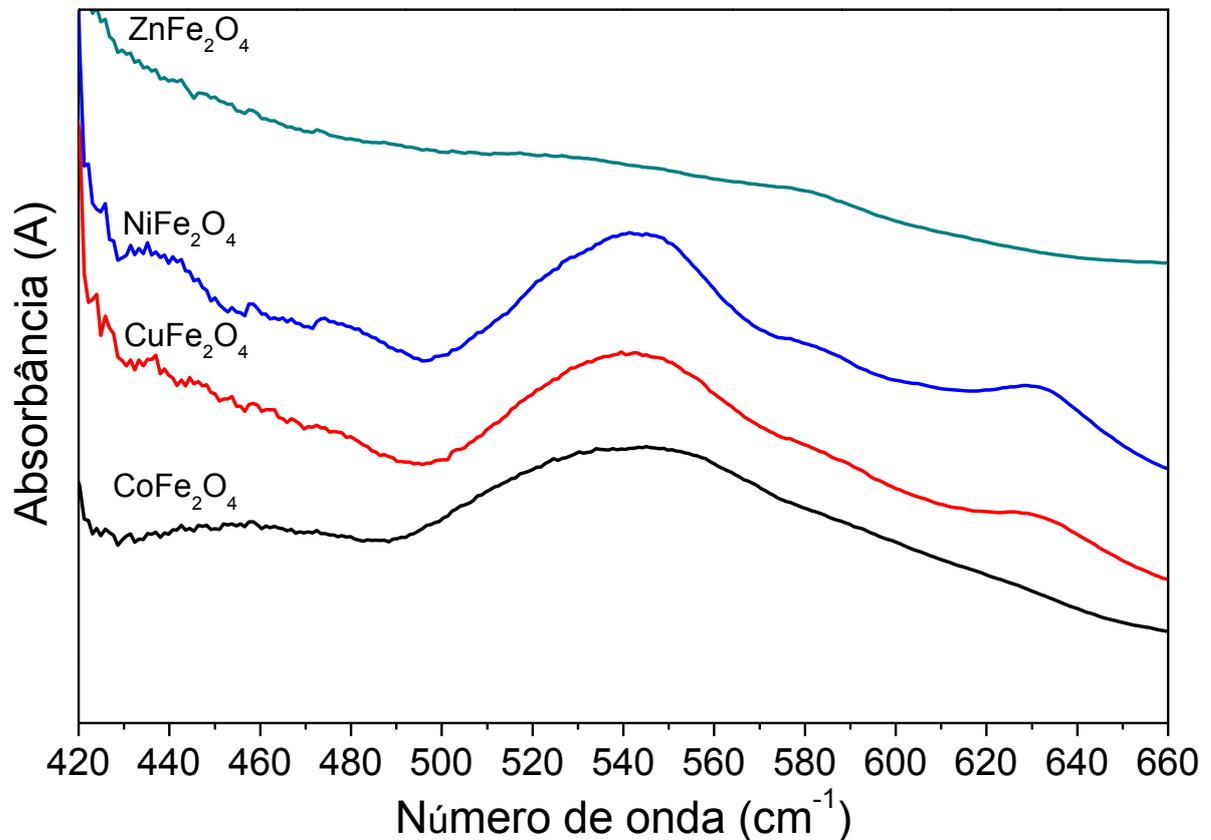
Figura 19 – Espectroscopia na região de infravermelho das ferritas submetidas ao tratamento térmico com temperatura de 673,2 K por duas horas com comprimento de onda de 400 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} .



Fonte: Elaboração própria.

No espectro apresentado na Figura 20, observa-se outras bandas que, conforme a literatura, podem ser associadas a diversas fases, como por exemplo: o óxido de ferro, que apresenta três picos, a saber: 470 cm^{-1} , 536 cm^{-1} , 610 cm^{-1} (BIKIARIS D.; *et al.*, 1999).

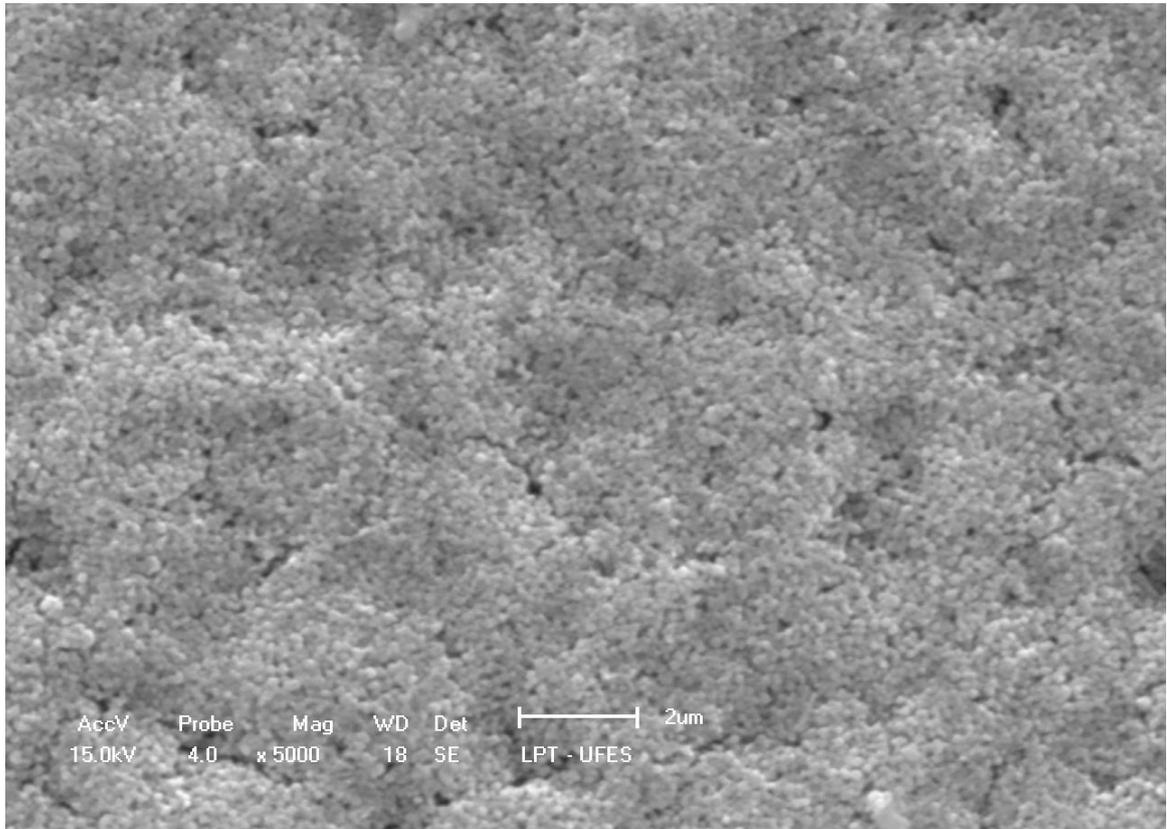
Figura 20: Espectroscopia na região de infravermelho das ferritas submetidas ao tratamento térmico com temperatura de 673,2 K por duas horas com comprimento de onda de 425 cm^{-1} a 750 cm^{-1} .



Fonte: Elaboração própria.

Posteriormente, os filmes finos de ferritas foram caracterizados por MEV no laboratório de plasma térmico. Em seguida, podemos observar nas Figuras 21 e 22 os resultados das partículas de ferritas de cobalto e cobre. Nas duas amostras, as partículas apresentaram-se com morfologia esférica; porém, ambas têm irregularidade na superfície e exibe-se de forma homogênea, a ferrita de cobre tem pouca aglomeração em relação à amostra de cobalto. Tais características indicam que estes aglomerados são formados por partículas fortemente ligadas, ou seja, são muito coesas. A aglomeração é resultado da alta energia superficial das partículas devido ao aumento de sua área superficial (GERMAN, 1996).

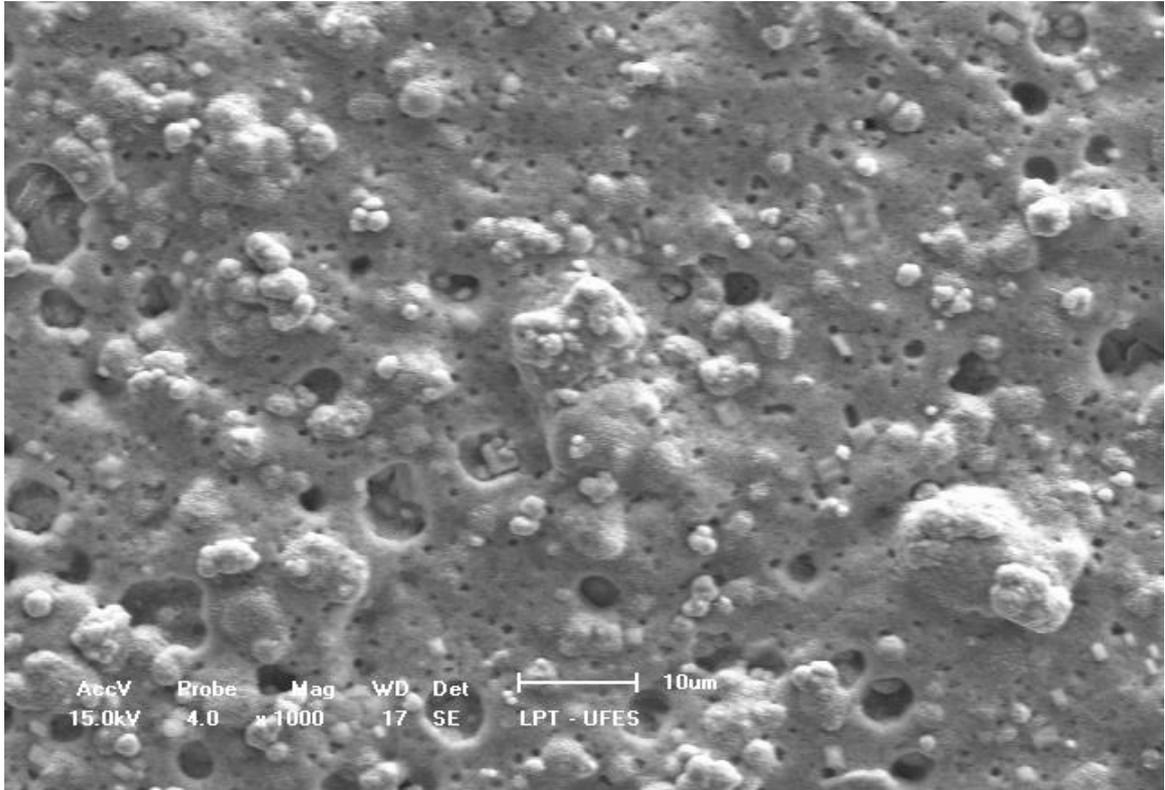
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de ferrita de cobalto



Fonte: Elaboração própria.

Para a amostra de cobalto, a magnificação é de 5000 vezes com uma escala de 2 μm , já para a amostra de cobre a magnificação é de 1000 vezes com escala de 10 μm .

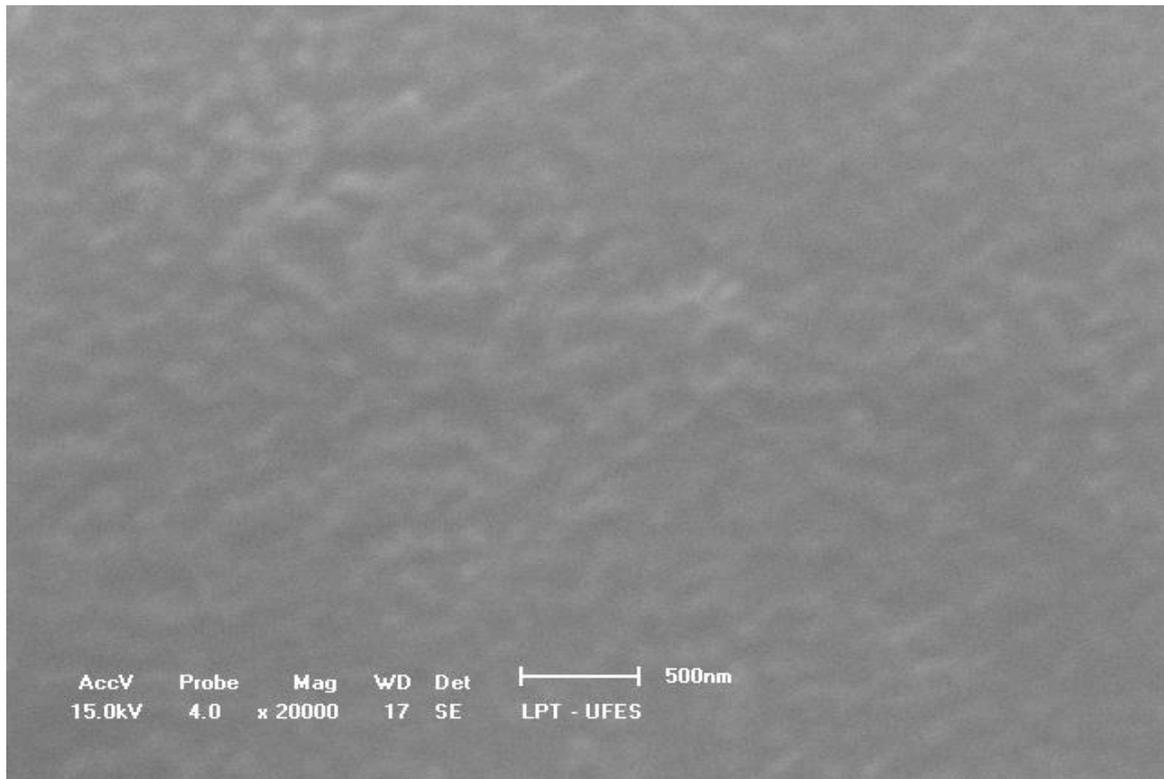
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de ferrita de cobre



Fonte: Elaboração própria.

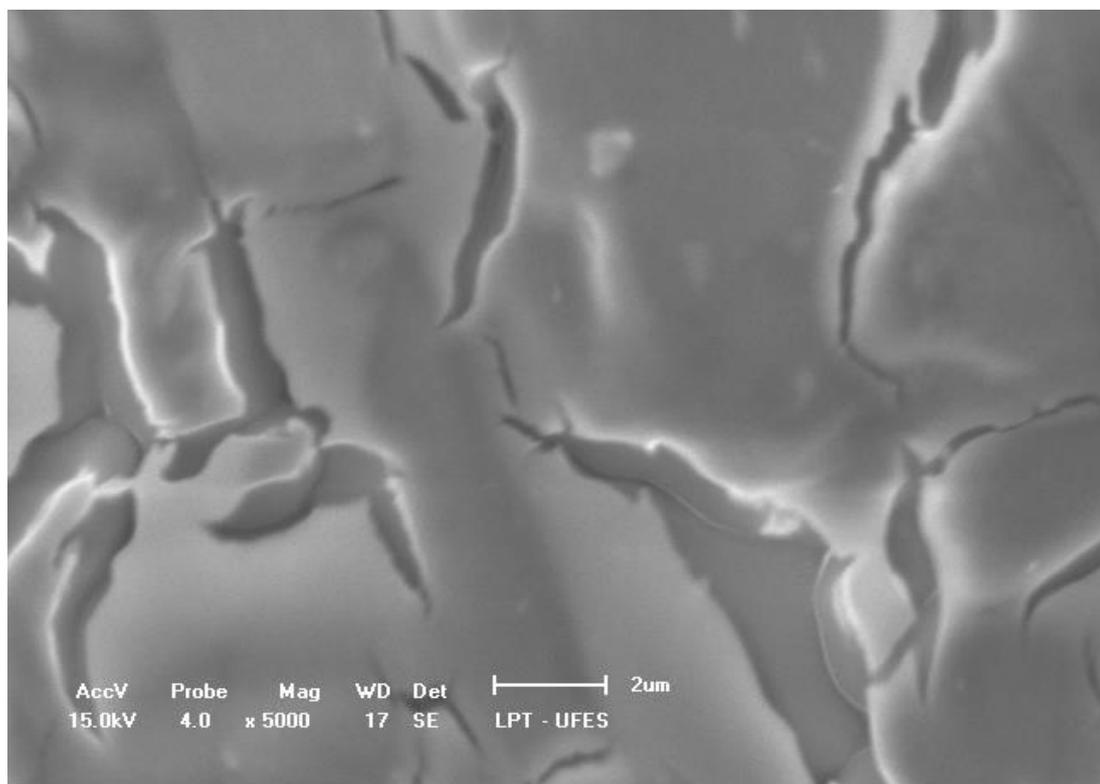
As Figuras 23 e 24 trazem os resultados dos filmes finos de ferrita de níquel e zinco, os dois apresentaram morfologia indefinida, porém, a ferrita de níquel apresentou precariedade na aglomeração e pouca irregularidade superficial. Já a ferrita de zinco não apresentou aglomeração, as poucas trincas apresentadas foram atribuídas à temperatura que a amostra foi submetida. Percebe-se que a amostra de níquel formou partículas em tamanhos micrométricos aglomerados.

Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de ferrita de níquel



Fonte: Elaboração própria.

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura dos filmes finos de ferrita de zinco

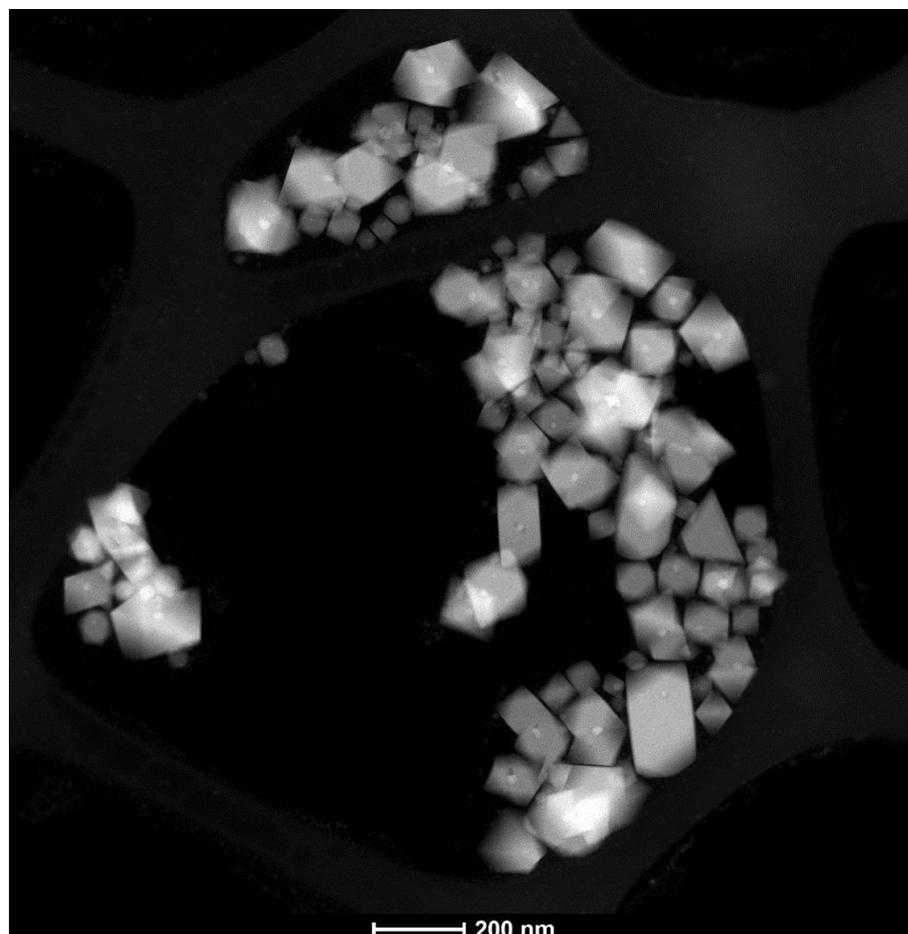


Fonte: Elaboração própria.

Para a ferrita de zinco, é evidente a presença de rachaduras/lascas referentes ao tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida diante de uma temperatura de 673,2K por duas horas. Esta amostra não apresenta partículas definidas como mencionado anteriormente. A ferrita de níquel está com magnificação de 20000 vezes e com escala de 500 nanômetros; e a ferrita de zinco, com magnificação de 5000 vezes e com escala de 2 μm . As nanopartículas de CuFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM).

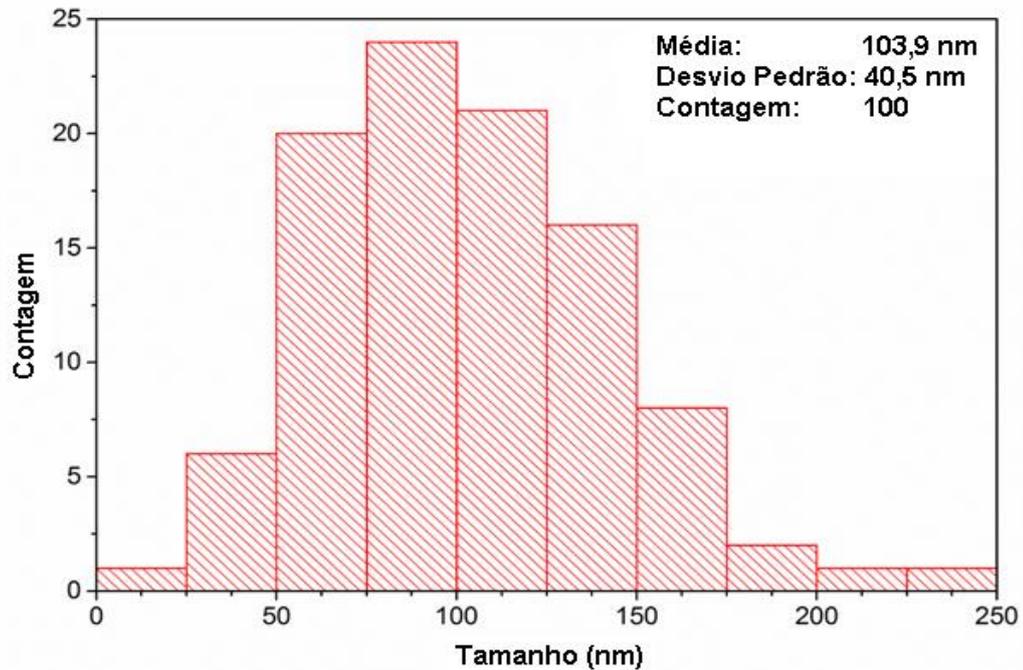
A Figura 25, traz uma imagem de campo escuro de uma determinada região da amostra de cobre com escala de 200 nanômetros. A Figura 26, traz um histograma da amostra de cobre com a contagem das nanopartículas (NPs) com o total de 100NPs em uma determinada região, com distribuição de diâmetro para as partículas de 103,9 nm.

Figura 25 - Microscopia eletrônica de transmissão: Imagem de campo escuro para a nanopartícula de ferrita de cobre



Fonte: Elaboração própria.

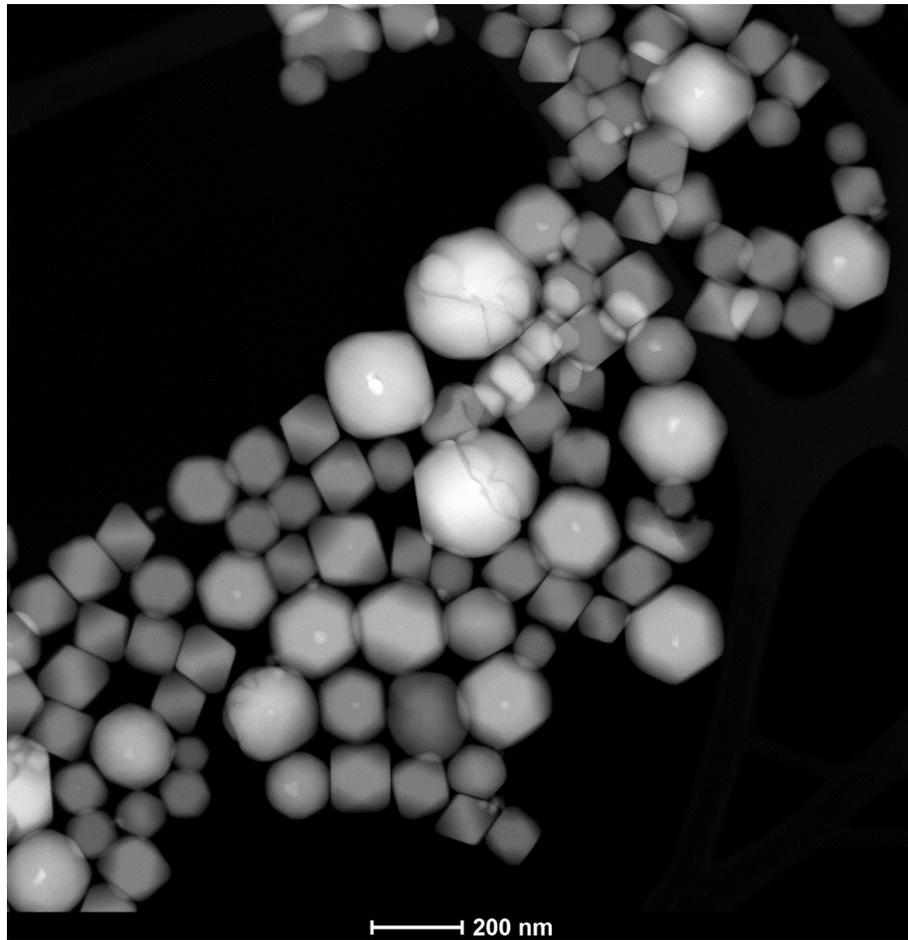
Figura 26 - Microscopia eletrônica de transmissão: Histograma de distribuição para tamanho de nanopartícula de ferrita de cobre



Fonte: Elaboração própria.

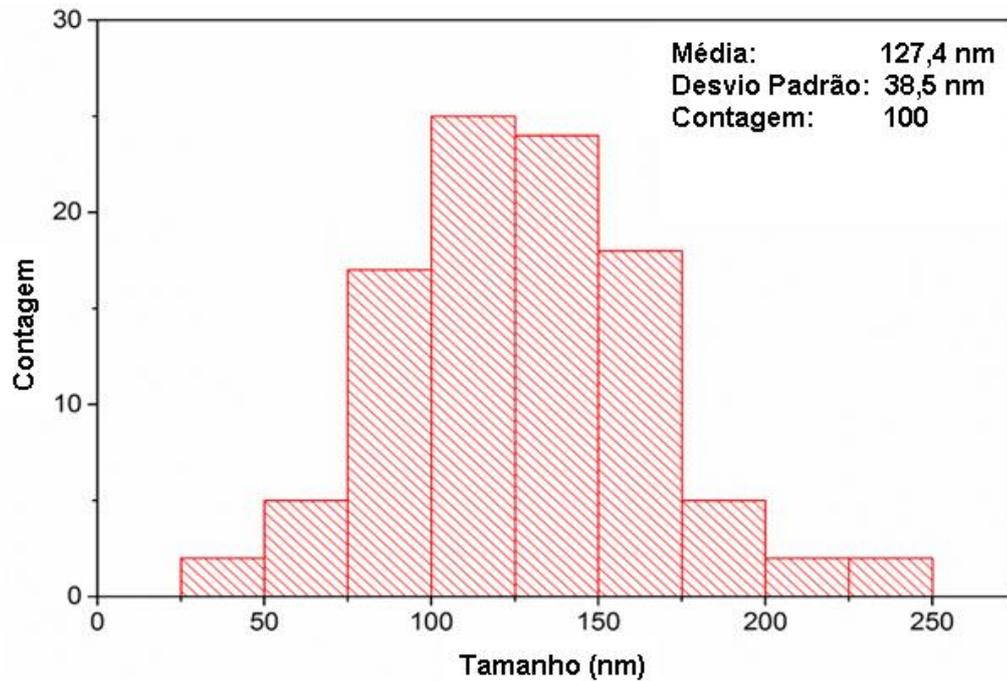
A Figura 27 apresenta também uma imagem de campo escuro de uma determinada região; contudo, para a amostra de ferrita de zinco com escala de 200 nanômetros. Já a Figura 28, traz um histograma da ferrita de zinco com a contagem das nanopartículas (NPs) com o total de 100 NPs em uma determinada região, com distribuição de tamanho médio em torno de 127,4 nm para as NP.

Figura 27 - Microscopia eletrônica de transmissão: Imagem de campo escuro para a nanopartícula de ferrita de zinco



Fonte: Elaboração própria.

Figura 28 - Microscopia eletrônica de transmissão: Histograma de distribuição para tamanho de nanopartícula de ferrita de zinco

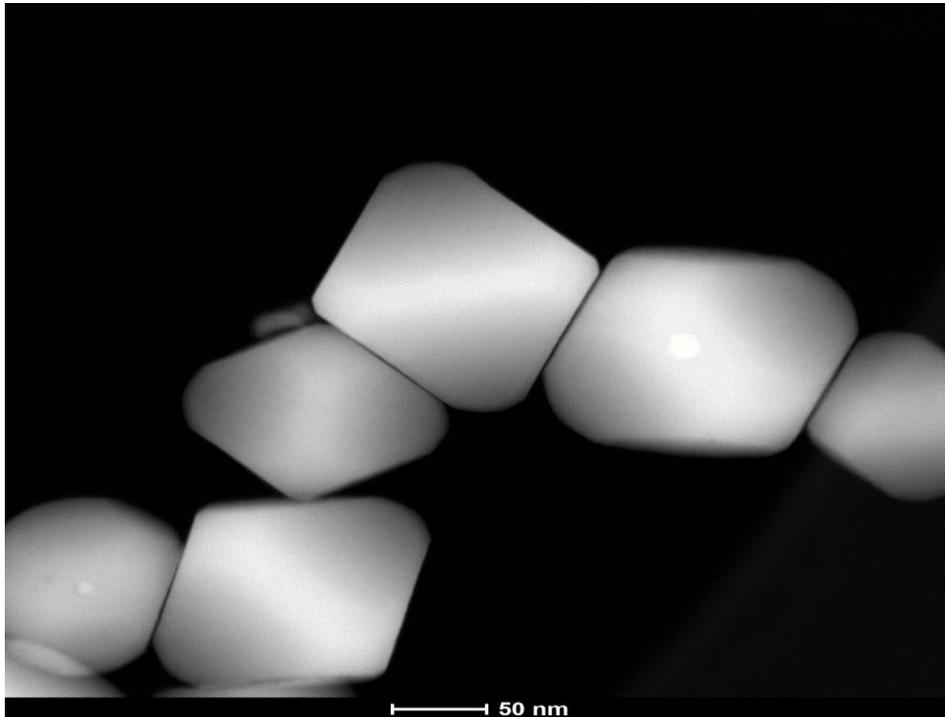


Fonte: Elaboração própria.

Nas Figuras 29 e 30 a seguir, podemos ver as nanopartículas das amostras de ferrita de zinco e cobre e observar as estruturas facetadas das mesmas. Isso indica a presença de caráter monocristalino e, por sua vez, favorece as propriedades mecânicas, elétricas e ópticas do material.

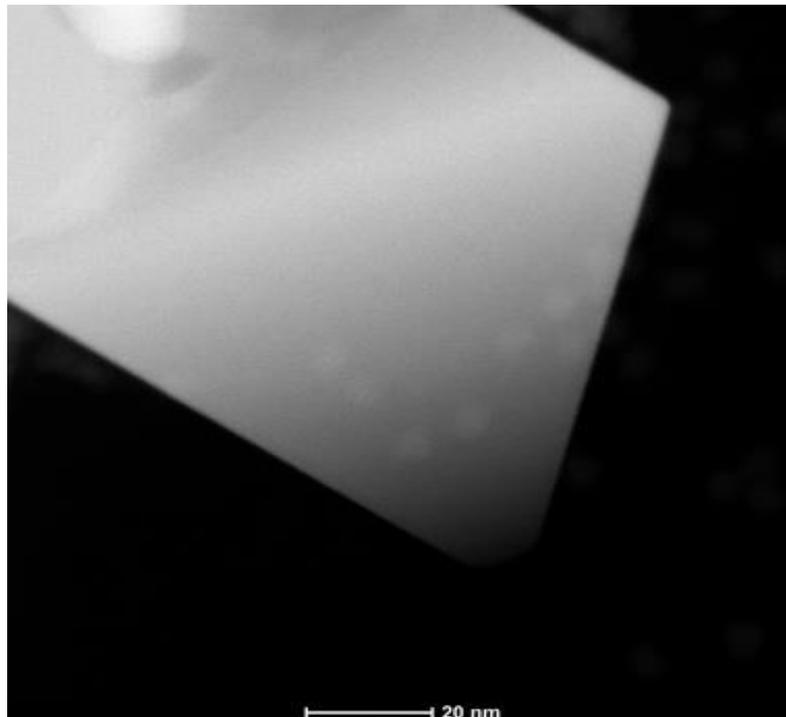
Na Figura 31, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM), confirma-se o caráter monocristalino das partículas da ferrita de cobre, evidenciando os planos cristalinos na partícula. Na Figura 32, a Transformada de Fourier da imagem de HRTEM e identificação de pontos associam-se à repetição simétrica das posições atômicas na imagem característica de monocristal.

Figura 29 - Imagem de campo escuro para a nanopartícula de ferrita de zinco



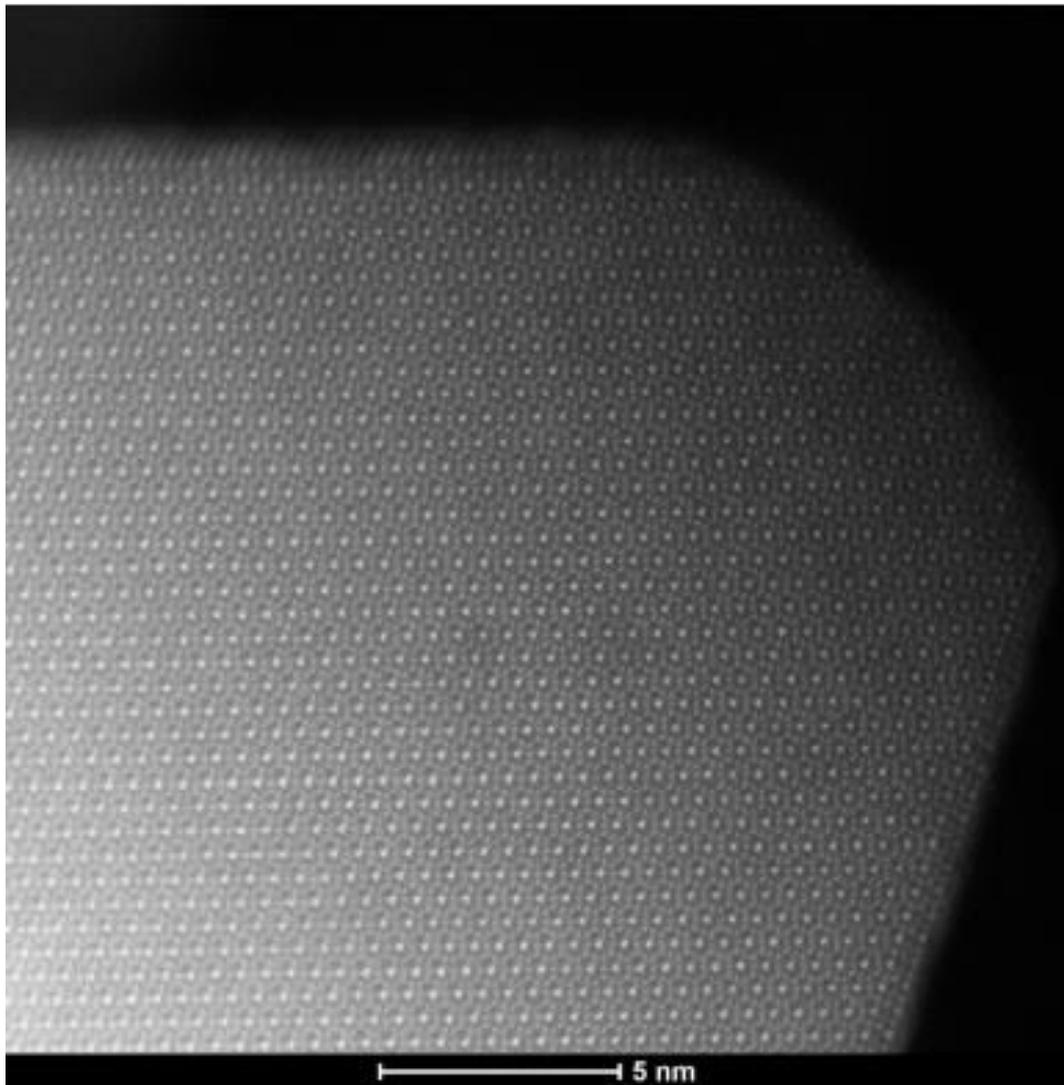
Fonte: Elaboração própria.

Figura 30 - Imagem de campo escuro para a nanopartícula de ferrita de cobre (CuFe_2O_4)



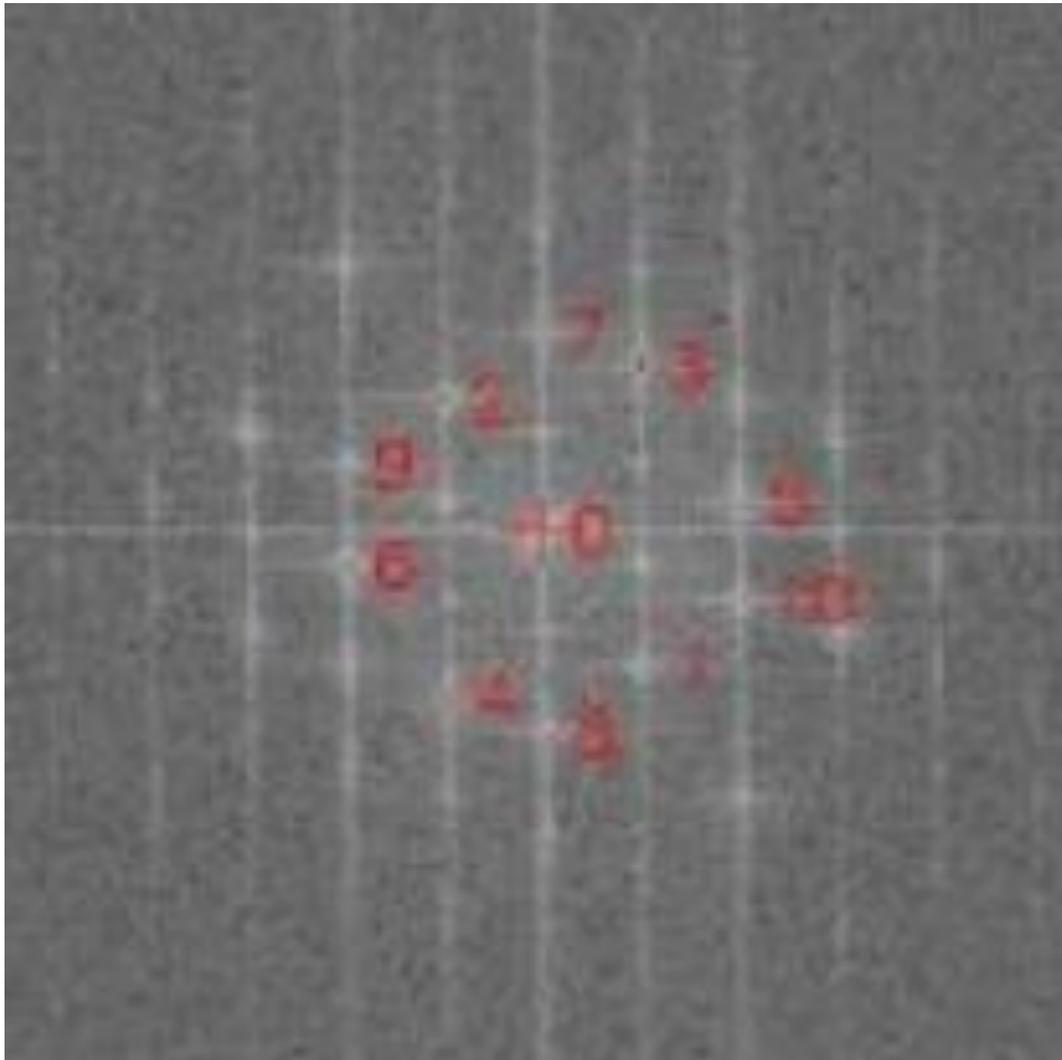
Fonte: Elaboração própria.

Figura 31 - Microscopia eletrônica de transmissão para a ferrita de cobre: Imagem em alta resolução



Fonte: Elaboração própria.

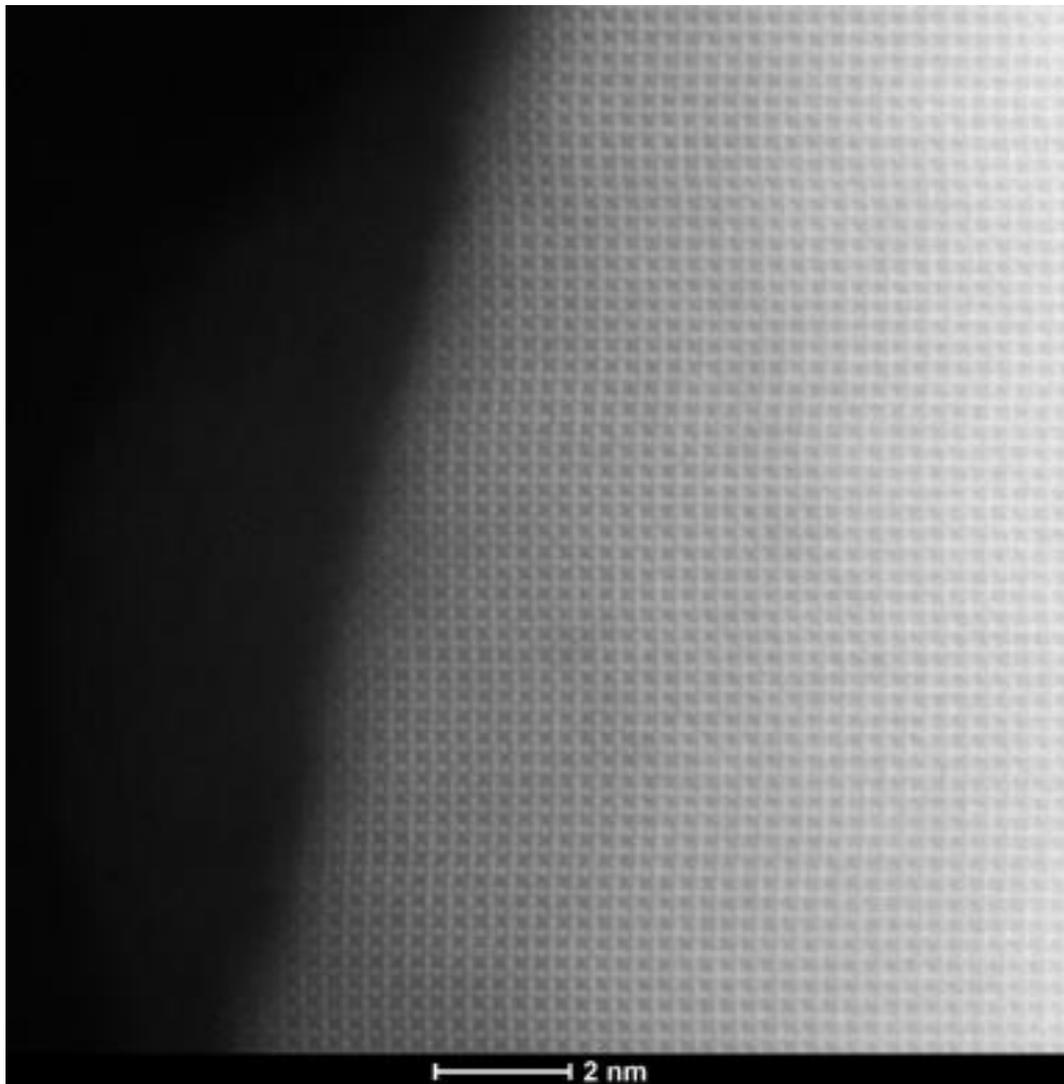
Figura 32 - Microscopia eletrônica de transmissão para a ferrita de cobre: Transformada de Fourier da imagem de alta resolução



Fonte: Elaboração própria.

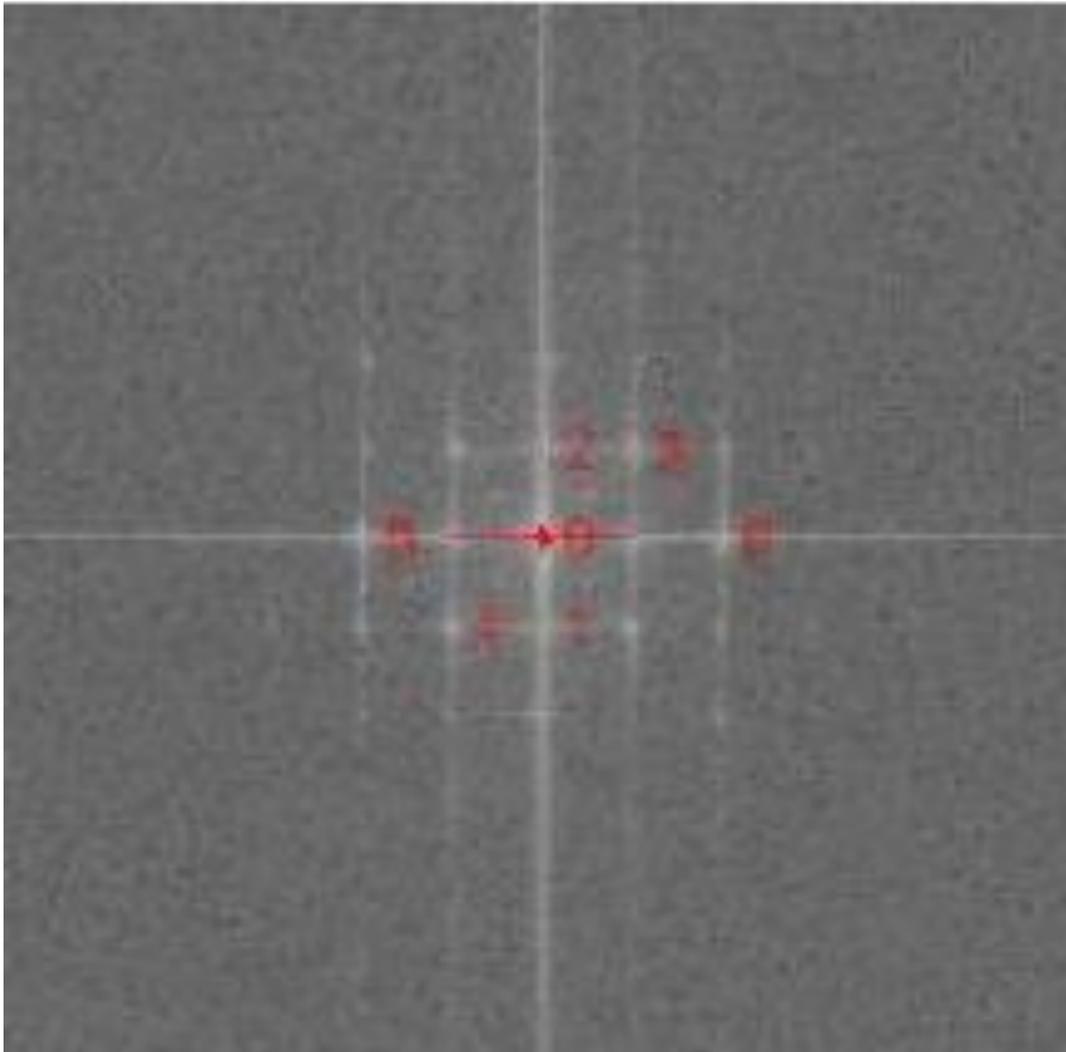
Para a amostra ZnFe_2O_4 , a análise de microscopia eletrônica de alta resolução em modo varredura (HRSTEM) evidencia o caráter monocristalino da partícula. Isso pode ser observado por meio dos planos atômicos na Figura 33 a seguir. A Transformada de Fourier da imagem, Figura 34, gera o padrão de posições que confirma o caráter monocristalino nela visualizado.

Figura 33 - Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução em modo varredura para a ferrita de zinco: Imagem de alta resolução



Fonte: Elaboração própria.

Figura 34 - Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução em modo varredura para a ferrita de zinco: Transformada de Fourier da imagem de alta resolução



Fonte: Elaboração própria.

4.3 TERMORESISTOMETRIA (TER)

Em seguida, foram preparados os filmes finos dos óxidos com tratamento térmico para avaliar a resistência elétrica dos mesmos. Na Figura 35, apresentam-se os filmes depositados no substrato de alumina (Al_2O_3).

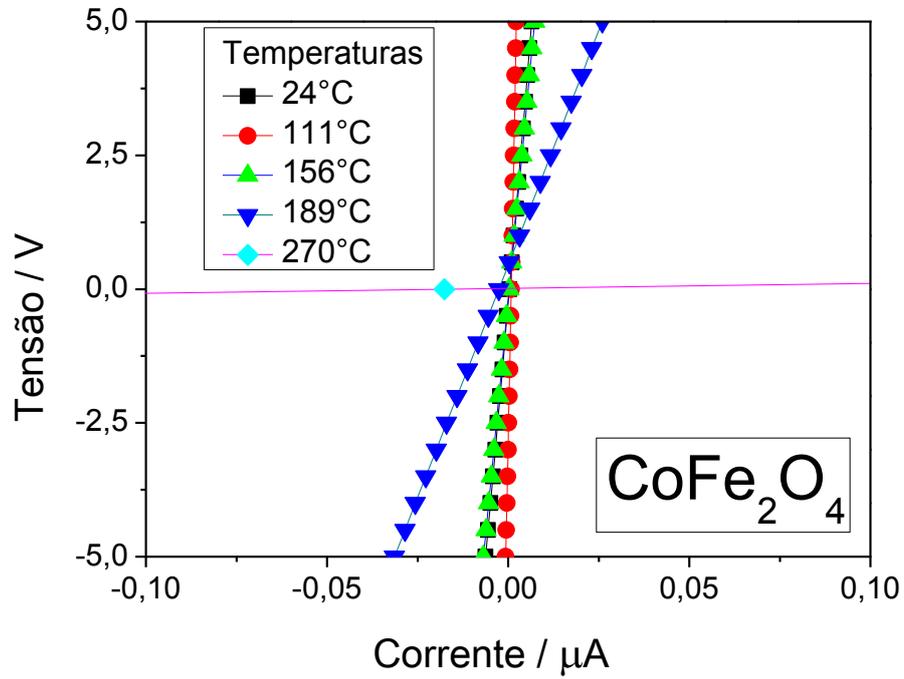
Figura 35 - Filmes finos de ferritas depositadas em alumina (Al_2O_3) com tratamento



Fonte: Elaboração própria.

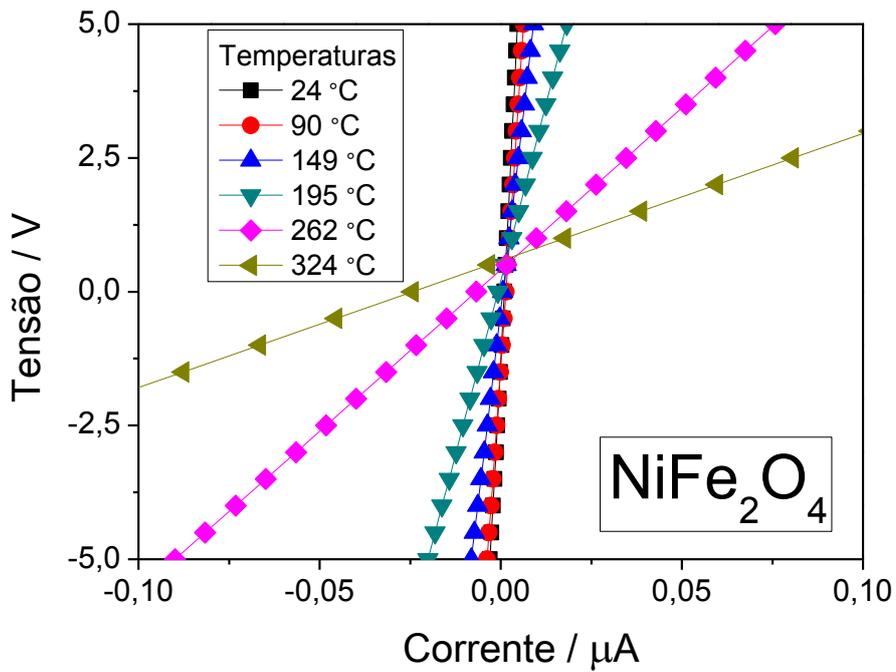
Os filmes finos de ferritas foram caracterizados eletricamente com o intuito de se verificar qual tipo de comportamento o material obtido iria demonstrar. As medidas foram feitas em várias temperaturas, conforme o gráfico de corrente elétrica [$\mu\text{A.}$] versus tensão elétrica [V] demonstra nas Figuras 36 e 39.

Figura 36 - Curvas de V x I (R); Voltagem versus corrente para a ferrita de cobalto



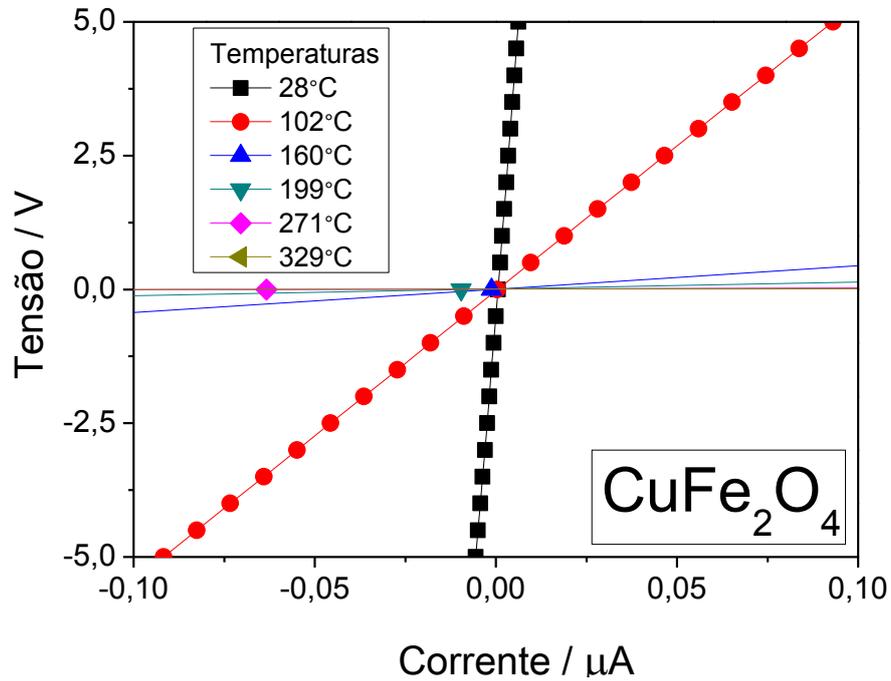
Fonte: Elaboração própria.

Figura 37 - Curvas de V x I (R); Voltagem versus corrente para a ferrita de níquel



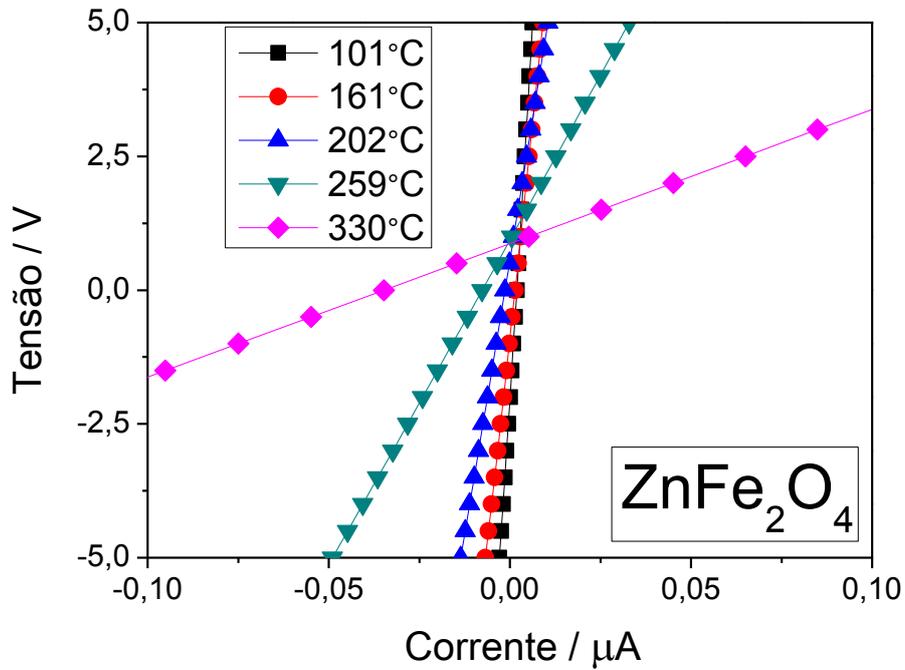
Fonte: Elaboração própria.

Figura 38 - Curvas de $V \times I$ (R); Voltagem versus corrente para a ferrita de cobre



Fonte: Elaboração própria.

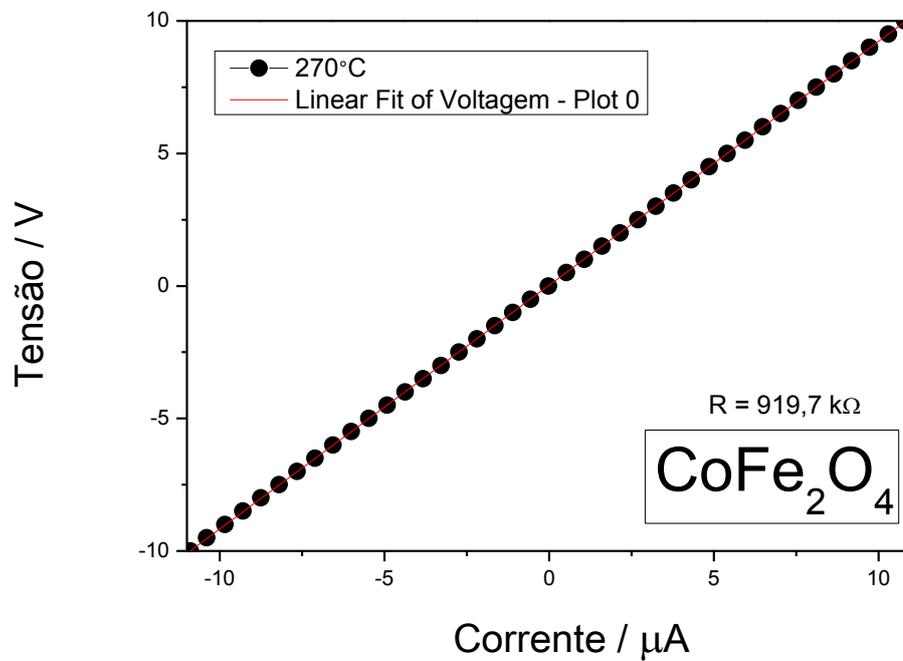
Figura 39 - Curvas de $V \times I$ (R); Voltagem versus corrente para a ferrita de zinco (II)



Fonte: Elaboração própria.

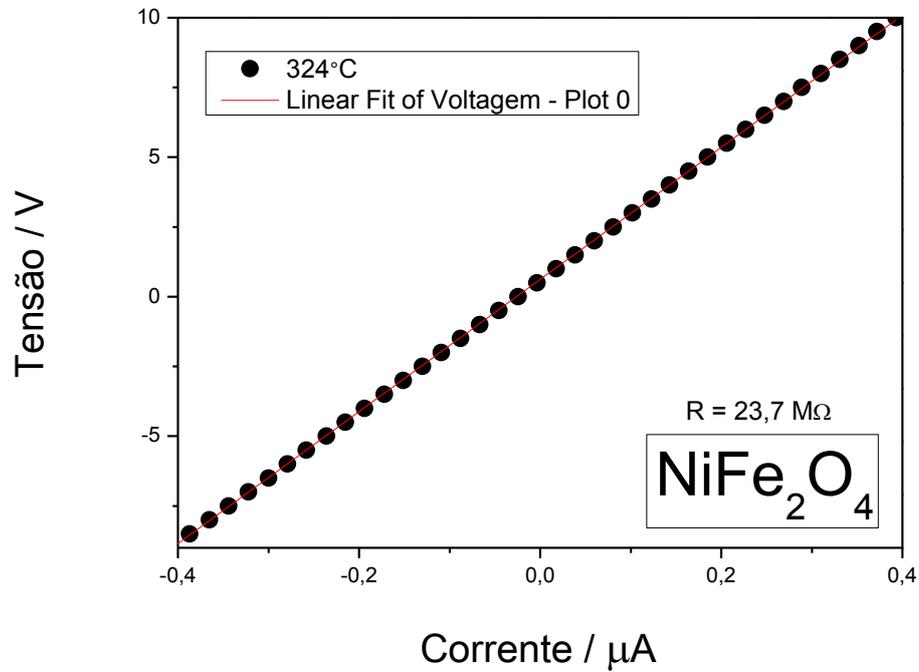
Os resultados indicam que no intervalo estudado há um comportamento ôhmico entre as amostras, e que a densidade de corrente cresce proporcionalmente à tensão aplicada. As Figuras de 40 a 43 apresentam os ajustes lineares das curvas de tensão versus corrente, obtidos na temperatura mais alta e estabilizada. Isso foi feito com o intuito de determinação da resistência nas amostras; obteve-se, assim os seguintes valores: ferrita de cobalto 919,7 k Ω ; ferrita de níquel de 23,7 M Ω ; ferrita de cobre 51,7 k Ω e ferrita de zinco 24,8 M Ω .

Figura 40 - Medidas de resistência (R) com a temperatura estabilizada em torno de 543 K para a ferrita de cobalto



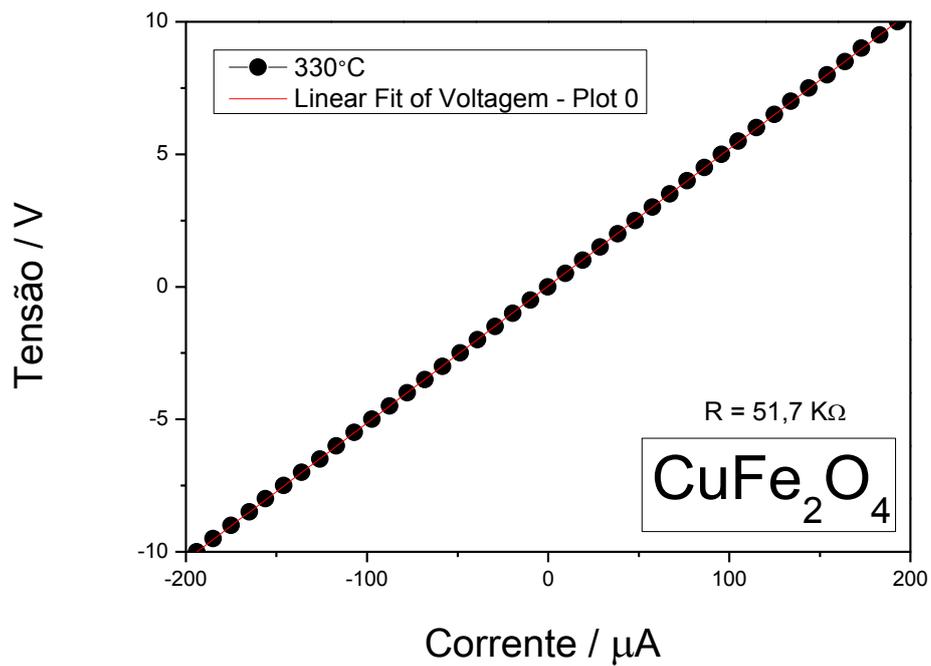
Fonte: Elaboração própria.

Figura 41 - Medidas de resistência (R) com a temperatura estabilizada em torno de 597 K para a ferrita de níquel



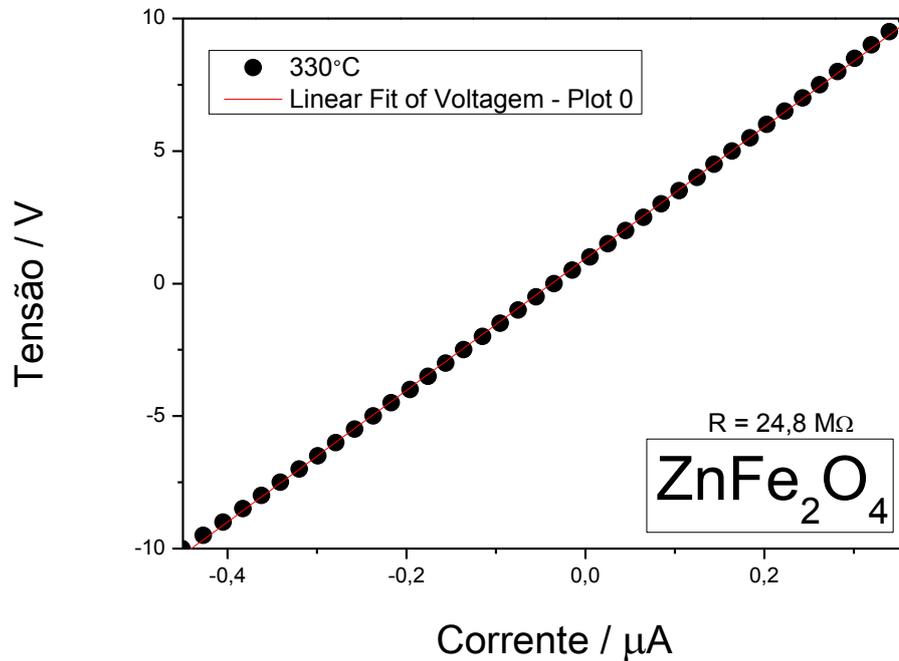
Fonte: Elaboração própria.

Figura 42 - Medidas de resistência (R) com a temperatura estabilizada em torno de 603 K para a ferrita de cobre



Fonte: Elaboração própria.

Figura 43 - Medidas de resistência (R) com a temperatura estabilizada em torno de 603 K para a ferrita de zinco



Fonte: Elaboração própria.

A condutividade elétrica se origina da capacidade dos átomos em colaborar com os transportadores de carga que estão se movimentando em resposta a um campo elétrico aplicado (ATKINS *et al.*, 2008).

Para cada átomo de um elemento, existem níveis energéticos arranjados em camadas, subcamadas e orbitais, que são preenchidos pelos elétrons, nesse sentido a condução eletrônica está diretamente conectada a essa organização. Existem, para cada uma das subcamadas: s, p, d, e f; simultaneamente, um, três, cinco e sete estados. Os elétrons se organizam com *spins* opostos em cada estado de acordo com os princípios de exclusão de Pauli (ATKINS *et al.*, 2008).

A sobreposição dos orbitais atômicos nos materiais sólidos dá origem a bandas de níveis de energia distintas. A descrição dos níveis de energia em qualquer material sólido pode ser expressa em termos de bandas. Nos semicondutores, define-se as bandas com os seguintes rótulos: banda de valência e banda de condução. Além disso, a energia que separa essas bandas é denominada *band gap* (ATKINS *et al.*, 2008).

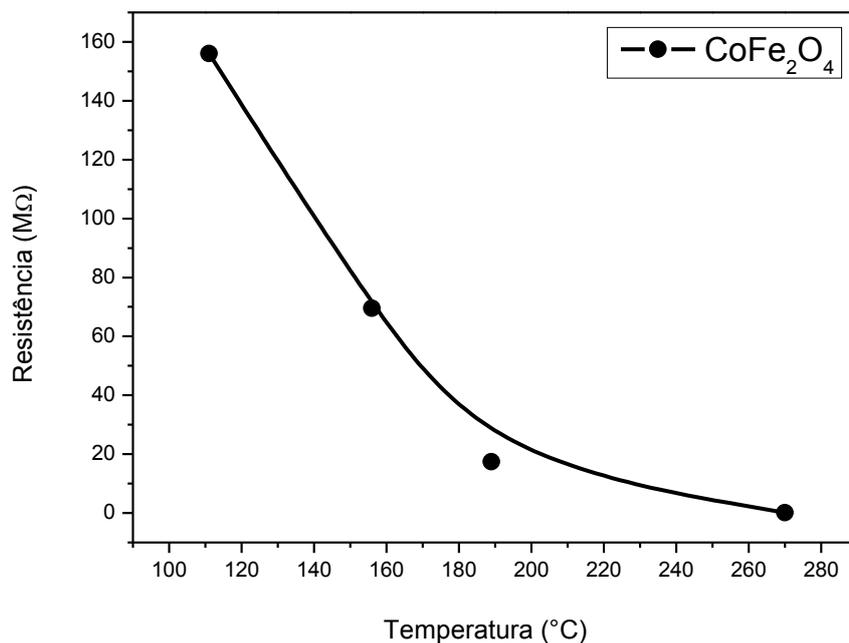
Existe um tipo distinto de estrutura de banda tanto para os materiais condutores quanto para os isolantes e também para os semicondutores. (ATKINS *et*

al., 2008). A linha de separação entre isolantes e semicondutores se relaciona com o tamanho de separação (em termo de energia) entre as bandas.

Nos semicondutores, a lacuna é definida pela diferença de energia entre a parte mais baixa da banda de condução e a parte mais alta da banda de valência. Diante de uma temperatura ambiente, a condutividade é baixa. Com o aumento da temperatura, elétrons são excitados e se locomovem para a banda de condução; deixando assim, buracos positivos na banda de valência, isso contribui com a corrente elétrica. Sendo assim, a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura (KITTEL, 2006).

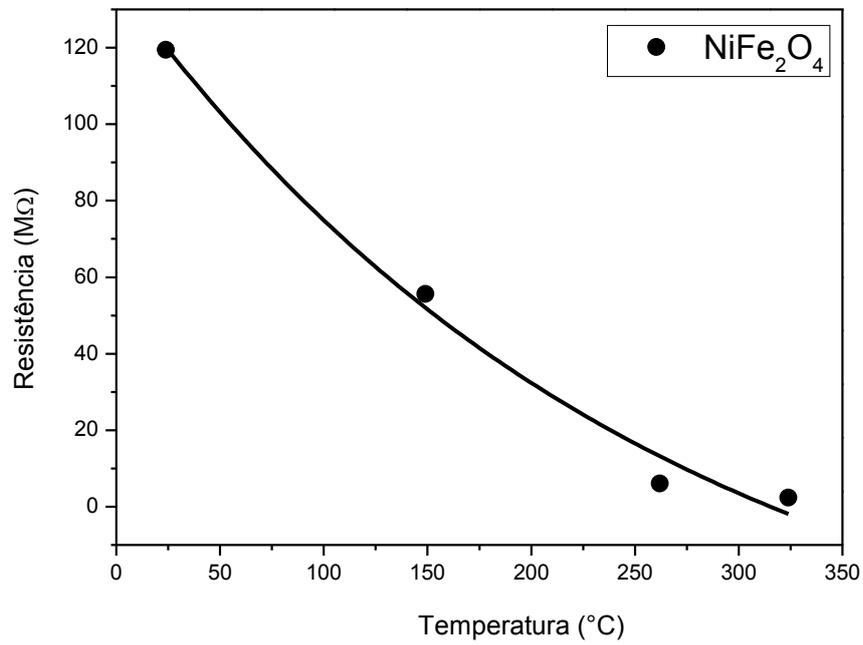
Os materiais analisados apresentam características típicas de semicondutores conforme exemplificam as Figuras de 44 a 47, com os gráficos de resistência em função da temperatura.

Figura 44 - Gráfico da resistência em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobalto



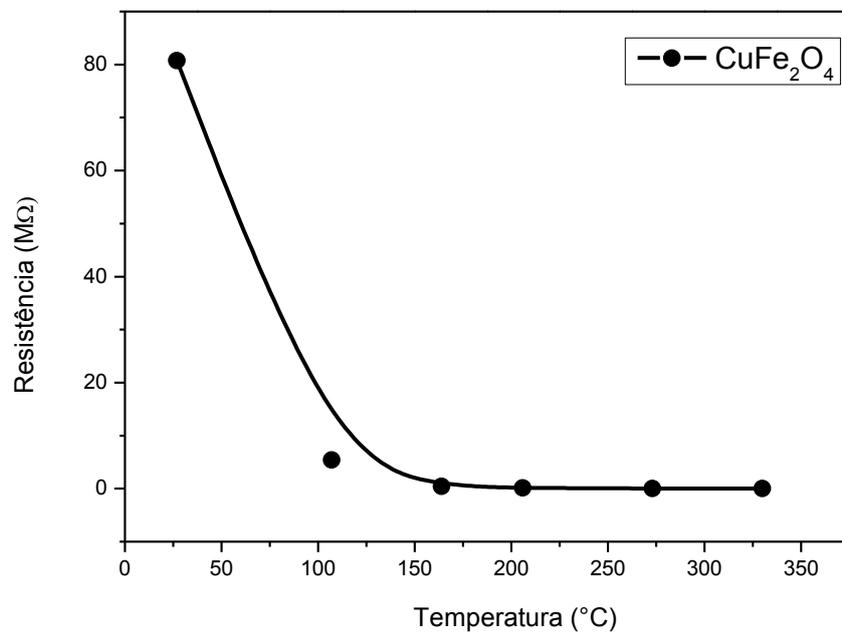
Fonte: Elaboração própria.

Figura 45 - Gráfico da resistência em função da temperatura para a amostra de ferrita de níquel



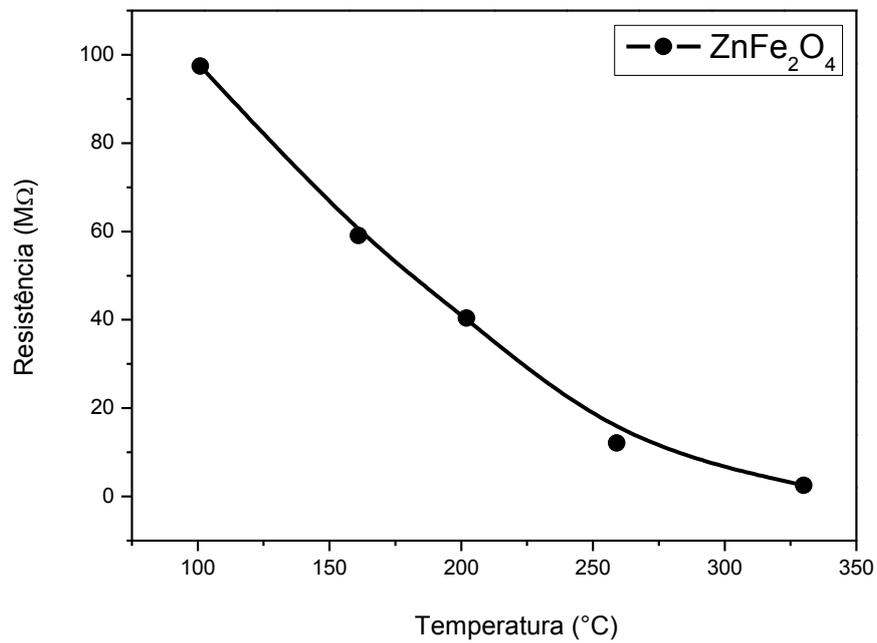
Fonte: Elaboração própria.

Figura 46 - Gráfico da resistência em função da temperatura para a amostra de ferrita de cobre



Fonte: Elaboração própria.

Figura 47 - Gráfico da resistência em função da temperatura para a amostra de ferrita de zinco



Fonte: Elaboração própria.

Os resultados apresentados nas figuras anteriores, acerca da resistência em função da temperatura, demonstram que os números de portadores de carga aumentam com o aumento da temperatura; provocando, assim, um decréscimo da resistência, os 4 óxidos sintetizados apresentam comportamento semicondutor.

5. CONCLUSÕES

As técnicas de caracterizações, como Difração de Raios-X e Espectroscopia no Infravermelho, mostraram que as sínteses dos precursores acetilacetonatos possibilitam obter os produtos desejados a serem utilizados na síntese das ferritas.

As amostras de ferritas foram analisadas por DRX para determinação das fases e do tamanho do cristalito. Os resultados indicaram a formação das fases de MFe_2O_4 (M refere-se ao metal Cu/Co/Zn/Ni) e seus respectivos óxidos em pequena fração. Além disso, a partir dos dados de DRX foi possível alcançar uma estimativa a respeito do tamanho dos cristalitos, sendo estes entre 126 a 179 nanômetros. As amostras foram analisadas no infravermelho por Transformada de Fourier com a finalidade de caracterizar a superfície dos óxidos obtidos. A técnica em questão indicou a presença de grupos funcionais provenientes do ácido oleico – solvente que foi utilizado no procedimento de síntese das ferritas ligadas na superfície dos óxidos. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou a morfologia dos filmes das ferritas depositadas sobre substrato de alumina, indicando que a superfície dos filmes apresenta irregularidades e com trincas apenas no caso da ferrita de zinco. Análises de MET permitiram comparar os resultados de tamanho de cristalito estimado a partir dos dados de DRX e analisados pelos histogramas de distribuição de tamanhos a partir das imagens de MET o tamanho de partícula está entre 103 e 127 nm, isto é coerente com os valores estimados por DRX. Análises realizadas de imagens HRTEM comprovaram o caráter monocristalino dos cristais individuais.

Os filmes finos foram caracterizados eletricamente com medição da resistência através do método de duas pontas. As medidas apresentaram uma linearidade no intervalo estudado; indicando assim, um aspecto ôhmico durante as medidas de corrente elétrica versus tensão elétrica, as medidas de termoresistência indicaram que os materiais apresentam características típicas de um semicondutor.

De forma geral, a partir dos resultados obtidos, pode se afirmar que a rota solvotérmica é adequada para a síntese de ferritas de níquel, cobre, cobalto e zinco; utilizando como precursores o acetilacetonato dos respectivos metais e o acetilacetonato de ferro.

REFERÊNCIAS

- Andris Šutka, Kārlis A. Gross, Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 222, January 2016, p. 95-105.
- ATKINS, P. W. *et al.* **Química inorgânica**. 4^a. ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2008.
- BIKIARIS D.; DANIILIA; SISTER; SOTIROPOULOU S.; KATSIMBIRI O.; PAVLIDOU E.; MOUTSATSOU A.P.; CHRYSOULAKIS Y. Ochre-Differentiation Through Micro-Raman And Micro-Ftir Spectroscopies: Application On Wall Paintings At Meteora And Mount Athos, Greece. Elsevier. **Spectrochimica Acta Part A**. n.56, p. 3–18, 1999.
- BRITO, V. L. O.; CUNHA, S. A.; MACHADO, J. P. B.; SILVA, M. R.; NUNES, C. B. Processing and characterization of a Ni-Co ferrite for sensor applications. **Cerâmica**, São Paulo v. 61, p. 341–349, 2015.
- BRONSTEIN, L.; HUANG, X.; RETRUM, J.; *et al.* Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 15, p. 3624–3632, 2007.
- BUSCHOW, K.H.J.; DE BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. New York, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- CALERO-DDELIC, V. L.; RINALDI, C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co_xFe_{3-x}O₄) nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 314, n. 1, p. 60–67, 2007.
- CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- CULLITY, B.D. **Introduction to magnetic materials**. Addison Wesley Publishing Company, 1972
- COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; XIN, C. C.; *et al.* Effect of urea and glycine fuels on the combustion reaction synthesis of Mn-Zn ferrites: Evaluation of morphology and magnetic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier B.V., v. 495, n. 2, p. 503–505, 2010.
- CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. Oxford University Press. New York, v.29, p.53–57, 1994.
- CHOU, J., **Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications**. New York: McGraw-Hill Book Company, 2000.
- CHU, XIANGFENG; JIANG, DONGLI; ZHENG; CHNMOU. The gas-sensing properties of thick film sensors based on nano-ZnFe₂O₄ prepared by hydrothermal method. **Materials Science and Engineering B**. Elsevier. v. 129, p. 150 – 153, 2006.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Indiana: Addison-Wesley Publishing Company, USA, p.531, 1956.

GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2^a Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., p.568, 2009.

DALMASCHIO, C. J. **Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais**. 2012. 87f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2012.

EFFENBERGER, F. B. **Nanomateriais magnéticos para aplicações em terapia e imagem**. 2012. 168f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo. 2012.

FAN, R., CHEN, X. Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Transition Metal Dichalcogenides. **Chemistry of Materials**, China, v. 13, n. 3, p. 802–805, 2001.

GAMES, J.A.; SOUSA, M.H.; SILVA, G.J.; TOURINHO, TOURINHO, F.A.; MESTINIK-FILHO, J.; ITRI, R.; AZEVEDO, G.M.; DEPEYROT, J. Cation distribution in copper ferrite nanoparticles of ferrofluids: A synchrotron XRD and EXAFS investigation. **J. Magn. Magn. Mater.** v. 300, p. 213-216, 2004.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory And Practice**. 1. Ed. New York: John Willy & Sons, INC. p.568, 1996.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GOLDSTEIN, J. *et al.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: A text for biologists, materials scientists, and geologists. **Springer Science & Business Media**. 1999.

GOPAL REDDY, C.V.; MANORAMA, S.V.; RAO, V.J.. Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite. **Sensors and Actuators B**. Elsevier v. 55, p. 90–95, 1999.

GUINIER, A. **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies**. University of Paris. Courier Corporation, 2^a ed. Paris - France, 1956.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, Elsevier, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 2005.

HAZRA, S.; GHOSH, N. N. Preparation of Nanoferrites and Their Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1983–2000, 2014.

HOU, B. Y.; LI, X.; ZHAO, Q.; QUAN, X.; CHEN, G. Electrochemical Method for Synthesis of a ZnFe₂O₄/TiO₂ Composite Nanotube Array Modified Electrode with

Enhanced Photoelectrochemical Activity. **Advanced Functional Materials**, v. 27, p. 2165–2174, 2011.

HYEON, T. Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles. **ChemInform**, v. 34, n. 24, p. 1–15, 2003.

JACINTHO, G. V. M. **Síntese e caracterização de ferrita do tipo MFe_2O_4 ($M = Fe$ e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais**. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

KITTEL, CHARLES. **Introdução à física do estado sólido**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KAMBALE, R. C.; SONG, K. M.; KOO, Y. S.; HUR, N. Low temperature synthesis of nanocrystalline Dy^{3+} doped cobalt ferrite: Structural and magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 5, 2011.

KOTOULAS, A.; GJOKA, M.; SIMEONIDIS, K.; *et al.* The role of synthetic parameters in the magnetic behavior of relative large hcp Ni nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 5, p. 1897–1908, 2011.

LAMER, VICTOR K.; DINEGAR, ROBERT H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the american chemical society**, v. 72, n.11, p.4847-4854, 1950.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; *et al.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, 2008.

LEE, J.-G.; PARK, J. Y.; OH, Y.-J.; KIM, C. S. Magnetic properties of $CoFe_2O_4$ thin films prepared by a sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 5, p. 2801–2805, 1998.

LV, HONGJIN; MA, L.; ZENG, P.; KE, D.; PENG, T. Synthesis of floriated $ZnFe_2O_4$ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 18, p. 3665-3672, 2010.

MANSOUR, S. F. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite. **Egypt. J. Solids**, v.28, n.2, p. 263–273, 2005.

MARIA, K.; CHOUDHURY, S.; HAKIM, M. Structural phase transformation and hysteresis behavior of Cu-Zn ferrites. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 42-52, 2013.

MCCLURE, D. S. The distribution of transition metal cations in spinels. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 3, n. 3–4, p. 311–317, 1957.

MERKYS, A., VAITKUS, A., BUTKUS, J., OKULIČ-KAZARINAS, M., KAIRYS, V. & GRAŽULIS, S. "COD :: CIF :: Parser: A linguagem Perl". **Journal of Applied**

Crystallography p.49, 2016.

MOUALLEM-BAHOUT, M., BERTRAND, S., PEÑA, O. Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, v.178, p.1080-1086, 2005.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA V. R.; MALAGUTTI, A. R. R. C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

MUNIZ, E. P.; PROVETI, J. R. C.; PEREIRA, R. D.; *et al.* 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, 2012.

PENG, S.; XIE, J.; SUN, S. Synthesis of Co/MFe_2O_4 (M=Fe, Mn) core/shell nanocomposite particles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 7, p. 1560–1564, 2008.

PODDAR, P.; GASS, J.; REBAR, D. J.; *et al.* Magnetocaloric effect in ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 307, n. 2, p. 227–231, 2006.

RANE, K. S.; VERENKAR, V. M. S.; SAWANT, P. Y. Hydrazine method of synthesis of $\gamma-Fe_2O_3$ useful in ferrites preparation. Part IV \pm preparation and characterization of magnesium ferrite, $MgFe_2O_4$ from $\gamma-Fe_2O_3$ obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato- hydrazinates. **Journal of materials science**, v. 10, p. 133–140, 1999.

REJANDRA, M.; PULLAR, R.C.; BHATTACHARYA, A.K.; DAS, D.; CHINTALAPUDI, S.N.; MAJUMDAR, C.K. Magnetic properties of nanocrystalline $CoFe_2O_4$ powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. **J. Magn. Mater.** v. 232, p. 71-83, 2001.

REZLESCU, N.; REZLESCU, E.; TUDORACHE, F.; POPA, P. D. Some Spinel Oxide Compounds as Reducing Gas Sensors. **Sensors & Transducers Journal**, v. 78, n. 4, p. 1134-1142, 2007.

ROONASI, P.; HOLMGREN, A. A fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nanoparticle surface. **Applied Surface Science**, v.255, n.11, p.5891-5895, 2009.

SANTOS, P. R. C. **Síntese, sinterização e caracterização de ferrita de níquel**. 2014. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SATYANARAYANA, L.; MADHUSUDAN REDDY, K.; MANORAMA, S.V. Nonosized spinel $NiFe_2O_4$: A novel material for the detection of liquefied petroleum gas air. **Material Chemistry and Physics**, v. 82, p. 21-26, 2003.

SCARDI, P. L., L. MAISTRELLI, P. Experimental determination of the instrumental broadening in the Bragg–Brentano geometry. **Powder Diffraction**, v. 9, n. 03, p. 180-186, 1994.

SILVA, F. B. F. **Estudo da influência dos parâmetros de síntese na preparação de nanopartículas de óxidos magnéticos de ferro por rota solvotérmica**. 2013. 66f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2013.

SILVA, L. F. ; LOPES, O. F.; CATTO, A. C.; *et al.* Hierarchical growth of ZnO nanorods over SnO₂ seed layer: insights into electronic properties from photocatalytic activity. **RSC Adv.**, v.6, n.3, p. 2112–2118, 2016.

SILVA, M. S. **Estudo das propriedades magnéticas das ferritas Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ sintetizadas pelo método da reação de combustão**. 2010. 71f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

SKOOG, DOUGLAS A.; HOLLER, F. JAMES; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5^a. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOHN, J. R.; II LEE, S. Adsorption Of Acetylacetone On Layer Silicate Containing Various Interlayer Cations. H. Chon, S.-K. Ihm and Y.S. Uh (Editors) Elsevier Science B.V., v. 105, p. 1763–1770, 1997.

SUGIMOTO, M. The Past , Present and future of ferrites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 2, p. 269–280, 1999.

TIROSH, E.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G. Optimizing Cobalt Ferrite Nanocrystal Synthesis Using a Magneto-optical Probe. **American Chemical Society**, v.18 n.2, p. 465–470, 2006.

VARMA, P. C. R.; MANNA, R. S.; BANERJEE, D.; *et al.* Magnetic properties of CoFe₂O₄ synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: a comparative study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 453, n.1, p. 298–303, 2008.

VEJPRAVOVA, J.; PLOCEK, J.; NIZNANSKY, D.; HUTLOVA, A.; REHSPRINGER, J. L.; SECHOVSKY, V. Sol-Gel Fabricated CoFe₂O₄/SiO₂ Nanocomposites: Synthesis and Magnetic Properties. **IEEE Transactions On Magnetics** , v. 41, n.10, p. 3469-3471, 2005.

XU, Z.; SHEN, C.; HOU, Y.; GAO, H.; SUN, S. Oleylamine as Both Reducing Agent and Stabilizer in a Facile Synthesis of Magnetite Nanoparticles. **Chem. Mater.** v.21, p. 1778–1780, 2009.

WALDRON, R.D. Infrared spectra of ferrites. **Physical review**. v.99, n.6, p.1727-1735, 1955.

WOO, K.; HONG, J.; CHOI, S.; *et al.* Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. **Chem. Mater.**, v.16, n.14, p. 2814–2818, 2004.

YOKOYAMA, M.; SATO, T.; OHTA, E.; SATO, T. Magnetization of cadmium ferrite prepared by coprecipitation. **J. Appl. Phys.** v. 80(2), p. 1015-1019, 1996.

ZHIYUAN, L.; MAOREN, X.; QINGQIU, Z. Effects of iron deficiency on magnetic properties of $(\text{Ni}_{0.76}\text{Zn}_{0.24})\text{O}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.575}$ ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 219, n. 9, p.9-14, 2000.

ZHOU, W.; THOMAS, J. M. HRTEM surface profile imaging of solids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 1, p. 75–83, 2001.