

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

JOMAR JOSÉ KNAIP RIBEIRO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 e
 NiFe_2O_4 PELO MÉTODO SOL-GEL ADAPTADO**

São Mateus

2018

JOMAR JOSÉ KNAIP RIBEIRO

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 PELO MÉTODO SOL-GEL ADAPTADO

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, na área de concentração Eficiência Energética.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz.

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Dias Pereira.

São Mateus – ES

2018

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

R484s Ribeiro, Jomar José Knaip, 1993-
Síntese de nanopartículas de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 pelo método Sol-Gel adaptado / Jomar José Knaip Ribeiro. – 2018.
102 f. : il.

Orientador: Eduardo Perini Muniz.
Coorientador: Rodrigo Dias Pereira.
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Nanopartículas. 2. Resíduos. 3. Ferrita. I. Muniz, Eduardo Perini, 1973-. II. Pereira, Rodrigo Dias, 1977-. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

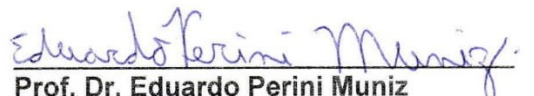
JOMAR JOSÉ KNAIP RIBEIRO

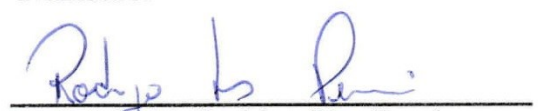
**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 PELO
MÉTODO SOL-GEL ADAPTADO**

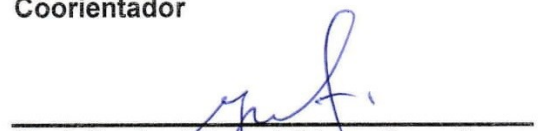
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

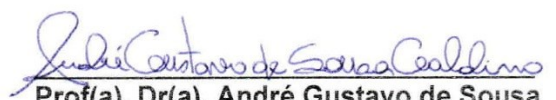
Aprovada em 10 de agosto de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA


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


Prof(a). Dr(a). Rodrigo Dias Pereira
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador


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


Prof(a). Dr(a). André Gustavo de Sousa
Galdino
Instituto Federal do Espírito Santo

Agradecimentos

Gratidão e humildade nos fazem seguir em frente em busca de nossos anseios.

Primeiramente, agradeço a Deus, e a Cristo, o maior de todos os mestres, por todas as vitórias alcançadas que me fizeram ter forças pra prosseguir com fé e determinação, procurando sempre me basear em seus ensinamentos.

À minha mãe Lausimar e ao meu pai José, que apesar das dificuldades sempre estiveram do meu lado me apoiando nos momentos bons e também naqueles difíceis. A luta que vocês expressam ajudando as pessoas, em especial a Tia Oneida, me fizeram tornar uma pessoa melhor. Aos meus familiares, por todos os conselhos, apoio e todos ensinamentos que ampliaram os meus conceitos de gratidão.

À minha namorada Luana Brandão que foi o principal pilar dessa caminhada. Apoiando desde o início da graduação e me motivando a focar nos estudos. Agradeço pelo amplo companheirismo, amor e paciência durante estes seis anos, que me fizeram ter forças para seguir em frente.

Aos Professores Dr. Eduardo Perini Muniz e Dr. Rodrigo Dias Pereira, pela orientação, atenção, compreensão e ensinamentos, em prol do desenvolvimento desse trabalho e do meu amadurecimento profissional. Aos Professores Dr. José Rafael Cápua Proveti, Dr. Breno Rodrigues Segatto, Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto e Dr. Marcio Solino Pessoa pelos ensinamentos durante a graduação e mestrado.

Aos Técnicos da UFES, Pedro Couto pelo apoio e amizade nos laboratórios do PPGEN e Luar Santana de Paula pelo auxílio com as medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), pela sua prontidão nos agendamentos das medidas e sua atenção e ao Laboratório de Plasma Térmico da UFES. Aos amigos do laboratório, Felipe Dalvi, Leticia Silveira, Luana Miranda, Tamires Lacerda e Lilian Baptisti, que me acompanharam e tornaram as rotinas mais leves e descontraídas.

Pelos recursos provenientes do Projeto da Vale para a compra dos reagentes para a síntese das ferritas de cobalto. Pelo Laboratório de Caracterização Física de Materiais do PPGEN por ter fornecido os nitratos para a síntese das demais ferritas e toda a estrutura para a síntese dos materiais.

Por fim, agradeço a CAPES e à UFES pelo apoio financeiro durante o curso.

Resumo

Neste estudo foi avaliada a produção de estruturas de ferritas do tipo espinélio AFe_2O_4 (A= Co e Ni) utilizando uma rota alternativa para a confecção de nanomateriais, a partir da inserção como meio reacional de particulados secos de rejeitos provenientes do processamento de sucos de laranja e maracujá. Para a caracterização dos materiais foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para as ferritas de níquel e cobalto, os precursores foram produzidos por meio da solução entre nitratos, água destilada e particulados secos dos rejeitos, sendo dispostos em um refratário e encaminhados para um forno convencional nas condições de 353 K por 24 h. Especificamente para a ferrita de cobalto, foram utilizados os rejeitos de laranja, e avaliadas as concentrações do particulado nos níveis de 20, 40 e 60 g.L⁻¹, bem como a temperatura de calcinação de 873, 973, 1073 e 1173 K por 6 h para a obtenção dos pós nanométricos. Ambos fatores mostraram-se favoráveis para a síntese dos materiais, porém a concentração mostrou-se mais significativa para a obtenção de pós de ferrita de cobalto, pois apresentou maiores graus de pureza na condição de 60 g.L⁻¹. Foi avaliado o tempo de calcinação nas condições de 873 K por 1, 2, 3 e 6h, porém este fator não mostrou-se significativo. A partir dos valores ótimos para concentração e o tempo de calcinação, as ferritas de níquel foram produzidas utilizando os rejeitos do maracujá, explorando diferentes temperaturas para o tratamento isotérmico nas condições de 573, 673, 773, 873, 973, 1073, 1173 e 1273 K e 1 h. Constatou-se para a síntese, o mesmo comportamento dos particulados laranja, sendo obtidos materiais nanocristalinos de ferrita com estrutura do tipo espinélio possuindo alto grau de pureza e apresentando a influência positiva neste parâmetro com a temperatura de calcinação. Os resultados demonstraram-se bastante satisfatórios com porcentagens da fase ferrita acima de 98 % para ambos materiais produzidos.

Palavras-chaves: Ferrita. Espinélio. Sol-Gel. Resíduos. Maracujá. Laranja.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the production of AFe_2O_4 ($A = Co$ ou Ni) spinel type ferrites using an alternative route for the preparation of nanomaterials, from the insertion as a reaction medium of dry particulate tailings from the processing of orange or passion fruit juice. For the characterization of the materials, the techniques of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X- ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were used. For the nickel and cobalt ferrites, the precursors were produced by means of the solution between nitrates, distilled water and dry particulates of the tailings, being placed in a refractory and sent to a conventional kiln under the conditions of 353 K for 24 h. Specifically for cobalt ferrite, the orange tailings were used, and particulate concentrations were evaluated at the levels of 20, 40 and 60 $g.L^{-1}$, as well as the calcination temperature of 873, 973, 1073 and 1173 K for 6h to obtain the nanometric powders. Both factors proved to be favorable for the synthesis of materials, but the concentration was more significant for obtaining cobalt ferrite powders, as higher purity levels were obtained in the 60 $g.L^{-1}$ condition. The effect of calcination time was evaluated under the conditions of 873 K for 1, 2, 3 and 6h, but this factor was not significant. From the optimum values for concentration and calcination time, the nickel ferrites were produced using the passion fruit tailings, using different temperatures for the isothermal treatment under the conditions of 573, 673, 773, 873, 973, 1073, 1173 and 1273 K and 1 h. For the synthesis, the same behavior of the orange particles was observed, obtaining nanocrystalline ferrite materials with spinel-like structure having a high degree of purity with a positive influence on this parameter from the calcination temperature. The results were satisfactory with percentages of the ferrite phase above 98% for both materials produced.

Keywords: Ferrite. Spinel. Sol-Gel. Waste. Passion fruit. Orange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Evolução das publicações relacionadas às ferritas do tipo espinélio a partir do ano de 2007.	17
Figura 2-Estrutura geral do Espinélio inverso (NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4).	21
Figura 3- Etapas do Método Pechini	25
Figura 4- Mecanismo da reação para formação das nanopartículas utilizando extratos de plantas.	26
Figura 5- Fluxograma da Metodologia adotada no trabalho.	28
Figura 6-Metodologia para obtenção do particulado da laranja.....	30
Figura 7-Fluxograma do Procedimento Experimental.	33
Figura 8-Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).	34
Figura 9- FTIR: (a) acessório para transmitância; (b) acessório para reflectância atenuada.	36
Figura 10 – Difrátômetro de Raios-X.....	37
Figura 11-Interface do software MAUD.	37
Figura 12- Microscópio eletrônico (LPT - UFES).....	38
Figura 13-Espectros de absorção no infravermelho para os particulados de maracujá e a laranja.....	41
Figura 14- pH das soluções (água destilada + particulado de laranja) apresentando comportamento exponencial em relação a concentração dos produtos.....	42
Figura 15-Espectros de Infravermelho das pré-ferritas sob diferentes concentrações.	43
Figura 16 - Espectros de Infravermelho das pré-ferritas sob diferentes concentrações.	45
Figura 17 - Espectros de FTIR das ferritas de CoFe_2O_4 relacionadas ao planejamento fatorial completo 3^2 , explorando diferentes concentrações e temperaturas.	46
Figura 18 - Espectro de FTIR da CoFe_2O_4 tratada isotermicamente à 1073 K e produzida à concentração de 20 g.L^{-1} . As linhas verdes representam as deconvoluções utilizadas no ajuste.	47

Figura 19- Espectro de FTIR da CoFe_2O_4 tratada isotermicamente à 873 K.....	48
Figura 20- Relação das larguras dos picos no sítio octaédrico.	49
Figura 21- Variação do centro do pico relacionado ao sítio octaédrico com a variação da temperatura.	50
Figura 22 - Difrátogramas das ferritas de 973 K produzidas sob diferentes concentrações.	51
Figura 23 - Difrátograma para as ferritas produzidas à 1073 K sob diferentes concentrações.	52
Figura 24- Difrátograma para as ferritas produzidas à 1173 K sob diferentes concentrações.	52
Figura 25- Difrátograma para as ferritas produzidas à 873 K sob diferentes concentrações.	53
Figura 26- Difrátograma para as ferritas produzidas à 20g.L^{-1} sob diferentes temperaturas.	54
Figura 27- Difrátograma para as ferritas produzidas à 40g.L^{-1} sob diferentes temperaturas.	54
Figura 28- Difrátograma para as ferritas produzidas à 60g.L^{-1} sob diferentes temperaturas.	55
Figura 29 - Variação da percentagem de fase ferrita com as variáveis independentes.	56
Figura 30- Variação do tamanho de grão das ferritas em relação as variáveis independentes.	57
Figura 31 – Micrografias para as amostras nas condições de 60g.L^{-1} de concentração de particulado nas temperaturas de 873 K (a), 973 K (b), 1073 K (c) e 1173 K (d).....	59
Figura 32- Espectros para os diferentes tempos de calcinação na temperatura de 873 K.	60
Figura 33- Espectro de FTIR da CoFe_2O_4 tratada isotermicamente à 873 K e produzida à concentração de 60g.L^{-1} em 1h (a) e 6 h (b). As linhas verdes representam as deconvoluções utilizadas no ajuste.	61
Figura 34- Difrátograma para as ferritas produzidas à 873 K sob diferentes tempos de calcinação.	63
Figura 35 - Espectros por reflectância difusa do particulado contendo pectina.....	64

Figura 36- Espectros de Infravermelho para análise da réplica de pré-ferrita em 60 g.L ⁻¹	65
Figura 37-Espectros de Infravermelho para análise da réplica de pré-ferrita em 40 g.L ⁻¹	65
Figura 38- Difrátogramas de Raios-X para análise da réplica de ferrita em 973 K e 60 g.L ⁻¹	66
Figura 39-Difrátogramas de Raios-X para análise da réplica de ferrita em 1073 K e 40 g.L ⁻¹	67
Figura 40 - Espectro de infravermelho para análise da réplica de ferrita em 973 K e 60 g.L ⁻¹	68
Figura 41-Espectro de infravermelho para análise da réplica de ferrita em 1073 K e 40 g.L ⁻¹	68
Figura 42- Espectros de absorção no infravermelho para o precursor da ferrita de níquel.....	70
Figura 43- Espectros de infravermelho da ferrita de níquel.....	71
Figura 44- Espectro de FTIR da NiFe ₂ O ₄ tratada isotermicamente à 773 K e produzida à concentração de 60 g.L ⁻¹ . As linhas verdes representam as deconvoluções utilizadas no ajuste.....	72
Figura 45-Espectro de FTIR da NiFe ₂ O ₄ tratada isotermicamente à 1073 K e produzida à concentração de 60 g.L ⁻¹ . As linhas verdes representam as deconvoluções utilizadas no ajuste.....	73
Figura 46- Difrátogramas de Raios-X para as amostras de Ferrita de Níquel.....	74
Figura 47- Variação da porcentagem de fase das ferritas de níquel com a temperatura.....	75
Figura 48- Comportamento do aumento do grão cristalino com a temperatura.....	76
Figura 49-Micrografias para as amostras nas condições de 60 g.L ⁻¹ de concentração de particulado nas temperaturas de 573 K (a), 673 K (b), 773 K (c) e 873 K (d).....	77
Figura 50-Micrografias para as amostras nas condições de 60 g.L ⁻¹ de concentração de particulado nas temperaturas de 973 K (a), 1073 K (b), 1173 K (c) e 1273 K (d) com magnificação de 100 x.....	78
Figura 51- Micrografias para as amostras nas condições de 60 g.L ⁻¹ de concentração de particulado nas temperaturas de 973 K (a), 1073 K (b), 1173 K (c) e 1273 K (d).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Arranjo dos íons metálicos em uma célula unitária de uma ferrita $A.Fe_2O_3$ (A= Metal de transição).....	20
Tabela 2-Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 3^2 - Ferrita de Cobalto.....	35
Tabela 3-Bandas de absorção associadas aos precursores.....	44
Tabela 4- Resultados da deconvolução para o sítio octaédrico.....	48
Tabela 5- Resultados ajustados para as ferritas de cobalto, obtidos pela análise no <i>software</i> MAUD.....	58
Tabela 6- Resultados para a deconvolução dos espectros.....	62
Tabela 7- Resultados ajustados obtidos pela análise dos Difratogramas com a utilização do <i>software</i> MAUD.....	63
Tabela 8- Resultados ajustados pela análise dos Difratogramas com a utilização do <i>software</i> MAUD.....	67
Tabela 9- Resultado das deconvoluções para as réplicas.....	69
Tabela 10- Resultados ajustados obtidos pela análise dos Difratogramas com a utilização do <i>software</i> MAUD.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
T	Temperatura	K
n_p	Número de mols de ferrita produzidos	n
V_{ad}	Volume de água destilada	L
C_e	Concentração da solução do particulado da laranja e maracujá em água destilada	$g.L^{-1}$
T_g	Tamanho de grão cristalino	nm
C_{B-Octa}	Centro da banda associada ao sítio octaédrico	cm^{-1}
$C_{B-Tetra}$	Centro da banda associada ao sítio tetraédrico	cm^{-1}
$FWHM_{octa}$	Largura a meia altura da banda do sítio octaédrico	cm^{-1}
$FWHM_{tetra}$	Largura a meia altura da banda do sítio tetraédrico	cm^{-1}
MM	Massa molar	$g.mol^{-1}$

SIGLAS

Símbolo	Descrição
Co	Cobalto
CoFe₂O₄	Ferrita de cobalto
Co²⁺	Cátion metálico de cobalto divalente
Fe	Ferro
Fe²⁺	Cátion metálico de ferro divalente
Fe³⁺	Cátion metálico de ferro trivalente
Fe₂O₃	Hematita
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
MAUD	<i>Materials Analysis Using Diffraction</i>
Ni	Níquel
Ni²⁺	Cátion metálico de Níquel divalente
NiFe₂O₄	Ferrita de Níquel
NiO	Óxido de Níquel
DRX	Difração de Raios-x
ATR	<i>Attenuated total reflection</i>
DRIFT	<i>Diffuse reflectance infrared spectroscopy</i>
NiFe₂O₄	Ferrita de Níquel
NiO	Óxido de Níquel
ICDS	<i>Inorganic Cristal Structure Database</i>
PNRS	Política Nacional dos Resíduos Sólidos
GIPM	Grupo Interdisciplinar em Pesquisas de Materiais

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
2. FERRITAS DO TIPO ESPINÉLIO E TÉCNICAS DE OBTENÇÃO	20
2.1. Estrutura Cristalina Espinélio	20
2.1.1. Ferrita de Cobalto	21
2.1.2. Ferrita de Níquel	22
2.2. Método Sol-Gel	23
2.2.1 Rota Sol-Gel Aquosa	24
2.2.2 Rota Sol- Gel Não Aquosa	24
2.3 “Precursores verdes” para a síntese de nanopartículas	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Materiais	29
3.2. Método: Síntese das ferritas	31
3.3 Planejamento de Experimentos	34
3.3.1 Planejamento Experimental: Ferrita de Cobalto	35
3.3.2. Planejamento Experimental: Ferrita de Níquel	35
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	36
3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36
3.3.2. Difração de Raios-X (DRX)	36
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Particulado de Laranja e Maracujá	40
4.2. Ferrita de Cobalto	41
4.2.1 Precursor da Ferrita de Cobalto	41
4.2.2 Análise da Ferrita de Cobalto	46
4.2.3. Redução do tempo de tratamento térmico	60
4.2.4. Análise da reprodutibilidade para o método de Síntese verde	63

4.3. Ferrita de Níquel	69
4.3.1. Precursor da Ferrita de Níquel.....	69
4.3.2. Caracterização da Ferrita de Níquel	70
5. CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
Apêndice	90
Apêndice I	91
Refinamento MAUD	91
Apêndice II	94
Rotina para a deconvolução dos espectros de FTIR (Peak analyser- Origin 2017).....	94
Apêndice III	95
Anexo	96
Anexo I.....	97
ARQUIVO DE INFORMAÇÃO CRISTALOGRÁFICA.....	97
Anexo II.....	101
TRABALHOS EM EVENTOS.....	101

Introdução

1. INTRODUÇÃO

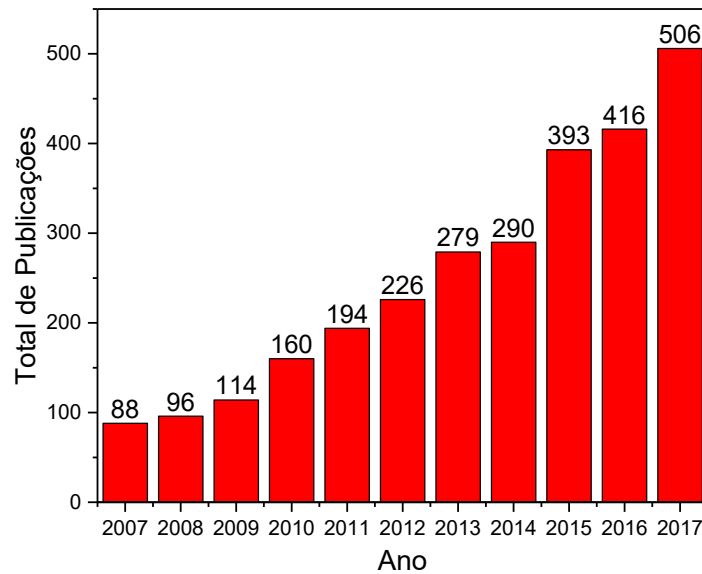
A nanotecnologia consiste de um campo teórico e experimental de aplicação da ciência e da tecnologia que compreende sistemas em nível molecular que exploram as estruturas dos materiais (KUMAR et al., 2012a). As nanopartículas são partículas com dimensões inferiores à 1 μm até escalas atômicas e moleculares ($\approx 0,2$ nm), podendo ser encontradas na forma cristalina ou amorfa (BUZEA; PACHECO; ROBBIE, 2007).

O interesse por materiais nanoestruturados, relaciona-se as novas propriedades e fenômenos que estes geralmente apresentam em relação aos seus componentes massivos (ZARBIN, 2007). Como por exemplo em materiais semicondutores exibem efeitos *de* confinamento quântico e em magnéticos o superparamagnetismo (NARAYANAN; SAKTHIVEL, 2010).

Dentre os nanomateriais, as ferritas nanocristalinas de estrutura do tipo espinélio AFe_2O_4 (A= Co e Ni) são materiais potenciais para resolução de diversos problemas na indústria como no tratamento de poluentes em água (REDDY; YUN, 2016), na aplicação como indutores, materiais magnéticos para alta frequência e em fins biotecnológicos (VALENZUELA, 2012).

Com o objetivo de analisar a evolução das pesquisas relacionadas a esses materiais, foi realizado um estudo bibliométrico para identificar os artigos relevantes e publicados sobre o tema, utilizando a plataforma *Web of Science*[®] entre os anos de 2007 e 2017. Com ferramentas do próprio site e refinando os dados da pesquisa a partir das palavras *ferrite*, *spinel* e *nanoparticles*, foi obtido 2.739 artigos relacionados ao tema. O que enfatiza a larga faixa de publicações e o interesse dos pesquisadores na evolução tecnológica destes materiais, a partir da identificação do aumento do número de publicações relacionadas a esta temática, como evidenciado na Figura 1.

Figura 1-Evolução das publicações relacionadas às ferritas do tipo espinélio a partir do ano de 2007.



Fonte: Web of Science (Jan/2018).

Para obtenção desses materiais, existem na literatura diversas técnicas de preparação como: micela reversa (HASHIM et al., 2015; SINGH et al., 2015), coprecipitação (HOSNI et al., 2017; THOMAS et al., 2017a), moagem (CHEN et al., 2015; MILUTINOV et al., 2017), solvotérmica (BRICEÑO; SUAREZ; GONZALEZ, 2017; CHEN et al., 2017), hidrotermal (BAHIRAEI; HANGI; MONAVARI, 2017; PARAMASIVAN; VENKATESH, 2016) e sol-Gel (ATIF; HASANAIN; NADEEM, 2006).

Entretanto, a maioria desses métodos de produção demandam alta complexidade e custos durante os seus processos, o que pode inviabilizar sua síntese. Nesse sentido, diversos autores trabalham com rotas alternativas na confecção de materiais, como as que utilizam frutas ou cascas de frutas (BASAVEGOWDA; ROK LEE, 2013; KUMAR et al., 2012b; NIGOGHOSSIAN et al., 2015; PROVETI et al., 2015), fungos (MUKHERJEE et al., 2002), bactérias (WRIGHT et al., 2016) e plantas (SADEGHI; GHOLAMHOSEINPOOR, 2015).

A partir de resíduos de frutas, Proveti et al. (2015) produziram ferritas de cobalto por meio da técnica sol-gel proteico, utilizando como meio reacional a pectina extraída do albedo da laranja. Metodologias de síntese como essa são consideradas importantes pois consistem de ferramentas de agregação de valor, que revertem o conceito de “resíduos” e por consequência acarretam na redução do impacto ambiental gerado pelos subprodutos (CHEOK et al., 2017).

No presente trabalho optou-se em desenvolver uma rota alternativa para a síntese das ferritas, mais simples do que a utilizada por Proveti et al. (2015), ao utilizar todos os rejeitos da laranja (casca, semente, albedo e polpa) e não somente o albedo. Além dessa fruta, houve a motivação em desenvolver materiais magnéticos utilizando o maracujá (casca e sementes). Assim, o objetivo geral desse trabalho consiste em sintetizar nanopartículas por meio da metodologia de síntese verde, ao utilizar os rejeitos de laranja (CoFe_2O_4) e maracujá (NiFe_2O_4).

Entende-se ser possível, agregar valor aos resíduos sólidos de laranja e maracujá, produzindo materiais que possam ser aplicados em diversos setores da indústria. Também acredita-se, que essa rota alternativa de síntese possa motivar pesquisadores a explorar outros resíduos que necessitem de uma destinação adequada.

Foi dividido o trabalho nos seguintes objetivos específicos que se relacionam com o geral: (I) estudar e caracterizar os particulados obtidos através da secagem dos rejeitos de laranja e maracujá; (II) avaliar diferentes concentrações de particulado em água para a formação dos precursores; (III) caracterizar os materiais obtidos pela metodologia alternativa de síntese.

Este trabalho está estruturado em cinco seções. Além dessa Introdução, na SEÇÃO 2 foi realizada uma breve revisão bibliográfica a fim de discutir as características gerais dos materiais produzidos, evidenciando as propriedades estruturais e os métodos tradicionais para a obtenção dos materiais, dentre eles, o sol-gel aquoso, não-aquoso e o Pechini, bem como a rota alternativa de Síntese Verde utilizada no estudo.

A SEÇÃO 3 foi evidenciada as etapas de síntese das ferritas e os materiais, métodos e técnicas experimentais adotadas no estudo. O planejamento experimental é delimitado com a identificação dos fatores independentes e dependentes para produção de cada óxido metálico.

A SEÇÃO 4 foi apresentada as análises dos resultados, relacionando as características dos materiais sintetizados $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Co}$ e Ni) com os obtidos por meio dos métodos tradicionais na literatura. Na SEÇÃO 5 são expostas as conclusões do trabalho.

Referencial Teórico

2. FERRITAS DO TIPO ESPINÉLIO E TÉCNICAS DE OBTENÇÃO

2.1. Estrutura Cristalina Espinélio

Na célula unitária da estrutura do tipo espinélio nos sítios (B) de simetria octaédrica, a metade ($1/2$) dos sítios disponíveis estão ocupados pelos íons divalentes e/ou trivalentes que participam da estrutura. Enquanto que o sítio com simetria tetraédrica (A) somente um oitavo ($1/8$) encontram-se ocupados (Tabela 1) (SANPO, 2014).

Tabela 1 – Arranjo dos íons metálicos em uma célula unitária de uma ferrita $A.Fe_2O_3$ (A= Metal de transição).

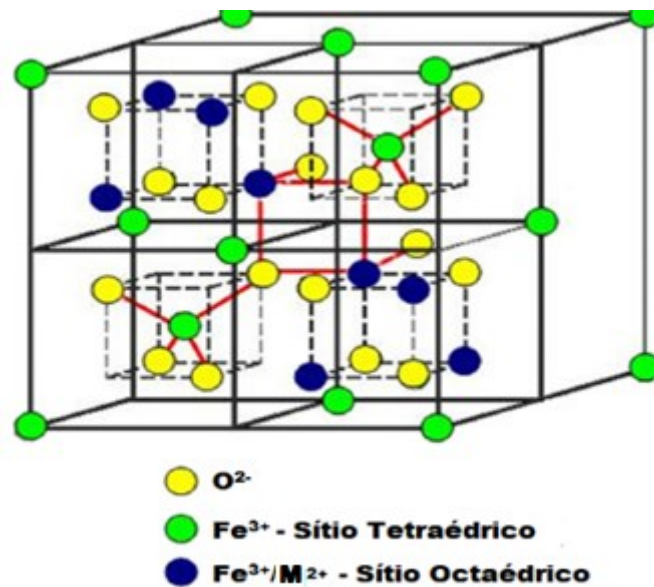
Tipos de sítios intersticiais	Disponíveis	Ocupados	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8M^{2+}$ e $8Fe^{3+}$

Fonte: Adaptado de SANPO (2014).

A representação da distribuição catiônica para as ferritas com estrutura do tipo espinélio, é descrita por $(M_{1-x}Fe_x)_{tetra} [M_xFe_{2-x}]_{octa} (O_4)$, (entre parênteses e colchetes são representados o sítio tetraédrico (A) e sítio octaédrico (B), respectivamente), M representa um cátion metálico divalente e “x” o grau de inversão definido como a fração do sítio A ocupados pelos cátions Fe^{3+} . Possuem duas configurações atômicas padrões, inversa e normal (WAHBA; BAKR MOHAMED, 2015; WALDRON, 1955).

Para a estrutura do tipo espinélio inverso, o parâmetro “x”, apresenta valor igual a um, ou seja, ocorre ocupação completa com os íons trivalentes nos sítios de simetria tetraédrica, representado por $(Fe^{3+})_{tetra}(M^{2+}Fe^{3+})_{octa}(O^{2-})$. As ferritas nanocristalinas de níquel e cobalto possuem essa distribuição de cátions como ilustrado na Figura 2. As propriedades magnéticas destas estruturas dependem da distribuição dos cátions ao longo destes sítios (ABBAS et al., 2011; SIVAKUMAR et al., 2011).

Figura 2-Estrutura geral do Espinélio inverso (NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4).



Fonte: Adaptado de Mund *et.al* (2011).

Nas ferritas com espinélio normal, o grau de inversão é igual a zero e portanto sua distribuição catiônica é descrita por $(\text{M}^{2+})_{\text{tetra}}(\text{Fe}^{3+})_{\text{octa}}(\text{O}^{2-})$, em que 8 íons divalentes estão localizados no sítio tetraédrico e 16 íons trivalentes no sítio octaédrico (ATIF; HASANAIN; NADEEM, 2006; QIN et al., 2017).

2.1.1. Ferrita de Cobalto

A Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) possui estrutura espinélio inversa, na qual os íons Co^{2+} estão localizados no sítio octaédrico e os íons de Fe^{3+} no sítio tetraédrico e octaédrico (ROOKSBY; WILLIS, 1953). O material possui estrutura cristalina cúbica, com grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{-m}$ (com valores médios dos parâmetros de rede de $a=b=c=8,350 \text{ \AA}$).

As nanopartículas de ferrita de cobalto despertam interesse científico, devido as suas propriedades magnéticas que podem ser manipuladas em diversas aplicações industriais e tecnológicas, tais como: sensores (CALTUN et al., 2008), ressonância magnética (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013), sistemas de armazenamento de informação, absorção de micro-ondas (MATHEW; JUANG, 2007), catálise oxidativa (WAAG et al., 2017) e adsorventes de poluentes em água (GAN et al., 2016; REDDY; YUN, 2016).

São reportados na literatura, diferentes métodos de obtenção das ferritas de cobalto como por exemplo: moagem (GALIZIA et al., 2017; PONCE et al., 2013), hidrotermal (ALLAEDINI; TASIRIN; AMINAYI, 2015; PARAMASIVAN; VENKATESH, 2016; ZHAO et al., 2008), co-precipitação (HOUSHIAR et al., 2014; LIU et al., 2011; ROHILLA et al., 2011), combustão (PRABHAKARAN; HEMALATHA, 2016) (THOMAS et al., 2017b) e sol-gel (SAJJIA et al., 2014) (ZANDI KHAJEH et al., 2015).

2.1.2. Ferrita de Níquel

Nos últimos anos, cresce o interesse pela maior compreensão dos materiais nanoestruturados de Ferritas de Níquel (NiFe_2O_4), devido às suas propriedades de adsorção (HOU et al., 2011), fotocatalíticas (XIONG et al., 2012) e superparamagnéticas (EL-SAYED et al., 2017) configurando-se assim, como materiais com alto potencial para aplicação em diversas áreas. São identificadas na literatura a atuação como catalisadores (BENRABAA et al., 2012), sensores de umidade e gás liquefeito de petróleo (SRIVASTAVA et al., 2016) e em aplicações biomédicas (LASHERAS et al., 2016).

Para a síntese desses materiais, diversos métodos de preparação vêm sendo utilizados, tais como: sol-gel (MALIK et al., 2010), coprecipitação (MAAZ et al., 2009), citrato (EL-SAYED et al., 2017), micela reversa (KALE; GUBBALA; MISRA, 2004), sonoquímico, sonoeletoquímico e eletroquímico (GALINDO et al., 2014).

O desenvolvimento de métodos alternativos para a produção de Ferritas de Níquel que busquem em suas premissas a minimização dos custos e simplificação dos processos de produção são necessários. A utilização de subprodutos oriundos das atividades relacionadas ao processamento de sucos, podem vir a agregar valor à estes materiais quando reutilizados em seu ciclo produtivo ou em outros ciclos, como na obtenção de óxidos.

O reaproveitamento de resíduos, no Brasil, está associado as diretrizes da Política Nacional dos Resíduos Sólidos - PNRS (BRASIL, 2010) que determina a aplicação da logística reversa, caracterizada como instrumento de gestão dos resíduos, viabilizando a sua coleta, restituição, reciclagem ou destinação adequada (ROGERS; TIBBEN-LEMBKE, 2001).

Nesse cenário, encontram-se os resíduos gerados pós-consumo do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa L*), que representam cerca de 52% em peso da fruta (CÓRDOVA et al., 2005) e tem o Brasil como o principal produtor mundial, com volumes em torno de 703.489 toneladas em 2016 (IBGE, 2016). Portanto, uma destinação de forma sustentável desses resíduos para a produção de nanomateriais, contribui para a minimização do grande quantitativo de biomassa gerado, e o torna interessante quanto a aspectos econômicos e ambientais.

2.2. Método Sol-Gel

O método sol-gel enquadra-se entre os métodos químicos de síntese de nanopartículas no qual o termo *sol* caracteriza-se pela solução química inicial e o *gel* as cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida em seus interstícios (SANPO, 2014). Tradicionalmente, a formação do *sol* ocorre por meio da hidrólise e condensação de precursores alcóxidos metálicos. Essa fase é usualmente definida como uma solução coloidal, pois abrange um maior número de sistemas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Nesse método ocorre a transição das espécies do sol para o estado gel, onde as partículas coloidais do *sol* se unem formando fibras que se entrelaçam formando um sólido poroso. Após essa etapa, existe uma fase de consolidação dos materiais, dependente das condições de secagem e calcinação (BRINKER; SHERER, 1990).

Dentre as aplicações dos compostos produzidos por essa técnica, incluem o emprego em atividades relacionadas a minimização de impactos ambientais, como o controle da poluição, purificação da água e na remediação de solos (INNOCENZI et al., 2008). Existem duas rotas sol-gel, classificadas de acordo com o meio reacional líquido: aquosa e não-aquosa (NIEDERBERGER, 2007).

2.2.1 Rota Sol-Gel Aquosa

O meio reacional líquido nesta rota é a água, que é responsável pelo fornecimento de oxigênio para as ligações. Em geral, o composto de partida pode ser: (a) inorgânico, (b) um sal metálico (nitrato, cloreto, sulfato) ou (c) composto organometálico, como um alcóxido. Dentre esses, os mais utilizados são os alcóxidos, que reagem mais rapidamente com a água (SANPO, 2014).

Segundo Corriu e Leclercq (1996), devido à ação dupla da água como ligante e solvente, essa rota consiste de um mecanismo complexo de produção de materiais, pois na maioria dos casos envolve reações de condensação, agregação e hidrólise, que geram significativa sensibilidade nos procedimentos experimentais, e que podem acarretar em falta de reprodutibilidade do método de síntese.

2.2.2 Rota Sol- Gel Não Aquosa

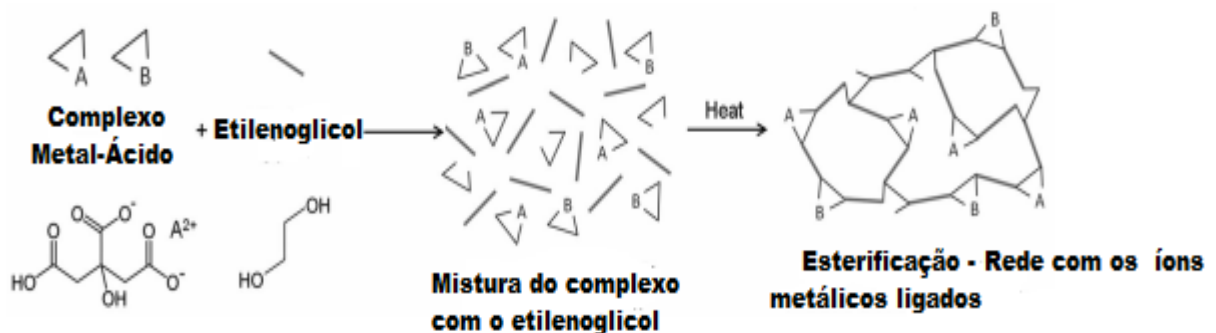
Nesta rota, a água é substituída por um solvente orgânico que permite uma maior variedade de substâncias que participem como precursores, tais como sais inorgânicos, alcóxidos, acetatos e acetilatos metálicos. O oxigênio que atua na formação da nanopartícula é proveniente do solvente (éter, álcool, ácido, cetona e aldeído) ou do precursor utilizado na síntese (alcóxidos ou acetilacetatos) (INOUE; KOMINAMI; INUI, 1993).

A principal vantagem da rota não-hidrolítica em relação à aquosa está na obtenção de materiais cristalinos a uma demanda menor de temperatura, devido a maior reatividade da ligação oxigênio-carbono que promove uma cristalização controlada do material (NIEDERBERGER, 2007).

Em uma das vertentes da química do sol-gel não-aquosa, encontra-se a Rota Pechini de síntese de materiais que versa da transformação de uma rede polimérica orgânica em solução viscosa na fase gel. O principal objetivo desse processo está relacionado à redução da mobilidade dos cátions, sendo que a formação de um meio orgânico-aquoso permite uma distribuição uniforme de íons em meio molecular (PECHINI, 1967).

As características dos ácidos orgânicos inseridos nesse sistema possibilitam a formação de quelatos estáveis entre o ácido cítrico e o cátion metálico. Adiciona-se no sistema, um álcool poli-hidroxílico, que quando aquecido, provoca a transformação do quelato em um polímero com distribuição homogênea (HUÍZAR-FÉLLIX et al., 2012), como ilustrado na Figura 3. Comumente utiliza-se o ácido cítrico como agente quelante e o etilenoglicol como agente polimerizante.

Figura 3- Etapas do Método Pechini



Fonte: Adaptado de Danks, Hall e Schnepf (2016).

Na literatura são reportadas adaptações aos métodos tradicionais de síntese, dentre eles o Pechini, como o trabalho de Majedi, Abbasi e Davar (2016), que utilizaram o suco do limão na preparação do óxido metálico de zircônio. Vale ressaltar, que ao promover um meio ácido para a reação, utilizando frutas cítricas, o método utilizado no presente trabalho para síntese de ferritas é semelhante em vários pontos ao Pechini.

Essa rota é utilizada com êxito por diversos pesquisadores, pois otimiza os parâmetros de síntese relacionados aos aspectos de homogeneidade do material, além da redução na temperatura e tempo de processamento para o alcance da pureza e a obtenção de novas propriedades (OUMEZZINE et al., 2015).

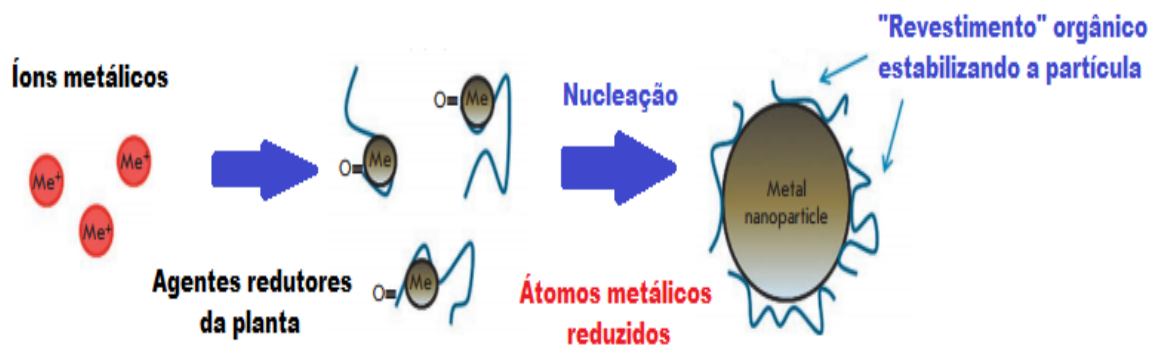
2.3 “Precursores verdes” para a síntese de nanopartículas

Pesquisadores vêm desenvolvendo novas técnicas para a produção de compostos metálicos nanoestruturados, denominada de “Síntese verde” ou “Biossíntese”, caracterizada pela busca de simplicidade, minimização de custos de produção e que são integradas aos conceitos de sustentabilidade durante as diversas fases de preparação do material.

Nessa linha de pesquisa, autores exploram suas nuances e utilizam novos precursores, como: frutas (PROVETI et al., 2015), fungos (MUKHERJEE et al., 2002), bactérias (WRIGHT et al., 2016) e plantas (SADEGHI; GHOLAMHOSEINPOOR, 2015).

Diversos mecanismos são propostos com o objetivo de explicar a ação dos “precursores verdes” durante as diversas etapas de síntese do material, como reportado pelos autores Makarov *et al.* (2014), que associam a função dos extratos das plantas e seus grupos funcionais atuando na redução dos íons do metal e estabilizando suas partículas, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4- Mecanismo da reação para formação das nanopartículas utilizando extratos de plantas.



Fonte: Adaptado de Makarov *et al.* (2014)

Substâncias presentes nas plantas como os flavonoides detêm habilidade de ativar quelatos e promover a redução dos íons metálicos. Além de conter em sua estrutura, a presença de diversos grupos funcionais capazes de ajudar na síntese das nanopartículas (JEEVANANDAM; CHAN; DANQUAH, 2016). Na literatura são identificados estudos, em que bandas associadas aos grupos carbonila, tiol e amina apresentam potencial para o favorecimento do crescimento dos cristais (HE et al., 2007).

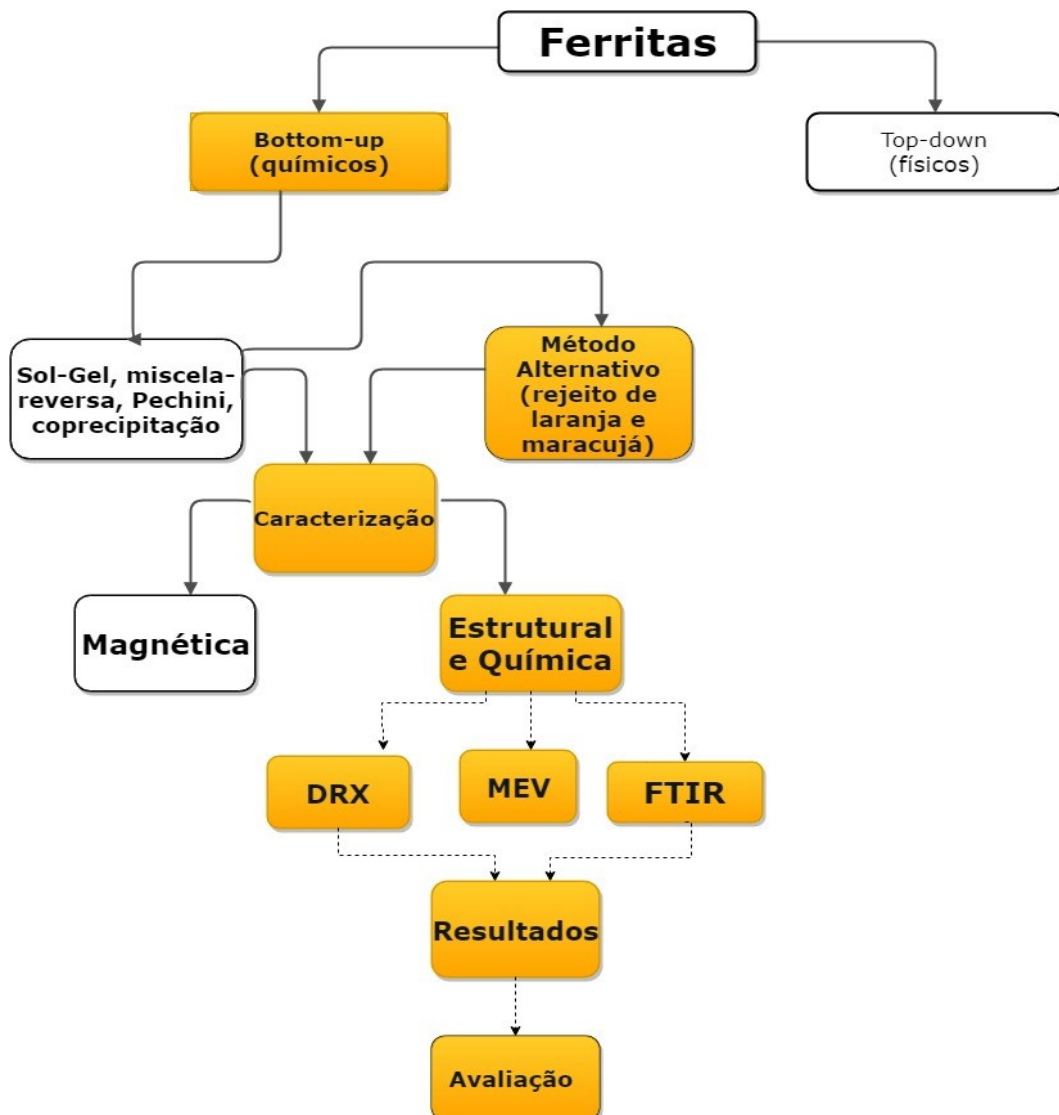
Nesse contexto, novas rotas de síntese de ferritas vêm sendo desenvolvidas, tendo como foco principal a redução de custos e a consequente viabilização nos processos de produção. Dentre essas, podemos citar a técnica sol-gel proteico que utiliza grandes cadeias de polissacarídeos como precursores, metodologia que foi evidenciada nos trabalhos de Muniz et al. (2013) com a produção de $NiFe_2O_4$ utilizando a água de coco e de Proveti et al. (2015) com a obtenção de $CoFe_2O_4$ por meio da pectina extraída do albedo da laranja.

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi realizada uma adaptação da metodologia sol-gel a fim de produzir ferritas de níquel e cobalto, utilizando como meio reacional rejeitos do maracujá e da laranja. As propriedades estruturais e químicas dos materiais, foram estudadas por meio das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Com os dados obtidos através dessas análises, foram identificados os parâmetros operacionais mais significativos no processo de obtenção dos compostos nanocristalinos. A metodologia adotada nesta dissertação é visualizada pelo fluxograma (cor laranja) na Figura 5.

Figura 5- Fluxograma da Metodologia adotada no trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

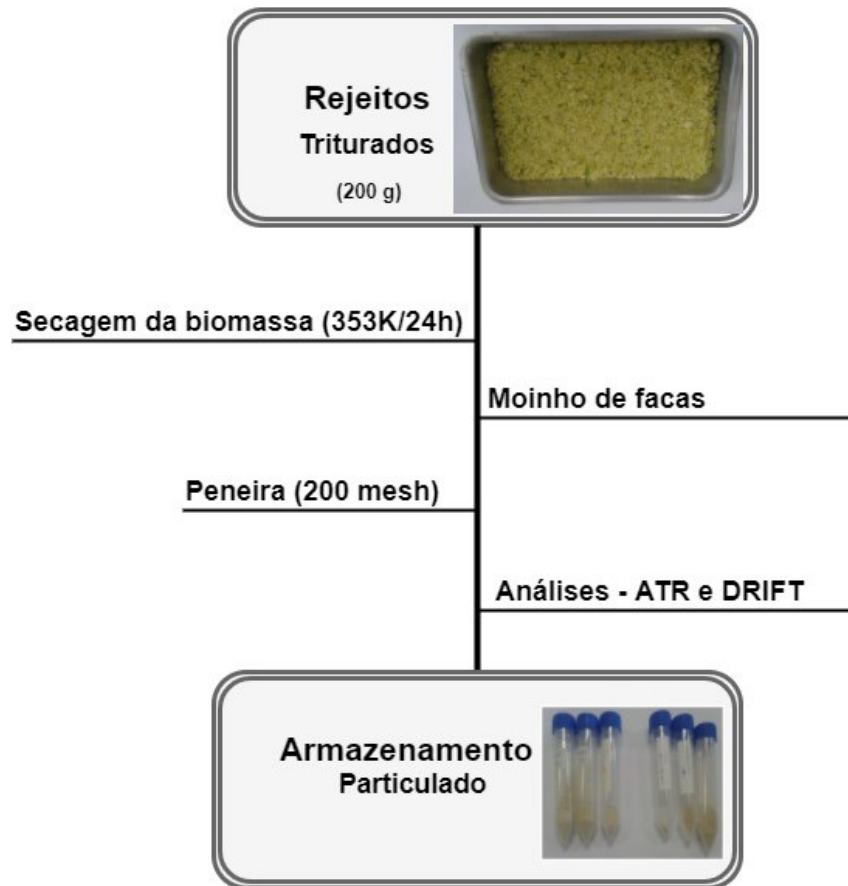
3.1 Materiais

Dentre os materiais utilizados nesse trabalho, destaca-se a obtenção dos particulados provenientes de rejeitos da laranja (casca, albedo, sementes e polpa) e maracujá (albedo e casca) por meio do processo de secagem. Em outro trabalho do Grupo Interdisciplinar de Pesquisas em Materiais (GIPM) foi utilizado o maracujá para produção de ferrita de cobalto.

Inicialmente foram obtidas as biomassas pós processamento de sucos. Em seguida, triturou-se esse material em um processador, diminuindo o tamanho dos resíduos. Para cada biomassa, foram utilizadas 200 g de massa e a transferiu para uma bandeja de alumínio em uma estufa convencional, previamente aquecida a 353 K por 24 h.

Após a secagem, foi encaminhado o particulado grosseiro obtido para um moinho de facas e em seguida realizando a sua separação em partículas menores ou iguais a 75 μm , com auxílio de uma peneira padrão de 200 mesh. Por fim, os particulados obtidos foram armazenados em tubos de centrifugação de 50 ml. Os procedimentos para obtenção do particulado estão exemplificados na Figura 6.

Figura 6-Metodologia para obtenção do particulado da laranja.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como precursores metálicos, foram utilizados sais inorgânicos, dentre eles o nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MM (Massa Molar) = 291,03 g/mol), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MM= 290,81 g/mol) e o nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MM=403,95 g/mol).

Os nitratos para síntese da Ferrita de Cobalto são da marca Dinâmica, e para as demais ferritas da marca VETEC. Em ambas, os graus de pureza são de 98 %. Para todas as sínteses das ferritas, estabeleceu-se os cálculos estequiométricos na razão de 2 mols de nitrato de ferro para cada 1 mol de nitrato cobalto/níquel. A massa dos reagentes utilizada em cada processo é dependente do planejamento experimental adotado e do produto a ser obtido.

3.2. Método: Síntese das ferritas

Inicialmente, foram efetuados os cálculos relacionados às quantidades iniciais de cada espécie (nitratos, água destilada e particulado) conforme o planejamento experimental adotado e a massa de pós de ferrita que deseja-se obter.

Dessa forma, ao ser produzido n_p mols de determinada ferrita (NiFe_2O_4 ou CoFe_2O_4), são definidos, o volume de água destilada (V_{ad}) e a massa do particulado (m_r) (laranja ou maracujá) que serão inseridas no sistema e encaminhados ao tratamento térmico para a obtenção do precursor (pré-ferrita), conforme a metodologia a seguir:

- i. Para obtenção do volume de água destilada (V_{ad}) utiliza-se a razão do número de mols almejada para o produto (n_p), sob um fator de correção de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, a fim de padronizar as sínteses dos materiais por essa metodologia alternativa. Sendo assim, o volume em litros a ser adicionado na solução é expresso pela Equação 1.

$$V_{ad} = \frac{n_p}{0,5} \quad (1)$$

- ii. A quantidade de massa do particulado (laranja ou maracujá), relaciona-se ao volume de água destilada V_{ad} (L) com a concentração da solução C_e (g.L^{-1}) (água destilada + particulado) delimitada pelo planejamento experimental (escolha da concentração). A partir destes dados, por meio da Equação 2, a massa do rejeito seco m_r (g) a ser inserida no sistema é obtida.

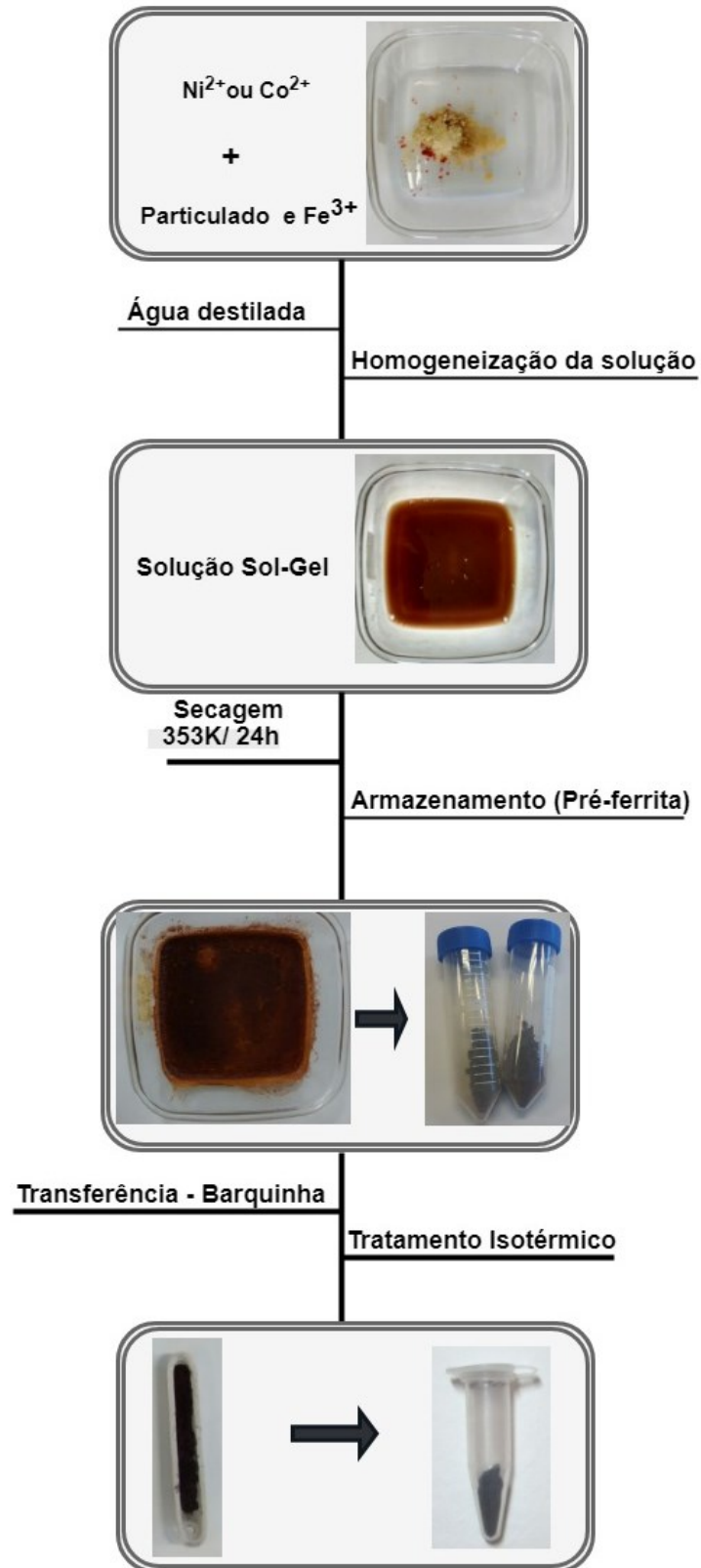
$$m_r = V_{ad} \times C_e \quad (2)$$

Com as quantidades de cada material definidas, foi adicionado os reagentes (água destilada, particulado e nitratos) em um recipiente de vidro com dimensões 12x12 cm e com um bastão de vidro, a solução é homogeneizada. Posteriormente, foi transferida a solução para uma estufa convencional, previamente aquecida, a 353 K por 24 h, obtendo um material seco, contendo o precursor (pré-ferrita) para a produção dos materiais. Os produtos são reservados em tubos de centrifugação de 50 ml.

Por fim, foi submetido os precursores ao tratamento térmico, transferindo-os para barquinhas de alumina e conduzindo-os para um forno Mufla da marca QUIMISR modelo Q318S21. Inicialmente, delimitou-se as temperaturas e tempos de tratamento térmico, de acordo com os intervalos dessas variáveis explorados nos artigos desenvolvidos pelo GIPM em Muniz et al. (2013) e Proveti et al. (2015).

Para toda calcinação, foi mantida a mesma posição das barquinhas dentro do forno, e a massa do precursor em 0,8 g para cada tratamento. Após finalizado o tempo de processamento, armazenamos os pós calcinados em frascos hermeticamente fechados. E então, são caracterizados. O procedimento experimental para a obtenção dos pós nanocristalinos é resumido através de um fluxograma ilustrado na Figura 7.

Figura 7-Fluxograma do Procedimento Experimental.

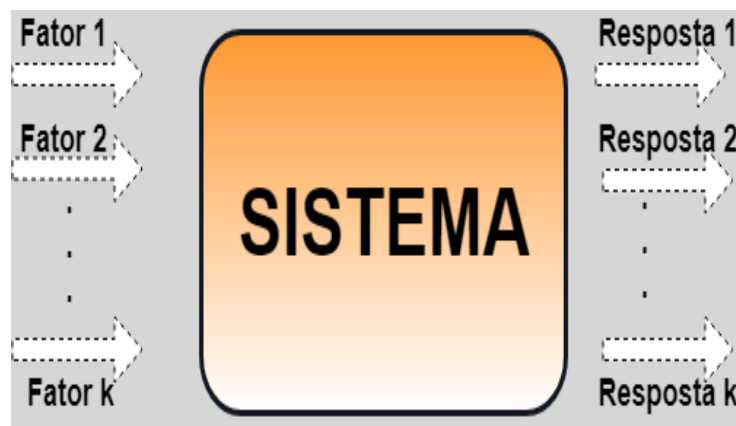


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 Planejamento de Experimentos

Ao utilizar planejamentos experimentais que se baseiam em princípios estatísticos, o pesquisador obtém maiores informações sobre o sistema em estudo, permitindo identificar as relações das variáveis resposta com os fatores independentes. Os fatores, em geral, são as variáveis controláveis, e as respostas são as variáveis nas quais estamos interessados. Ambas podem ser qualitativas ou quantitativas (MASON; GUNST; HESS, 2013). Identificando todos os fatores e respostas, define-se o objetivo que se pretende alcançar com os experimentos, para que assim, seja escolhido o planejamento mais apropriado, como exemplificado na Figura 8.

Figura 8-Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, com intuito de avaliar quantitativamente e qualitativamente a influência de diversos fatores sobre a resposta de interesse, foi utilizada a técnica de planejamento fatorial completo, na qual o número de experimentos necessários (n_{exp}) é relacionada pela expressão: $n_{exp} = N^k$, em que N consiste no número de níveis de uma determinado fator e k é o número de fatores (DUMONT; NUNES; VASCONCELOS, 2016; PIERLOT et al., 2008).

3.3.1 Planejamento Experimental: Ferrita de Cobalto

Foi elaborado para este material, um planejamento de experimentos fatorial 3^k , em que k fatores são avaliados em 3 níveis denotados por: inferior (-1), médio (0) e superior (+1). Os fatores ($k=2$) analisados foram a concentração do particulado (C_e) nos níveis 20, 40 e 60 g.L^{-1} e a Temperatura (T) em 973, 1073 e 1173 K, como sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2-Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial 3^2 - Ferrita de Cobalto.

Variáveis Independentes (k_i)	Níveis		
	-1	0	1
$X_1 - T$ (K)	973	1073	1173
$X_2 - C_e$ (g.L^{-1})	20	40	60

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com os dados de DRX, foram analisadas as variáveis resposta: porcentagem da fase cristalina de ferrita (% fase ferrita) e o Tamanho médio do grão cristalino (T_g). Produziu-se 2 g de ferrita (para cada síntese do precursor) e foi fixado o tempo de tratamento térmico em 6 h para todas as amostras produzidas. Posteriormente foram produzidas amostras à 873 K em todas as concentrações, a fim de minimizar o gastos de obtenção.

3.3.2. Planejamento Experimental: Ferrita de Níquel

A influência da temperatura de tratamento térmico na formação da ferrita de níquel foi avaliada utilizando a condição de concentração com melhores resultados para a obtenção da fase cristalina da ferrita de cobalto (60 g.L^{-1}). Houve a redução do tempo de tratamento térmico para 1h e os rejeitos utilizados foram os de maracujá. Analisou-se em oito níveis a temperatura de tratamento térmico para a formação dos pós de ferrita de níquel: 573, 673, 773, 873, 973, 1073, 1173 e 1273 K. Com os dados de DRX, avaliou-se as variáveis respostas: porcentagem da ferrita cristalina (% fase ferrita) e o Tamanho médio do grão cristalino (T_g).

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Através da técnica de FTIR, buscou-se identificar possíveis mudanças de estados energéticos vibracionais, decorrentes do tratamento térmico, durante todas as etapas de síntese do material nanocristalino.

Para caracterizar os materiais produzidos, foi utilizado o Espectrofotômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR (*Fourier Transform Infrared*) da marca Cary 630 FTIR *Agilent Technologies*, operando em uma faixa espectral que vai de 400 a 4000 cm^{-1} com 100 *scans* e 2 cm^{-1} de precisão. Empregou-se no estudo acessórios para reflexão difusa, transmitância e para reflexão total atenuada (Figura 9).

Figura 9- FTIR: (a) acessório para transmitância; (b) acessório para reflectância atenuada.



(a)



(b)

Fonte: Arquivo pessoal do autor.

3.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Por meio das análises utilizando a técnica de DRX, identificamos as fases cristalinas formadas e suas porcentagens, além da obtenção de parâmetros estruturais como o tamanho médio do grão cristalino.

Utilizamos o equipamento da marca *Rigaku* modelo *Miniflex 600*, com radiação Cu - $K\alpha$, cujo comprimento de onda predominante (λ) é 1,5418 Å, ilustrado na Figura 10. Realizamos as medidas, com condições de rotina em varredura θ - 2θ , passo angular de $0,02^\circ$, variação de 20 a 80° e taxa de $5^\circ/\text{min}$.

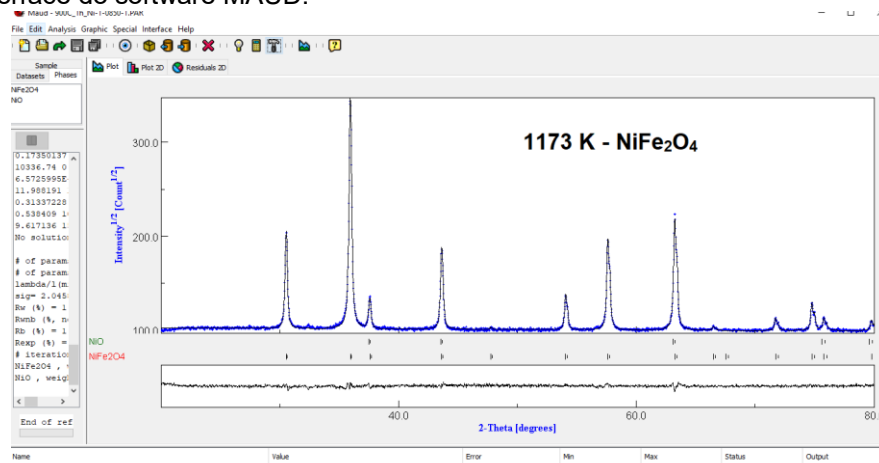
Figura 10 – Difratorômetro de Raios-X.



Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Para a análise dos dados experimentais adotamos o *software freeware* MAUD *Materials Analysis Using Diffraction* que no seu processamento de dados utiliza do refinamento de Rietveld (LUTTEROTTI, 1999). Um exemplo dos resultados da deconvolução, encontra-se no Apêndice III. A Figura 11 mostra a interface do programa, onde realizamos os ajustes dos dados experimentais com as fichas cristalográficas obtidas do COD (*Crystallography Open Database*) referentes às fases existentes na amostra. As fichas cristalográficas utilizadas encontram-se no Anexo I desse trabalho.

Figura 11-Interface do software MAUD.

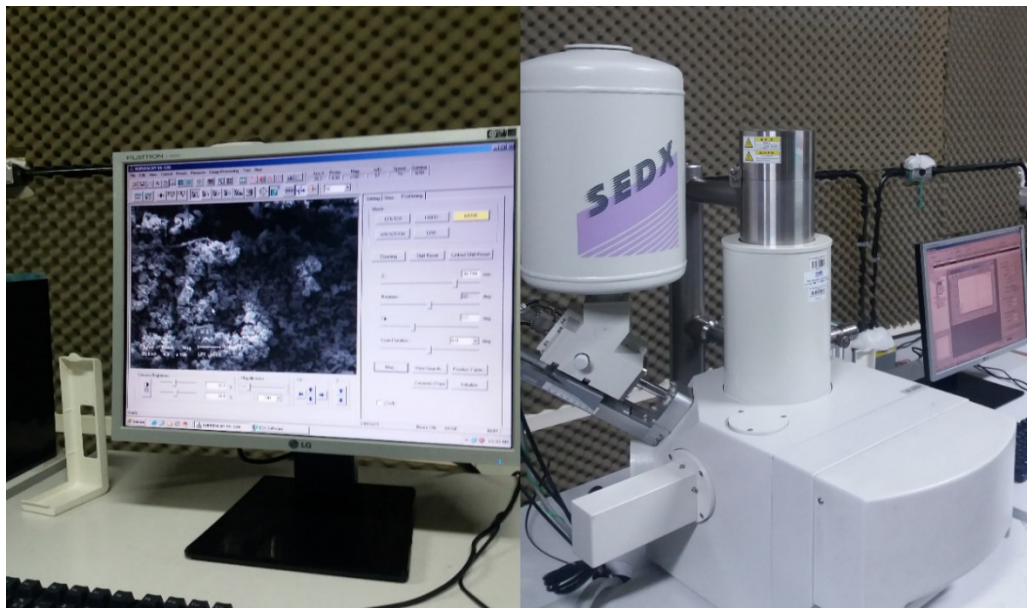


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, analisamos as características relacionadas a morfologia das amostras, utilizando o microscópio eletrônico da marca Shimadzu SSX-550 sob alto vácuo e com tensão de aceleração de 15 kV (Figura 12), do Laboratório de Plasma Térmico - LPT da UFES. Para as análises, fixou-se os pós nanoestruturados em uma fita adesiva à base de carbono.

Figura 12- Microscópio eletrônico (LPT - UFES).



Fonte: Arquivo pessoal do autor.

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos através das medidas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura para as ferritas produzidas. Os materiais precursores que incluem os particulados secos de laranja e maracujá e a pré-ferrita (precursor), composta pelos sais e a solução do particulado, serão também caracterizados via FTIR.

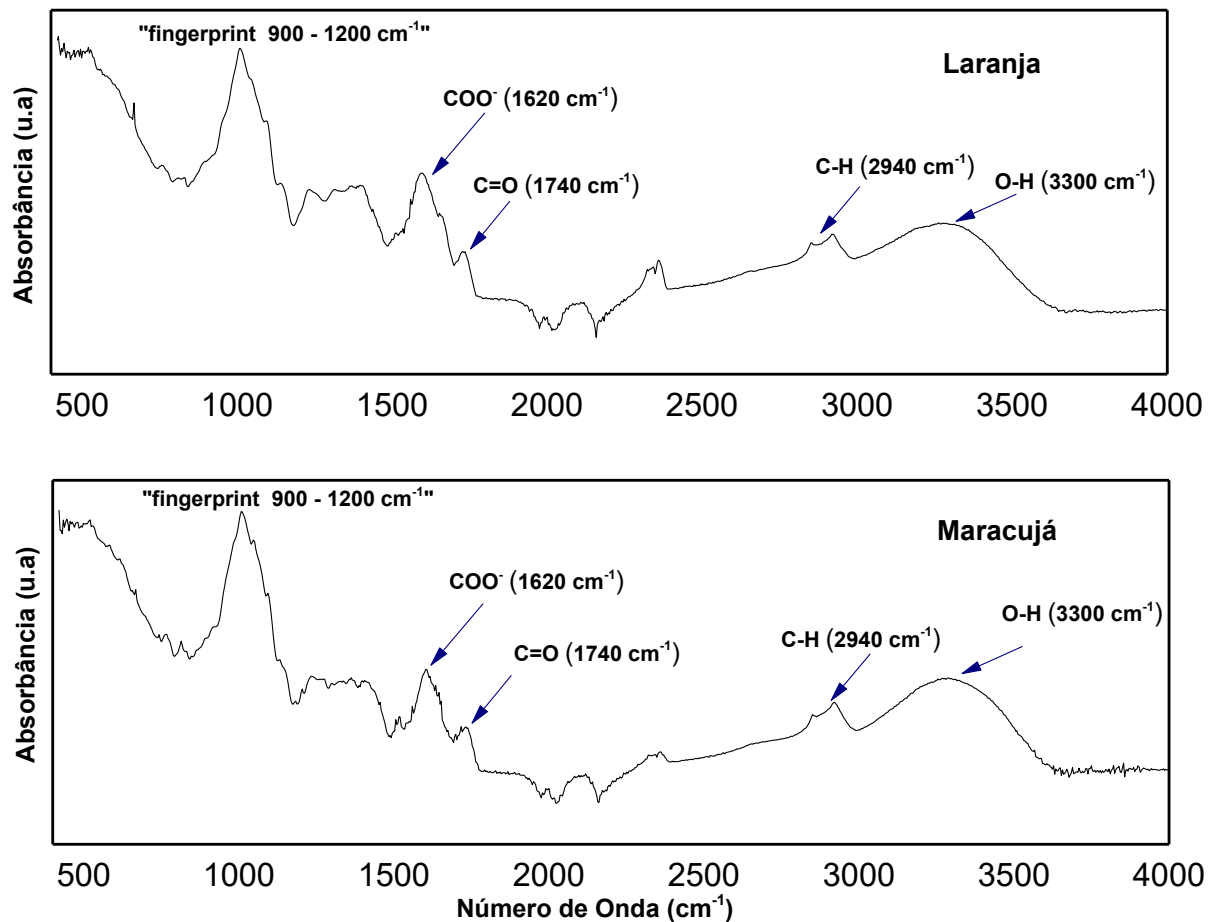
4.1 Particulado de Laranja e Maracujá

Os particulados secos provenientes da laranja (albedo, sementes, suco e casca) e do Maracujá (casca e albedo) foram caracterizados pela técnica de ATR, identificando os principais grupos funcionais do material (Figura 13). Em primeira análise, foi notada uma considerável similaridade dos espectros de ATR, obtidos para os dois particulados. As bandas de absorção, correspondem aos seguintes grupos funcionais (FENG; GUO; LIANG, 2009; MANRIQUE; LAJOLO, 2002; BARBOSA, 2008):

- 3300 cm^{-1} - estiramento O-H de celulose, pectina, água absorvida, hemicelulose e lignina.
- 2940 cm^{-1} - estiramento C-H.
- 1620 cm^{-1} – estiramento da vibração O=C-O.
- 1740 cm^{-1} - estiramento da vibração C=O na sua forma esterificada.

Entre 900-1200 cm^{-1} , trata-se de uma região caracterizada por possuir um arranjo de picos de absorção de luz específico para cada polissacarídeo, denominada de “*fingerprint*” (MANRIQUE; LAJOLO, 2002).

Figura 13-Espectros de absorção no infravermelho para os particulados de maracujá e a laranja.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. Ferrita de Cobalto

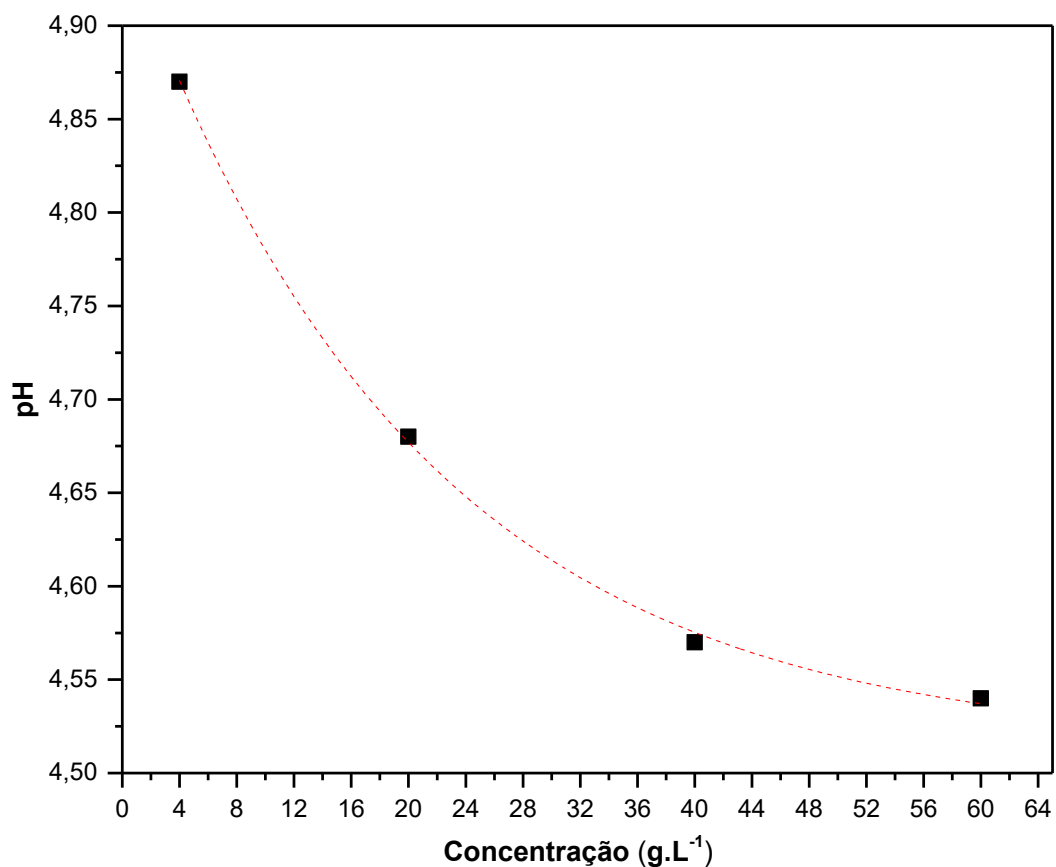
4.2.1 Precursor da Ferrita de Cobalto

Na etapa inicial de produção da Ferrita de Cobalto, foi avaliada o efeito da concentração de particulados de laranja em água, nos níveis de 20, 40, e 60 g.L⁻¹, na formação do precursor.

Além disso, os autores Reddy e Yun (2016) afirmam que para a síntese das ferritas do tipo espinélio, essas estruturas apresentam estabilidade em meios ácidos (pH 2-6), o que torna uma vantagem, pois pode-se produzir materiais em um ampla faixa de pH.

Sendo assim, foi aferido o pH das misturas preparadas, obtendo os valores apresentados na Figura 14, onde ainda foi acrescentada a medida do pH de uma amostra produzida com 4 g.L^{-1} oriunda de trabalho anterior desenvolvido pelo GIPM. Houve a diminuição do pH com o aumento da concentração, como observado no ajuste predito pela linha tracejada em vermelho (guia para análise). Portanto, evidencia-se a obtenção de um meio mais ácido quando ocorre o incremento de maior massa de particulado no sistema.

Figura 14- pH das soluções (água destilada + particulado de laranja) apresentando comportamento exponencial em relação a concentração dos produtos.

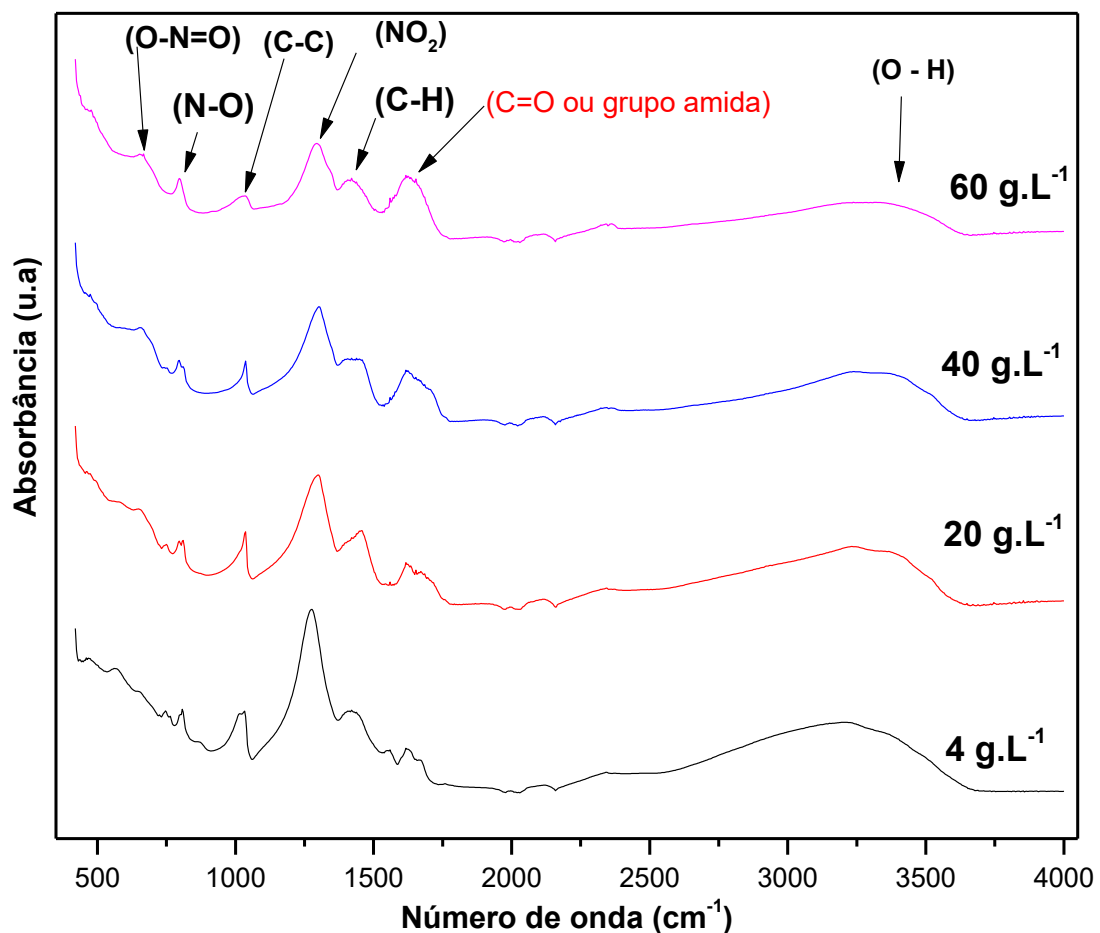


Fonte: Elaborado pelo autor.

Armendariz et al. (2004) utilizam a síntese verde para produzir nanopartículas de ouro, empregando como precursor a biomassa da *Avena Sativa*. Os autores observaram que para condições de pH igual a 3 e/ou 4, houve a produção de menores partículas e em maior ocorrência. Sugerem, ainda, que grupos funcionais presentes na parede celular dessa planta como grupos carboxílicos podem contribuir para a redução dos íons metálicos de ouro, influenciando na formação do material.

Baseando-se na influência da biomassa na reação, observada no trabalho de Armendariz et al. (2004), foi realizada a mistura do pó seco de laranja com nitratos de ferro e cobalto nas proporções descritas na Seção 3. Assim, foi produzido um precursor que foi caracterizado por meio da técnica de ATR (Figura 15). Dentre os picos de absorção no infravermelho apresentados na Figura 15, foram identificados aqueles que correspondem às principais vibrações interatômicas dos precursores (Tabela 3). Desse modo, foi realizada a investigação em relação aos seus grupos funcionais e intensidades.

Figura 15-Espectros de Infravermelho das pré-ferritas sob diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste trabalho, os nitratos inorgânicos foram utilizados como precursores metálicos. Este fato faz com que os espectros apresentem grupos funcionais em dominância dos compostos nitrogenados, conforme pode ser observado pelos picos de absorção representados na Figura 15 e sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3-Bandas de absorção associadas aos precursores.

Bandas de absorção	Faixa de absorção (cm⁻¹)	Faixa de absorção observada (cm⁻¹)	Atribuição Vibrações atômicas	Referência
R-ONO	690-610	670	$\delta O - N = O$	(BARBOSA, 2008)
Nitritos	815-750	796	$\nu N - O$	(BARBOSA, 2008)
C-C	1010	1015	$\nu C-C$	(LIANG et al., 2012)
R-O-NO₂	1300-1270	1300	$\nu_s NO_2$	(BARBOSA, 2008)
C-H	1455-1430	1450-1425	$\nu C - H$	(FENG; GUO; LIANG, 2009)
C=O / Amida	1680-1630	1650-1630	$\nu C = O$	(BANKAR et al., 2010) (BARBOSA, 2008)
O-H	3300	3330	$\nu O - H$	(FENG; GUO; LIANG, 2009)

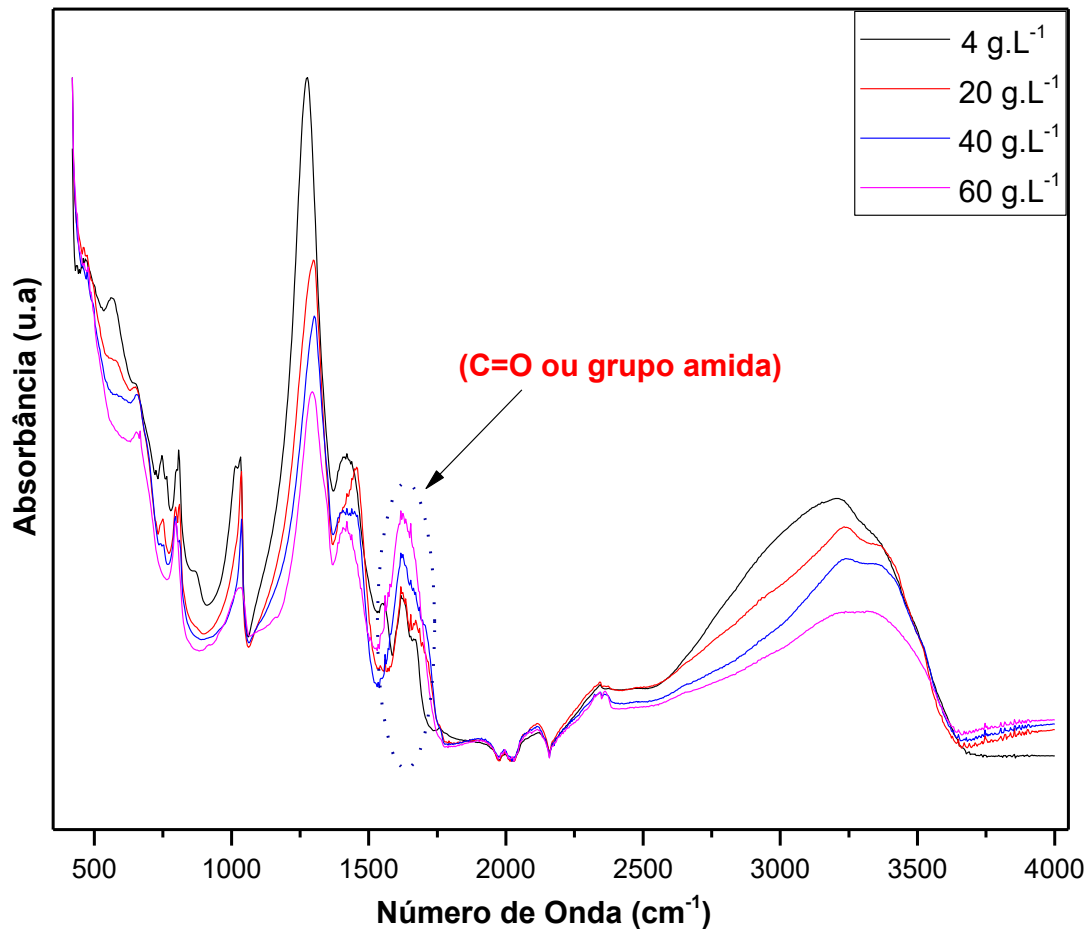
$\nu_s =$ estiramento simétrico; $\nu_{as} =$ estiramento assimétrico;

$\delta =$ deformação angular tipo tesoura;

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi observado que na banda de absorção na região situada entre 1660-1640 cm⁻¹, a sua intensidade aumenta, com o incremento da concentração da solução (Figura 16). Os picos nessa faixa são atribuídos ao *stretching* (estiramento) da ligação C=O (carbonila) ou *bending* (dobra) do grupo amida (BANKAR et al., 2010; COATES, 2006; QAISER; SALEEMI; UMAR, 2009).

Figura 16 - Espectros de Infravermelho das pré-ferritas sob diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em trabalhos onde utilizaram biomassas de frutas e extratos de plantas como meio reacional, os autores associam a influência desses grupos funcionais na síntese dos nanomateriais. No trabalho de Bankar *et al.* (2010), em que utilizaram o extrato da banana para síntese de nanopartículas de Ouro, os autores constaram que as bandas associadas aos grupos carboxílicos e amida mudam de frequência, e desta forma inferiram que esses compostos influenciam diretamente na reação.

Li *et al.* (2007) utilizaram o extrato da planta *Capsicum annuum L.* para produzir nanopartículas de prata. Nas análises feitas por meio da técnica de FTIR, para o extrato e a solução com o nitrato de prata, constataram, após a reação da água com o nitrato, o aumento do pico associado a proteínas referentes a amida I ou C=O em torno de 1635 cm^{-1} , indicando o seu envolvimento na estabilização dos nanomateriais pelas proteínas.

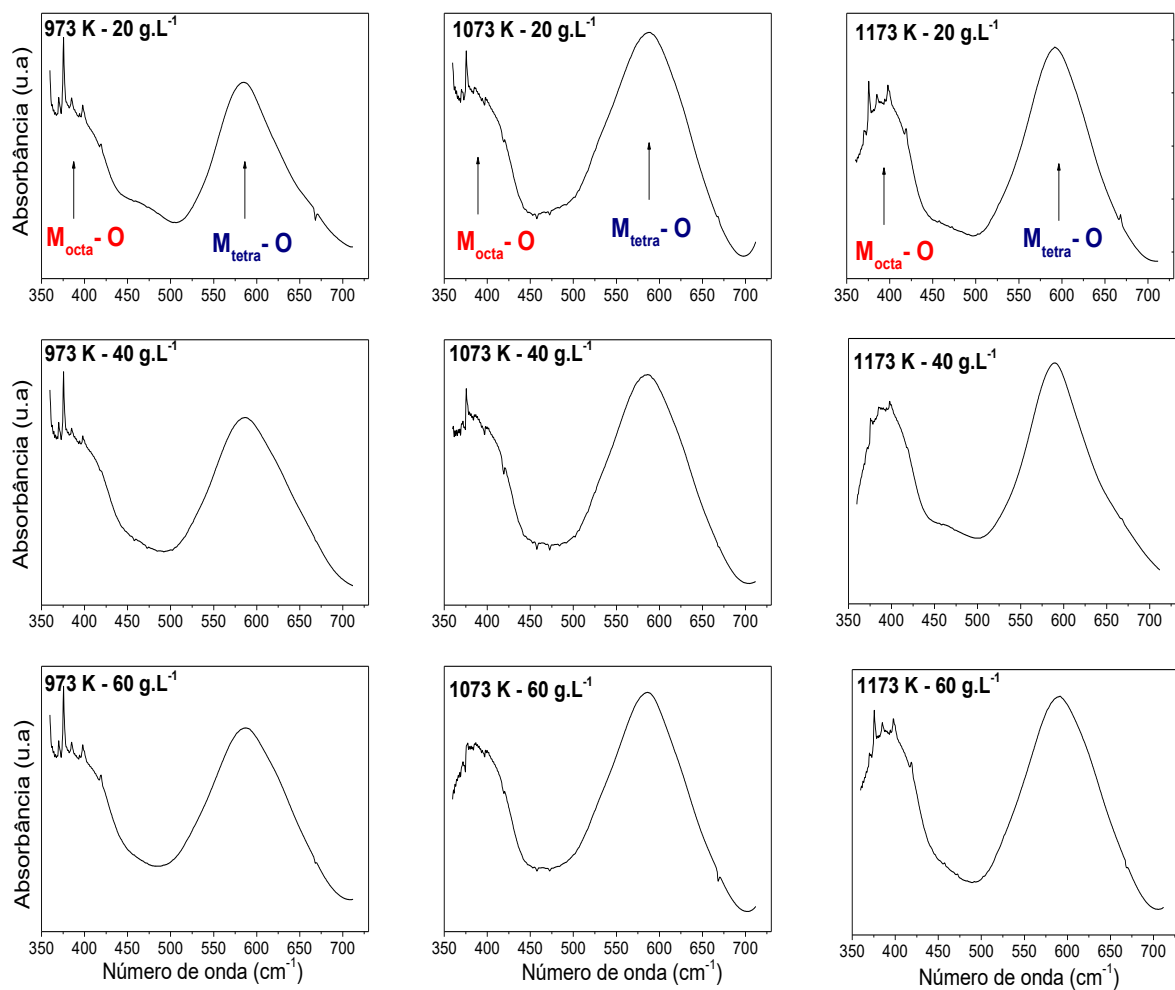
4.2.2 Análise da Ferrita de Cobalto

A ferrita de cobalto foi produzida a partir do tratamento térmico a temperatura constante dos precursores descritos na seção anterior. As amostras foram caracterizadas por FTIR, DRX e MEV. Réplicas desde o início do processo foram obtidas a fim de avaliar o quão reprodutivo é esse método alternativo.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 17, foram apresentados os resultados das medidas de FTIR para as amostras produzidas neste trabalho nas condições de temperatura 973, 1073 e 1173 K e concentrações de 20, 40 e 60 g.L⁻¹, conforme o planejamento experimental inicial.

Figura 17 - Espectros de FTIR das ferritas de CoFe₂O₄ relacionadas ao planejamento fatorial completo 3², explorando diferentes concentrações e temperaturas.

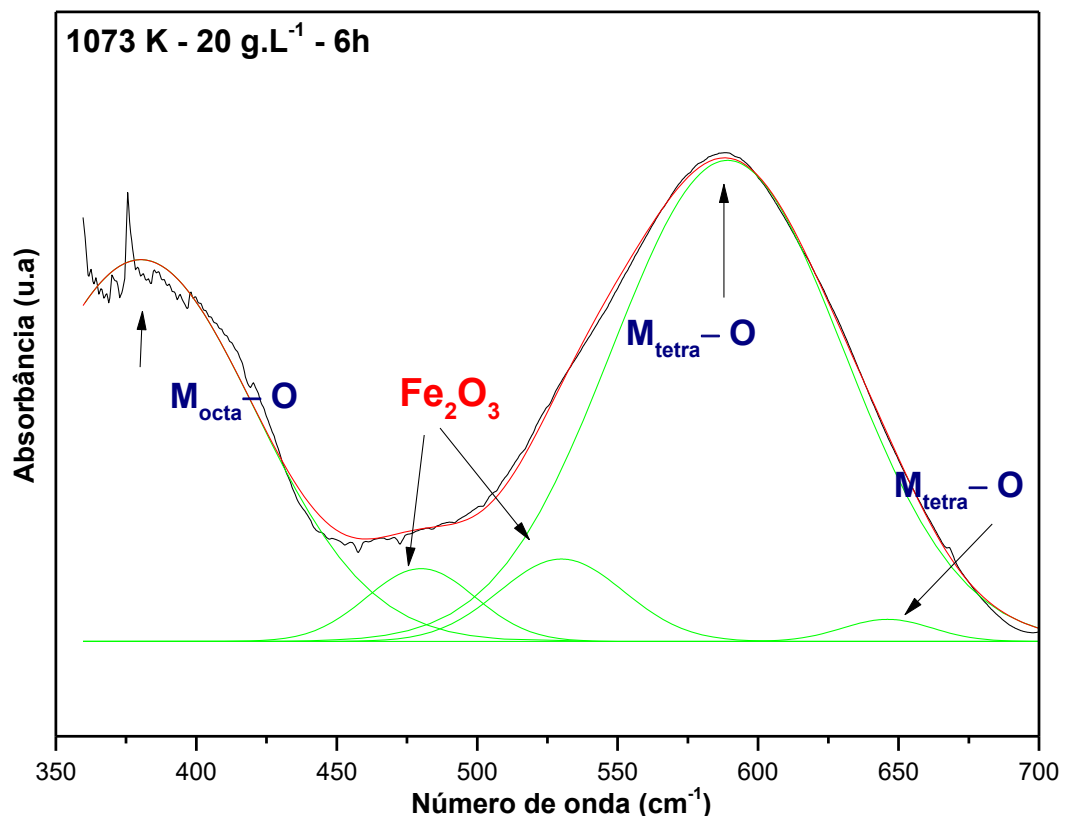


Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando que cada espectro apresenta duas bandas de absorção muito alargadas, optou-se por fazer a deconvolução dessas bandas em todos os espectros, pois permite observar com mais detalhes as bandas de absorção de luz. A rotina de deconvolução utilizada no software Origin 2017, para todos os espectros deste trabalho, foi descrita no Apêndice II. Um exemplo da aplicação deste procedimento é apresentado na Figura 18 para uma amostra produzida em 1073 K com 20 g.L⁻¹ de pó de laranja em água.

No espectro da Figura 18, as bandas centradas em 460 e 560 cm⁻¹ relacionam-se ao estiramento das ligações Fe-O associadas a fase α -Fe₂O₃ (SHIM *et al.*, 2017). Para as outras três bandas de absorção de luz, entre 370-410 cm⁻¹, são associadas a estiramento M \leftrightarrow O em sítios octaédricos, e em maiores frequências na faixa 560-600 cm⁻¹, ao sítio tetraédrico, ambas referentes a estrutura do tipo espinélio da ferrita (BRICEÑO; SUAREZ; GONZALEZ, 2017; MELO *et al.*, 2015). Em 650-660 cm⁻¹ relacionam-se as vibrações intrínsecas do sítio tetraédrico (BRICEÑO *et al.*, 2012) e/ou a fase relacionada ao óxido de cobalto em torno de 661 cm⁻¹ (Co₃O₄) (TANG; WANG; CHIEN, 2008).

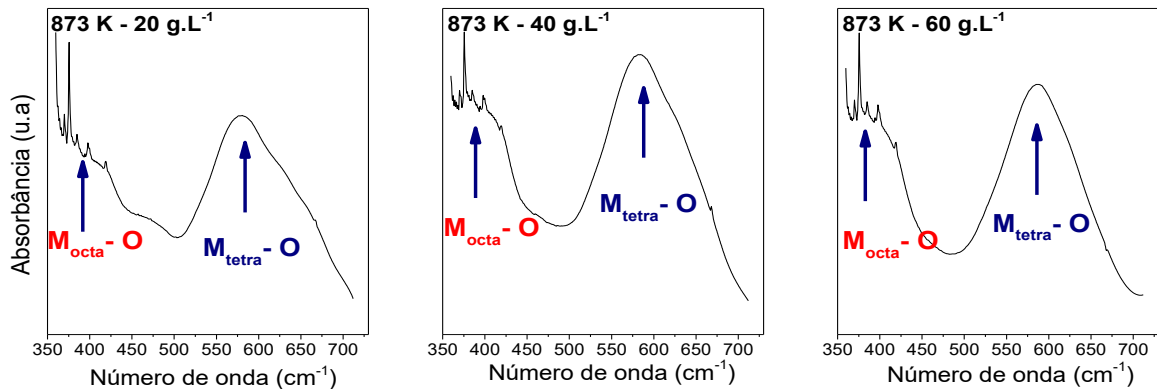
Figura 18 - Espectro de FTIR da CoFe₂O₄ tratada isotermicamente à 1073 K e produzida à concentração de 20 g.L⁻¹. As linhas verdes representam as deconvoluções utilizadas no ajuste.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Houve também a motivação em reduzir a temperatura de tratamento a fim de reduzir o gasto de produção das ferritas. Sendo assim, foram obtidos materiais nas condições de 873 K, em todas concentrações avaliadas no planejamento experimental inicialmente proposto, conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19- Espectro de FTIR da CoFe_2O_4 tratada isotermicamente à 873 K.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para todos os espectros das Figuras 17 e 19, a largura a meia altura ($\text{FWHM}_{\text{octa}}$) e a posição do centro da banda ($\text{C}_{\text{B-Octa}}$) associadas a vibração do sítio octaédrico foram utilizadas para caracterizar as amostras, tendo em vista que nessa região não existem fases superpostas que possam prejudicar os valores a serem obtidos. Os resultados foram sumarizados na Tabela 4.

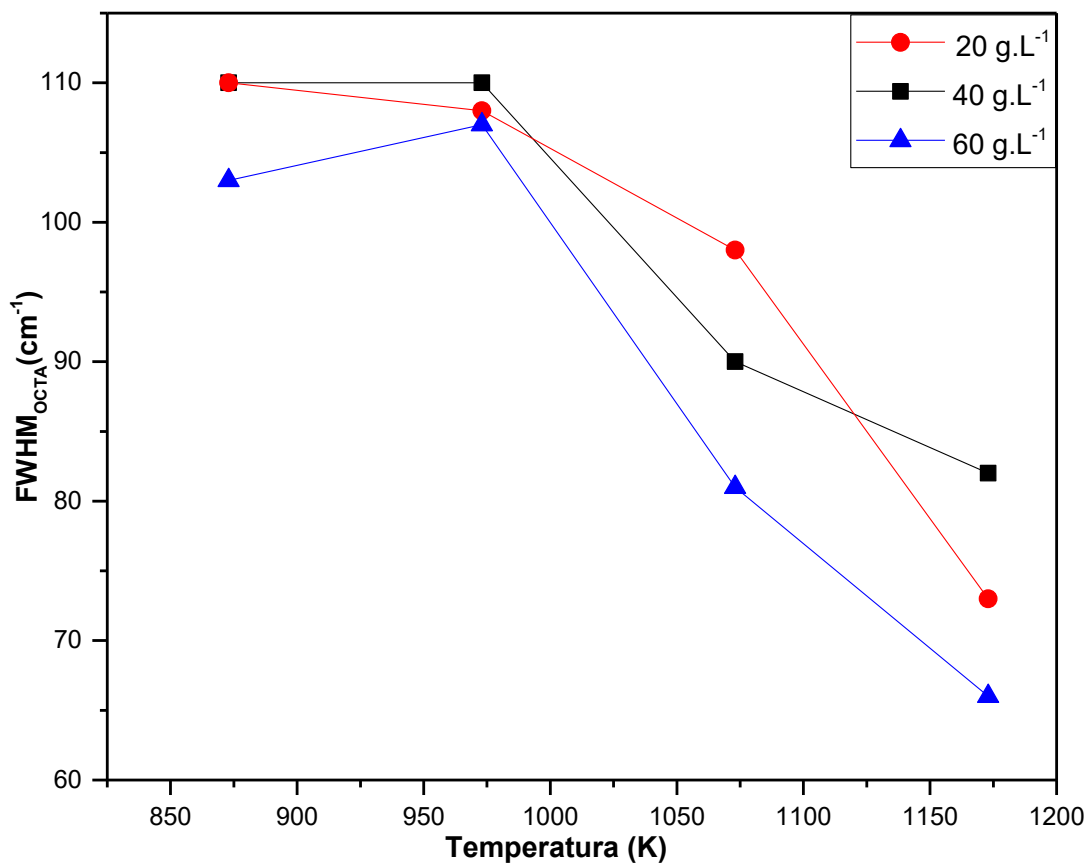
Tabela 4- Resultados da deconvolução para o sítio octaédrico.

Temperatura (K)	Concentração (g.L^{-1})	$\text{C}_{\text{B-Octa}}$ (cm^{-1})	$\text{FWHM}_{\text{octa}}$ (cm^{-1})
873	20	375	110
873	40	381	110
873	60	381	103
973	20	376	108
973	40	379	110
973	60	389	107
1073	20	379	98
1073	40	382	90
1073	60	390	81
1173	20	393	73
1173	40	390	82
1173	60	394	66

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em grande parte dos casos, ocorre o estreitamento da banda com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como ilustrado na Figura 20. Esse comportamento pode estar associado ao aumento de cristalinidade do material, que pode indicar a minimização da heterogeneidade da amostra, diminuindo assim as contribuições de vibrações relacionadas à superfície ou às fases com lacunas (com deficiência de cátions) no material.

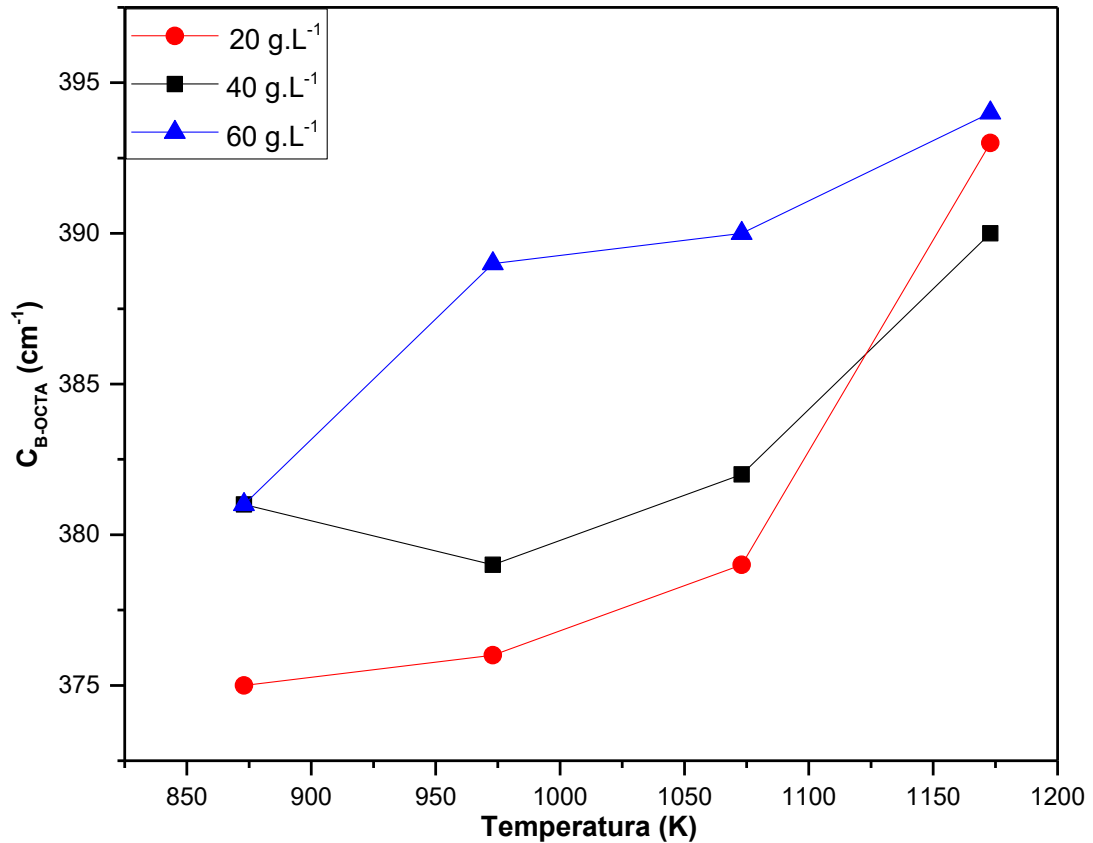
Figura 20- Relação das larguras dos picos no sítio octaédrico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi observado que o centro da banda associado ao sítio octaédrico é deslocado para maiores números de onda com o aumento da temperatura (Figura 21). Esse mesmo comportamento é identificado para todos os níveis de concentração variando de 375 até 394 cm⁻¹.

Figura 21- Variação do centro do pico relacionado ao sítio octaédrico com a variação da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

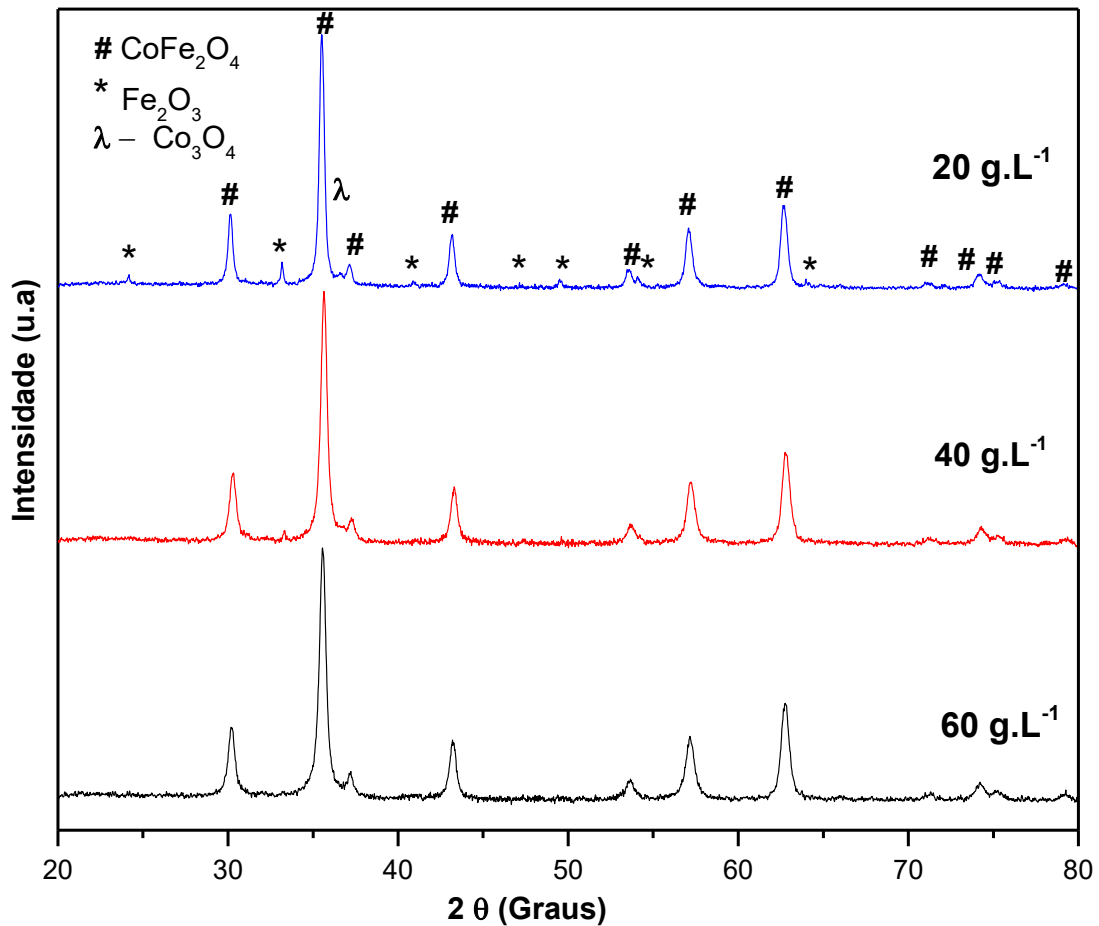
Difração de Raios-X

Na Figura 22, foram ilustrados os difratogramas de Raios-X, da amostra de CoFe_2O_4 , tratada isotermicamente à temperatura de 973 K. Os difratogramas são compostos de diversos picos estreitos que caracterizam um material cristalino. Com auxílio do *software* MAUD identificou-se a presença de três fases cristalinas, a saber: a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 - ICSD 22-1086), a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - ICDS-66756) e o óxido de cobalto (Co_3O_4 - ICSD - 28158) ressalta-se que para todas as amostras a fase cristalina CoFe_2O_4 foi predominante.

O pico de difração da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Co_3O_4 com maior intensidade relativa, está localizado na posição $2\theta \approx 33^\circ$ e $2\theta \approx 37^\circ$, respectivamente. Foi notado que com o aumento da concentração, a intensidade desses picos diminui e os demais associados

a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ desaparecem. Esta dependência da porcentagem de fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Co_3O_4 com a concentração, indica que para essa temperatura o aumento da concentração favorece o acréscimo da cristalização da fase CoFe_2O_4 .

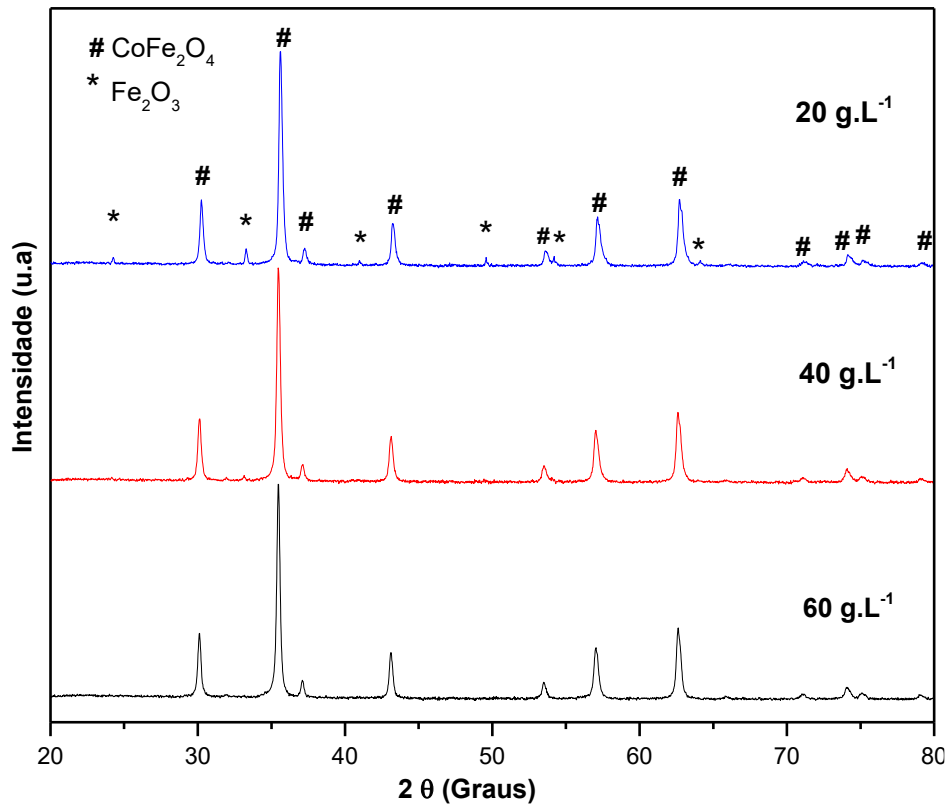
Figura 22 - Difratogramas das ferritas de 973 K produzidas sob diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

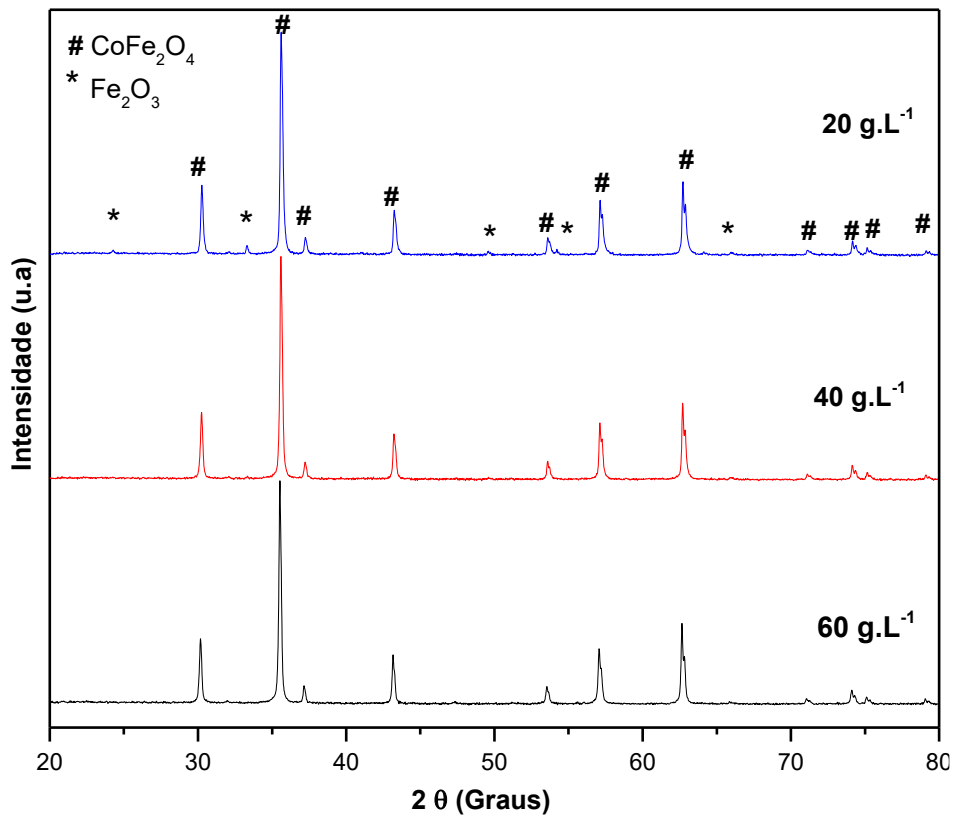
Quanto a análise para as temperaturas de 1073 e 1173 K (Figura 23 e 24), constatamos o mesmo comportamento associado a variável concentração do particulado, influenciando significativamente na formação da fase cristalina de CoFe_2O_4 para os níveis até aqui estudados. Observamos também, a influência positiva da temperatura na formação da ferrita de cobalto, com a redução do pico em 33° de maior intensidade para a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Nestes dois níveis de temperatura, não ocorre a formação do óxido de cobalto.

Figura 23 - Difratoograma para as ferritas produzidas à 1073 K sob diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

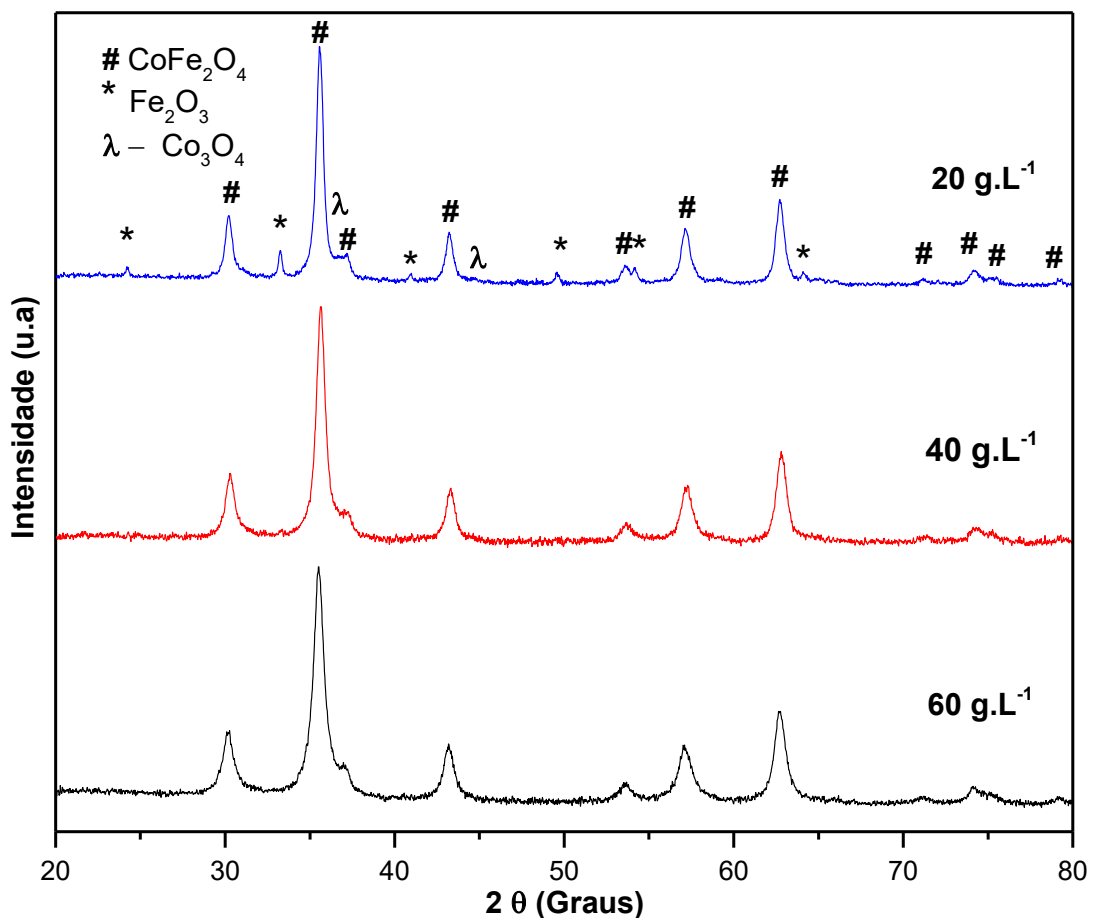
Figura 24- Difratoograma para as ferritas produzidas à 1173 K sob diferentes concentrações.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando os resultados apresentados no FTIR, foi investigado, por meio da técnica de Difração de Raios-X, a redução do gasto de produção para o material cristalino. Dessa forma, foram avaliadas três amostras submetidas a tratamento térmicos à 873 K nos três níveis de concentração. A partir desses resultados, observamos a influência positiva da concentração na formação de materiais cristalinos mais puros, com predomínio da fase CoFe_2O_4 , conforme ilustrado na Figura 25.

Figura 25- Difratoograma para as ferritas produzidas à 873 K sob diferentes concentrações.

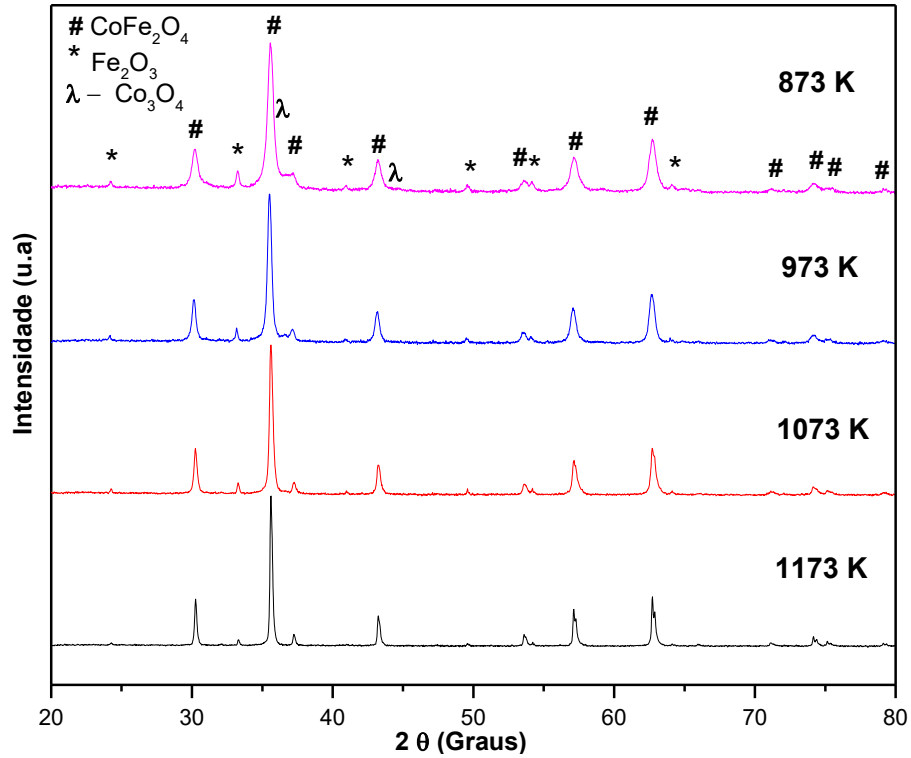


Fonte: Elaborado pelo autor.

Fixando as temperaturas de tratamento térmico, para as condições de 20 e 40 g.L^{-1} (Figura 26 e 27), foi observado que ocorre um estreitamento dos picos cristalinos associados a ferrita de cobalto com o aumento da temperatura. Observamos ainda, que a os picos de maior intensidade associados as fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\approx 33^\circ$) e de Co_3O_4 ($\approx 37^\circ$) diminuem em maiores temperaturas. O que corrobora com os resultados de FTIR, em que o aumento temperatura promoveu a formação de bandas de absorção mais estreitas para todas as concentrações, que é característico de materiais com

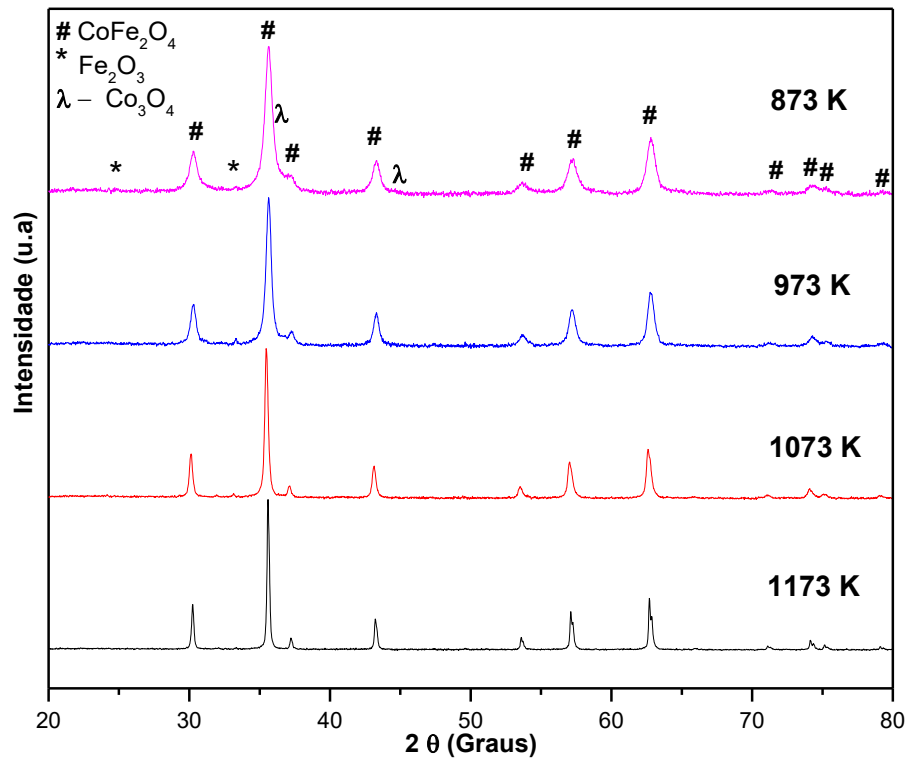
fração cristalina, além de diminuir a heterogeneidade, com maior predominância da fase cristalina de CoFe_2O_4 .

Figura 26-Difratograma para as ferritas produzidas à 20g.L^{-1} sob diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

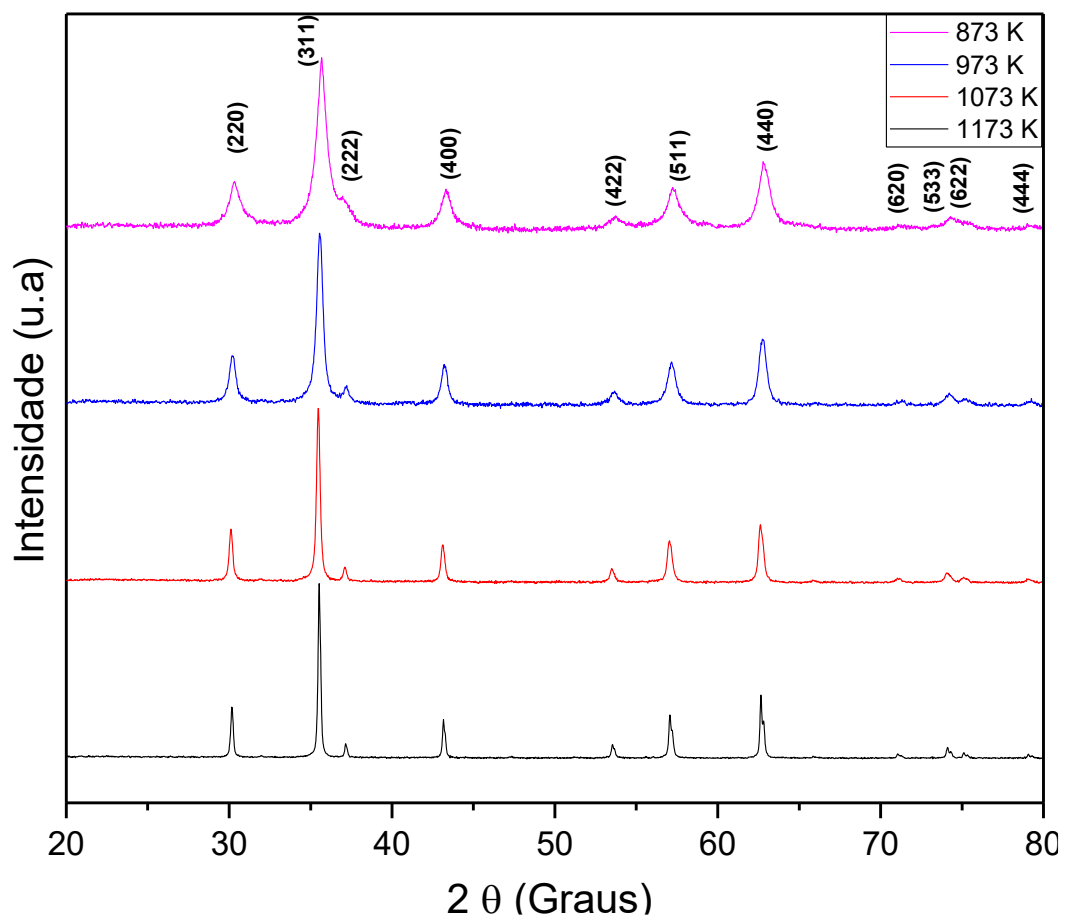
Figura 27-Difratograma para as ferritas produzidas à 40g.L^{-1} sob diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas obtidos para a condição de concentração, com maior formação cristalina de CoFe_2O_4 (60 g.L^{-1}), também apresentaram melhor definição dos picos cristalinos com o aumento da temperatura, como ilustrado na Figura 28, apresentando os picos de difração correspondentes aos planos para CoFe_2O_4 : (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622) e (444), em concordância com o código de coleção ICSD 22-1086 da Ferrita de Cobalto.

Figura 28-Difratograma para as ferritas produzidas à 60 g.L^{-1} sob diferentes temperaturas.



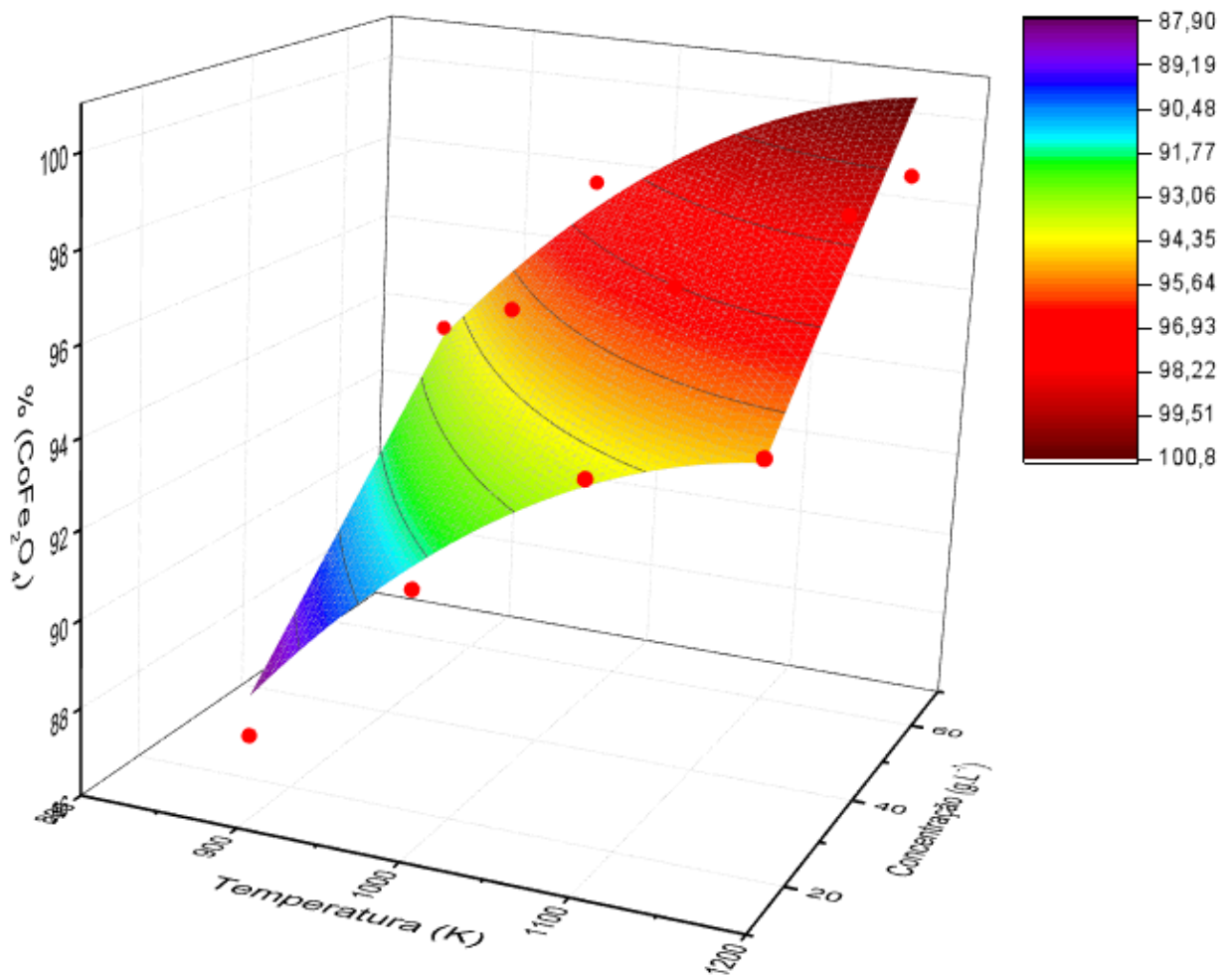
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 29 foi apresentado os valores de porcentagem da fração cristalina da fase CoFe_2O_4 , obtidos através do refinamento realizado pelo *software* MAUD em função da concentração e da temperatura. Para uma melhor compreensão destas dependências nas amostras, foi realizado o ajuste dos dados experimentais à uma função matemática. A função que apresentou um melhor ajuste, com adj-R^2 maior que 0,94, indica que a fração cristalizada de CoFe_2O_4 possui uma dependência quadrática negativa com a temperatura e uma influência positiva de forma linear com a

temperatura e a concentração (Equação 3). Ressalta-se que esse ajuste é utilizado para avaliar em primeiro momento a influência dos fatores em estudo, porém, para qualquer condução final, é necessário estudar fisicamente os processos de crescimento e nucleação de cada fase, entretanto, esse não é nosso objetivo.

A dependência com a concentração vem dos grupos funcionais atribuídos ao *stretching* (estiramento) da ligação C=O (carbonila) ou *bending* (dobra) do grupo amida. Infere-se que a maior presença desses compostos no precursor para maiores concentrações de material orgânico hidrolisado, pode vir a aumentar a capacidade de complexação dos metais de Cobalto e Ferro nos elétrons livres do sistema e favorecer a formação das ferritas.

Figura 29 - Variação da porcentagem de fase ferrita com as variáveis independentes.

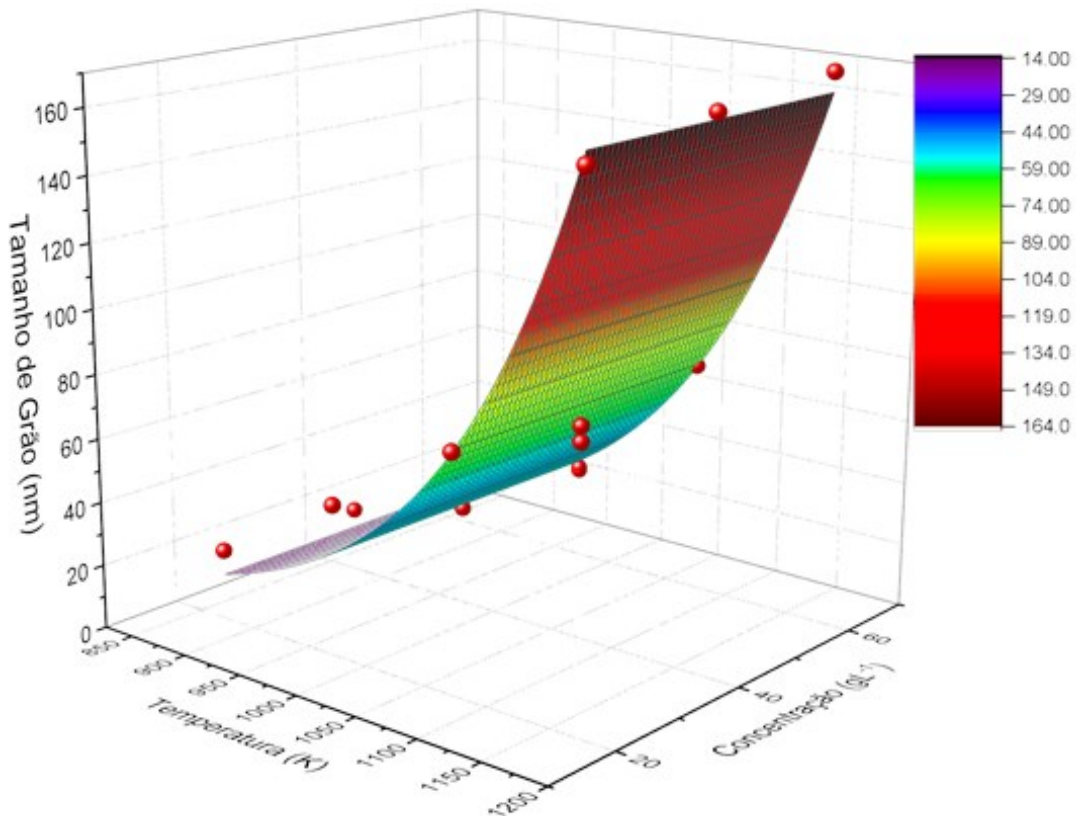


Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\% \text{CoFe}_2\text{O}_4 = (0,152 \pm 0,003) * T + (0,14 \pm 0,02) * C - (6,31 \pm 0,25) * 10^{-5} * T^2 \quad (3)$$

Quanto à evolução do tamanho médio dos grãos cristalinos (T_g), com relação a temperatura e concentração de particulado, obtidos pelo ajuste no *software MAUD*, foi constatado que houve a dependência positiva com a temperatura para o crescimento dos grãos (Figura 30). Ainda, esses dados foram ajustados, apresentando comportamento exponencial para todas as condições de concentração, conforme Equação 4, com adj-R^2 maior que 0,98.

Figura 30-Variação do tamanho de grão das ferritas em relação as variáveis independentes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Somente a variável temperatura influenciou no tamanho médio dos grãos cristalinos. Esse comportamento é explicado pelo processo de *Ostwald Ripening*, em que partículas de tamanhos menores são dissolvidas e redepositadas sobre partículas maiores, em condições de maior temperatura (ASHBY; JONES, 1996; GUPTA et al., 2017; MEDEIROS; LOPES-MORIYAMA; SOUZA, 2017; YAO et al., 2016).

O gráfico foi similar quanto a influência da evolução do tamanho dos grãos da ferrita de cobalto com a temperatura, obtido pelos autores Ai e Jiang (2010), apesar destes não terem realizado nenhum tratamento matemático.

$$T_g = (12 \pm 5) \cdot 10^{-3} e^{(81 \pm 4) \cdot 10^{-4} \cdot T} \quad (4)$$

Os valores de porcentagens de fase (% CoFe_2O_4) e tamanho do grão cristalino (T_G) obtidos através dos ajustes no MAUD e discutidos anteriormente pelas Figuras 29 e 30, estão organizados na Tabela 5.

Tabela 5- Resultados ajustados para as ferritas de cobalto, obtidos pela análise no *software* MAUD.

Exp.	T (K)	C_E (g.L ⁻¹)	T_G (nm)	% (CoFe_2O_4)	% (Fe_2O_3)	% (Co_3O_4)
1	973	20	47	91	6	3
2	1073	20	73	94	6	0
3	1173	20	160	95	5	0
4	973	40	31	96	2	2
5	1073	40	67	97	3	0
6	1173	40	166	99	1	0
7	973	60	29	98	1	1
8	1073	60	73	99	1	0
9	1173	60	170	99	1	0
10	873	20	22	87	3	10
11	873	40	20	90	3	7
12	873	60	15	94	0	6

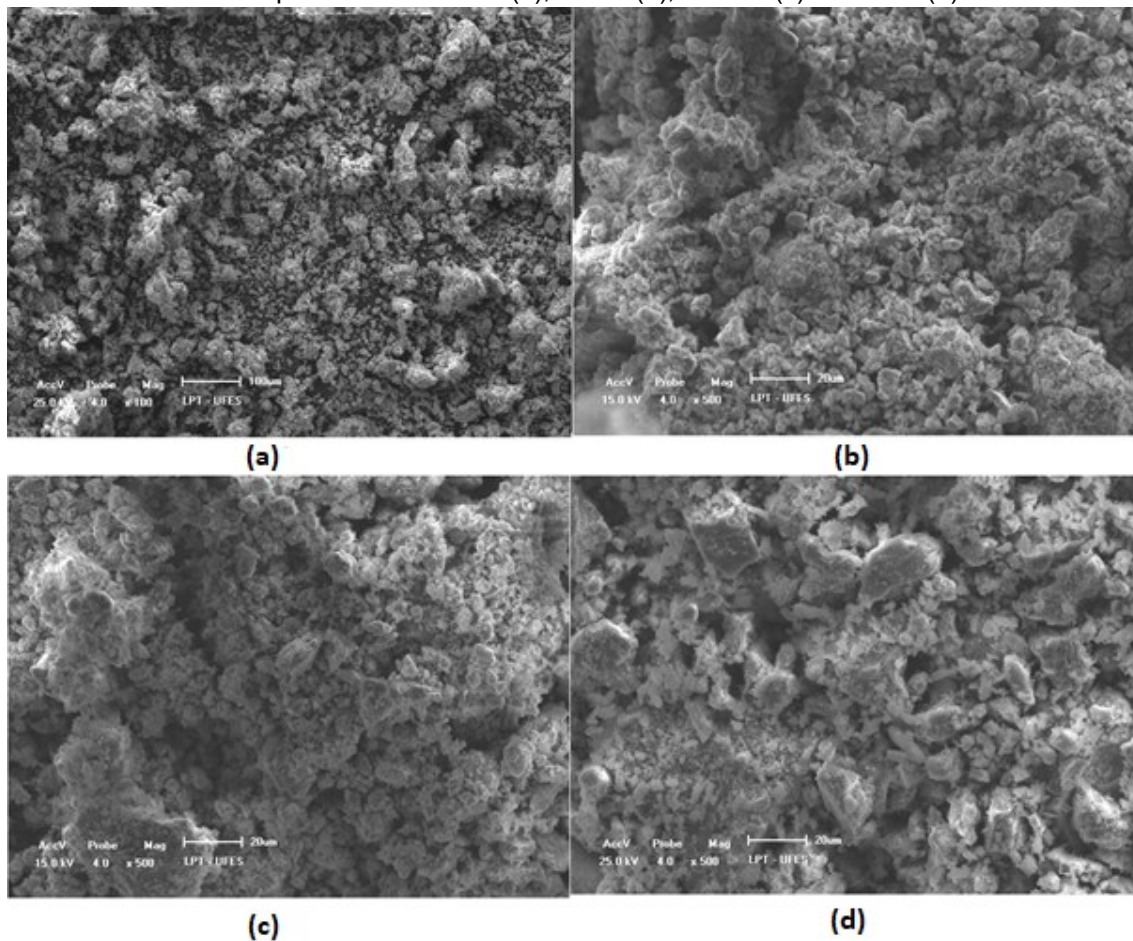
Fonte: Elaborado pelo autor.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi analisada pela MEV as amostras que apresentaram melhores condições de produção da fase cristalina de CoFe_2O_4 , para a condição experimental de 60 g. L⁻¹, nas temperaturas de 873, 973 1073 e 1173 K. As condições experimentais adotadas são de voltagem 4 kV e magnificação de 100 e 500 x.

Em todos os casos, foi notada que as partículas são formadas por grandes aglomerados com geometria não definida (Figura 31). Foi observado ainda, uma correlação com os dados experimentais de DRX, quando se associa o crescimento dos grãos cristalinos ao aumento da temperatura de tratamento térmico. Pois observa-se nas imagens da Figura 31 – (a) - (d), a formação de aglomerados com maiores tamanhos a partir do aumento desse parâmetro. Essa aglomeração das partículas pode ser atribuída às interações magnéticas entre os grãos de ferritas de cobalto (HOSNI et al., 2017).

Figura 31 – Micrografias para as amostras nas condições de 60 g.L⁻¹ de concentração de particulado nas temperaturas de 873 K (a), 973 K (b), 1073 K (c) e 1173 K (d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

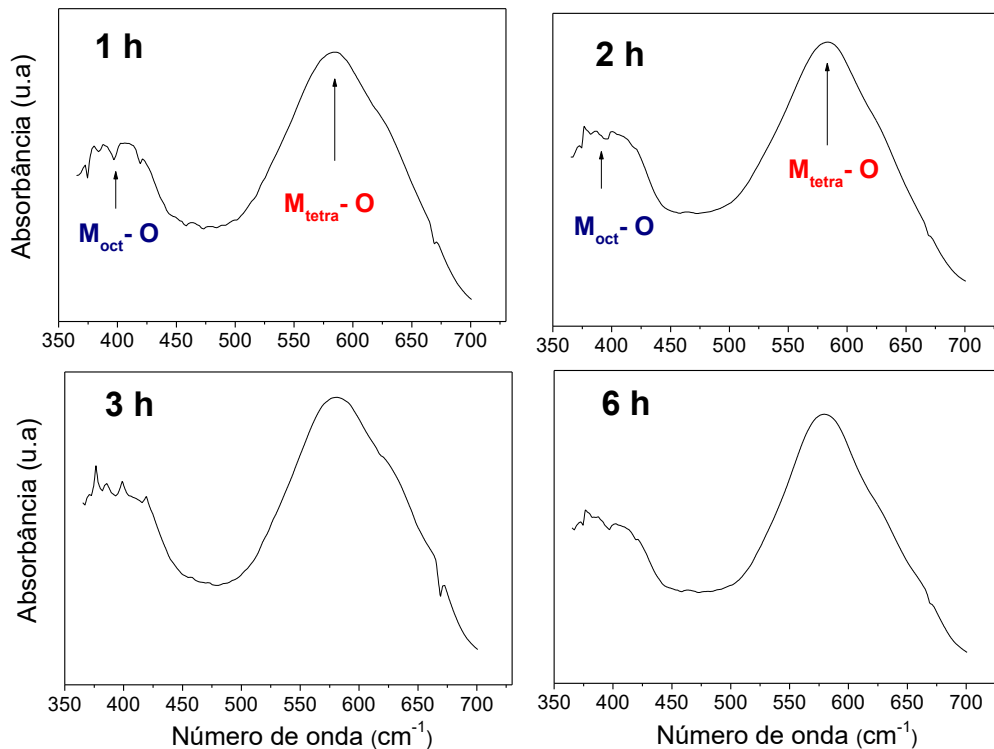
A formação de partículas de CoFe_2O_4 em forma de aglomerados foi também identificada por Ristic *et al.* (2017) nas análises da MEV. Os autores utilizaram o método de síntese hidrotérmica, produzindo partículas com formas quase-esféricas. Também por esse método de obtenção, os autores Allaedini, Tasirin e Aminayi (2015) identificaram partículas monodispersas com formato esférico/cúbico, com distribuição homogênea de partículas. Os mesmos autores observaram por meio das imagens da MEV, a presença de partículas finas, de CoFe_2O_4 , em forma agregada com formato esférico. Moura *et al.* (2017) também identificaram a formação de aglomerados para a produção da ferrita de cobalto.

4.2.3. Redução do tempo de tratamento térmico

Diante dos resultados obtidos de porcentagem cristalina de ferrita para as amostras sintetizadas em 873 K por 6 horas de tratamento térmico, surgiu a motivação em investigar a formação dos materiais submetidos a menores tempos de tratamento térmico. Assim, fixando a concentração de 60 g.L^{-1} , foi avaliada a formação de ferrita de cobalto nos tempos de 1, 2, 3 e 6 h.

Os espectros para a análise do tempo de tratamento térmico, são ilustradas na Figura 32. Constata-se que as bandas associadas às vibrações M-O no sítio octaédrico e tetraédrico das ferritas são predominantes em todos espectros.

Figura 32- Espectros para os diferentes tempos de calcinação na temperatura de 873 K.

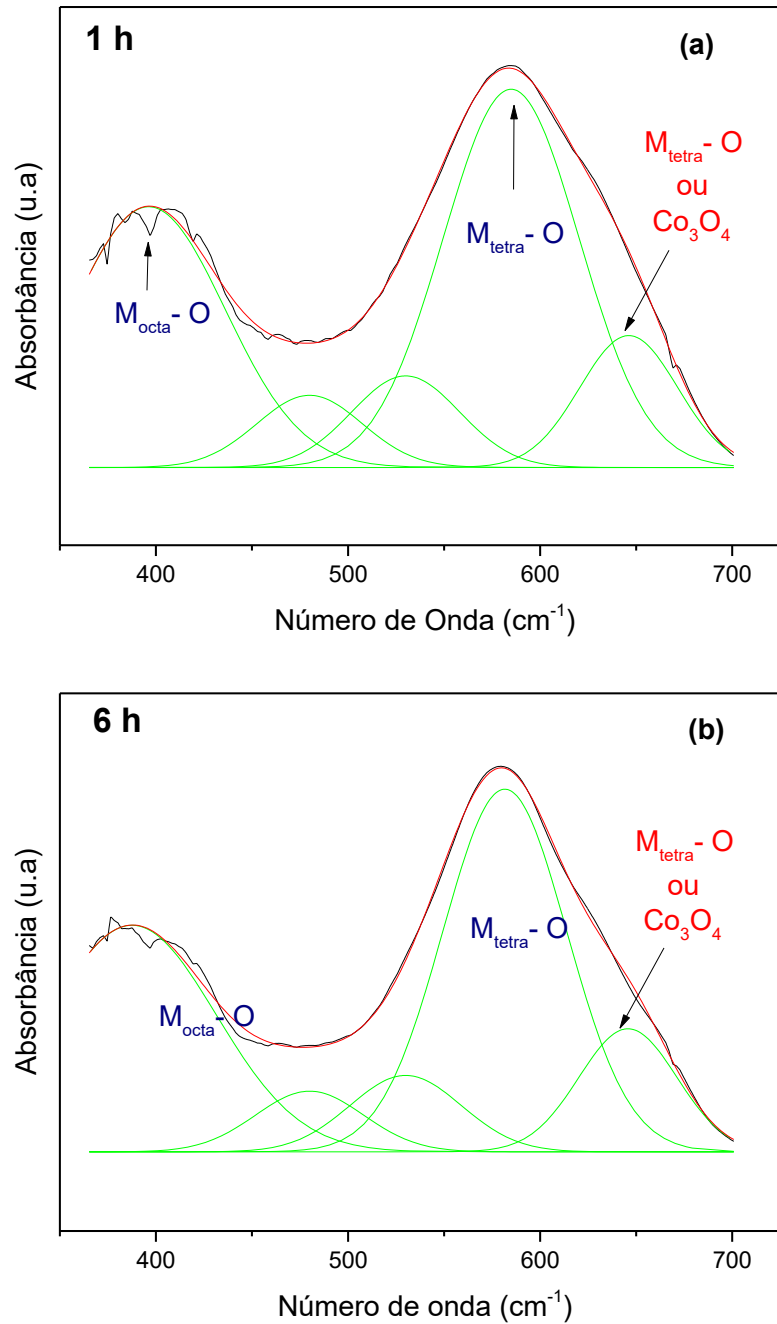


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para esses espectros, foi realizada a deconvolução, a fim de obter a largura a meia altura ($\text{FWHM}_{\text{Octa}}$) e a posição do centro ($C_{\text{B-Octa}}$), somente para banda associada a vibração do sítio octaédrico, sumarizados na Tabela 6, bem como identificar as outras vibrações existentes nos espectros, conforme ilustradas na Figura 33 para os valores extremos de tempo (1 e 6 h).

Por meio da deconvolução, identificamos as bandas referentes as vibrações no sítio octaédrico e tetraédrico para as ferritas, bem como, em maiores frequências, a banda associada a uma vibração intrínseca do sítio tetraédrico e/ou relacionada ao óxido de cobalto.

Figura 33- Espectro de FTIR da CoFe_2O_4 tratada isotermicamente à 873 K e produzida à concentração de 60 g.L^{-1} em 1h (a) e 6 h (b). As linhas verdes representam as deconvoluções utilizadas no ajuste.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os resultados obtidos pela deconvolução dos espectros em relação ao sítio octaédrico, foi observada uma tendência para a diminuição do centro do pico com o aumento do tempo de calcinação. Para a largura a meia altura da banda, inferiu-se que o aumento do tempo de calcinação possa favorecer a formação de outras vibrações, devido ao alargamento do pico.

Foi verificado, portanto, comportamentos diferentes dos obtidos na análise com a temperatura, que pode vir a ser explicada pelo fato de tratar-se da avaliação de outra variável de processo (tempo), sendo assim, os resultados podem ser particulares para esta nova análise.

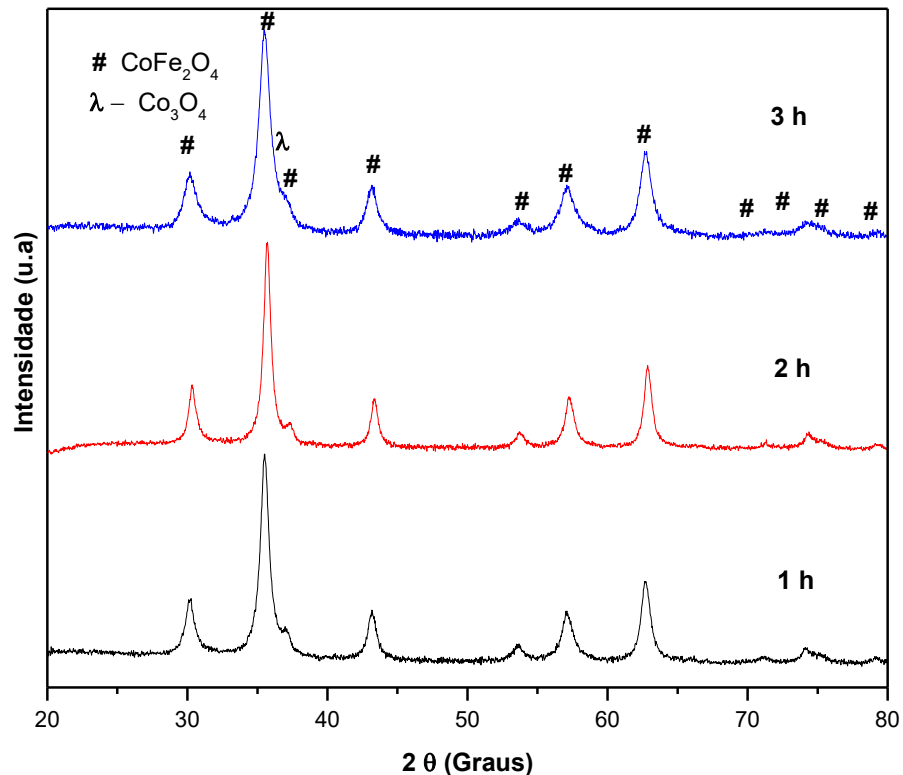
Tabela 6- Resultados para a deconvolução dos espectros.

Temperatura (K)	Tempo (h)	C _{B-Octa} (cm ⁻¹)	FWHM _{octa} (cm ⁻¹)
873	1	392	93
873	2	392	94
873	3	386	104
873	6	381	103

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 34, encontram-se os difratogramas para a avaliação do tempo de tratamento. Por meio dos resultados obtidos através do *software* MAUD para o tamanho de grão (T_g) e porcentagem (%) de fase, associa-se que até o tempo de 6h, o parâmetro estudado nesta subseção não é uma variável significativa no processo. Óxido de cobalto e ferrita de cobalto são as fases presentes nessas amostras, o que corrobora com os resultados observados pela deconvolução apresentada nos espectros de FTIR.

Figura 34- Difratoograma para as ferritas produzidas à 873 K sob diferentes tempos de calcinação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7- Resultados ajustados obtidos pela análise dos Difratoogramas com a utilização do software MAUD.

Tempo (h)	T_G (nm)	CoFe_2O_4 %	Co_3O_4 %
1	15	95,0	5
2	16	95,0	5
3	14	94,0	6
6	15	95,0	5

Fonte: Elaborado pelo autor.

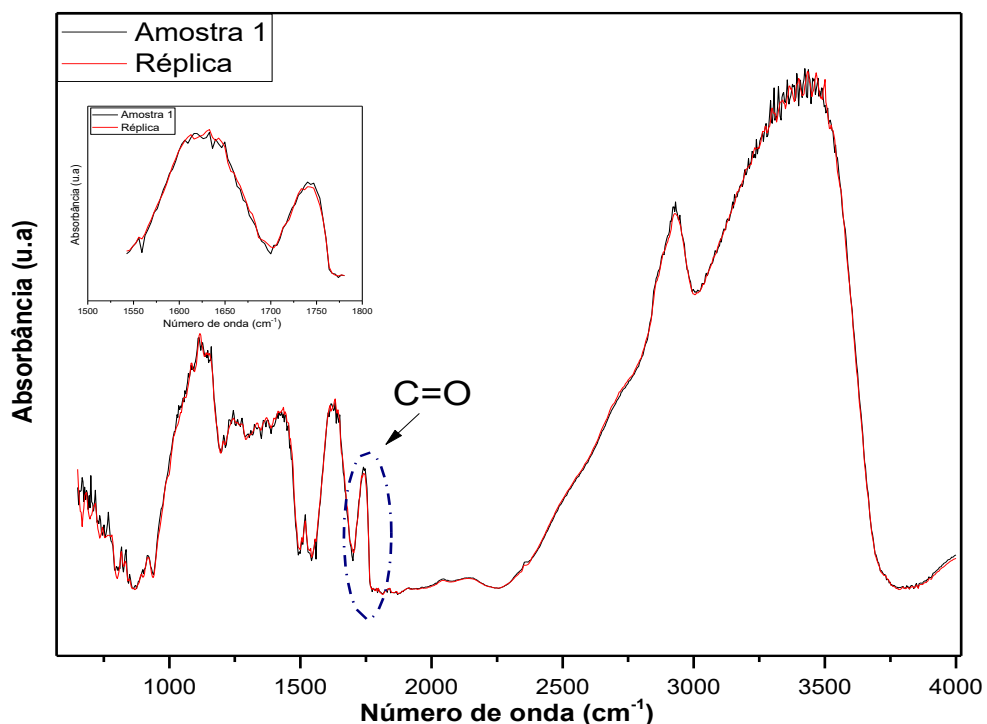
4.2.4. Análise da reprodutibilidade para o método de Síntese verde

Desde o início do processo, foram feitas réplicas dos materiais, a fim de avaliar a reprodutibilidade do método. Foi escolhida para essa análise, as amostras produzidas sob as condições de síntese de 60 g.L^{-1} e 973 K e 40 g.L^{-1} e 1073 K . A escolha dessas amostras se justifica pelo fato da amostra com maior fração de fase cristalina de ferrita (% CoFe_2O_4) e com menor temperatura de tratamento térmico, em relação ao planejamento inicial, se encontrar nas condições de 60 g.L^{-1} e 973 K e já para a amostra de 40 g.L^{-1} e 1073 K trata-se do ponto central do planejamento fatorial completo adotado a princípio.

Inicialmente, foram realizadas as análises dos espectros do particulado, submetidos ao tempo de secagem de 24 h, para amostra Inicial/1 e sua réplica. O material obtido nesse processo, foi posteriormente utilizado para síntese dos precursores.

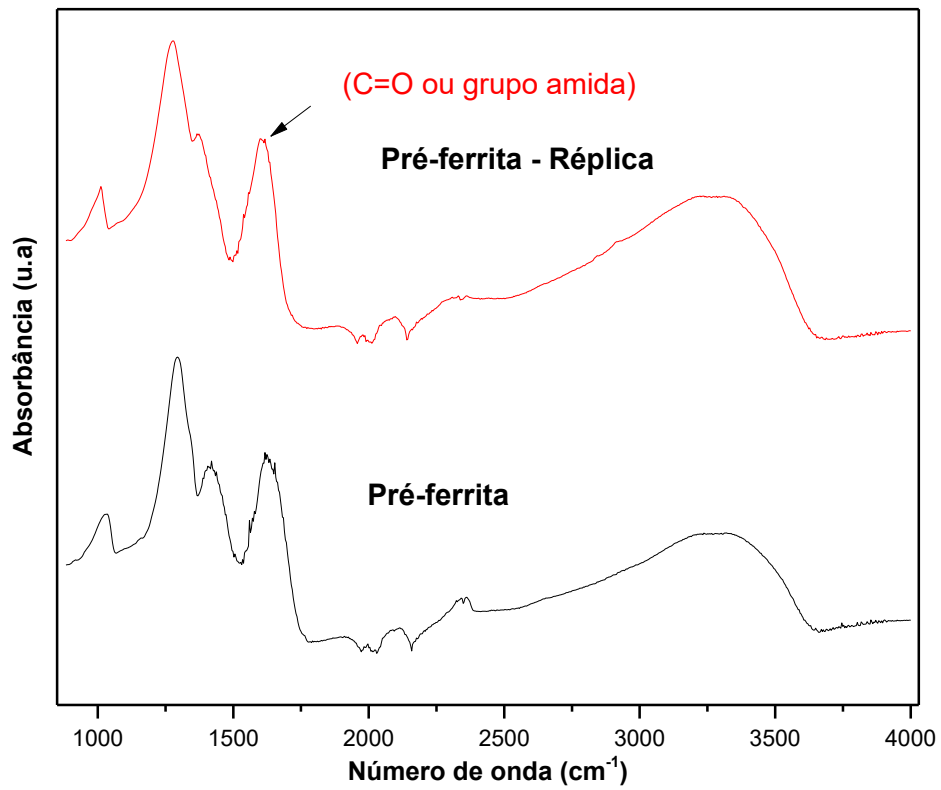
Sendo assim, por meio da técnica DRIFT (*diffuse reflectance infrared spectroscopy*), foi investigado o grau de esterificação dos materiais (Figura 35), que foi similarmente estudado por Chatjigakis et al. (1998). Essa análise avalia a área em que se localizam grupos carboxílicos esterificados nos particulados secos dos resíduos de laranja, que pode ser um dos grupos funcionais que auxiliam na reação, como já apontado no decorrer desse trabalho. Nesse caso, especificamente, a região de interesse foi 1740 cm^{-1} correspondente ao grupo carboxílico na sua forma esterificada, que foi semelhante para ambos espectros.

Figura 35 - Espectros por reflectância difusa do particulado contendo pectina.

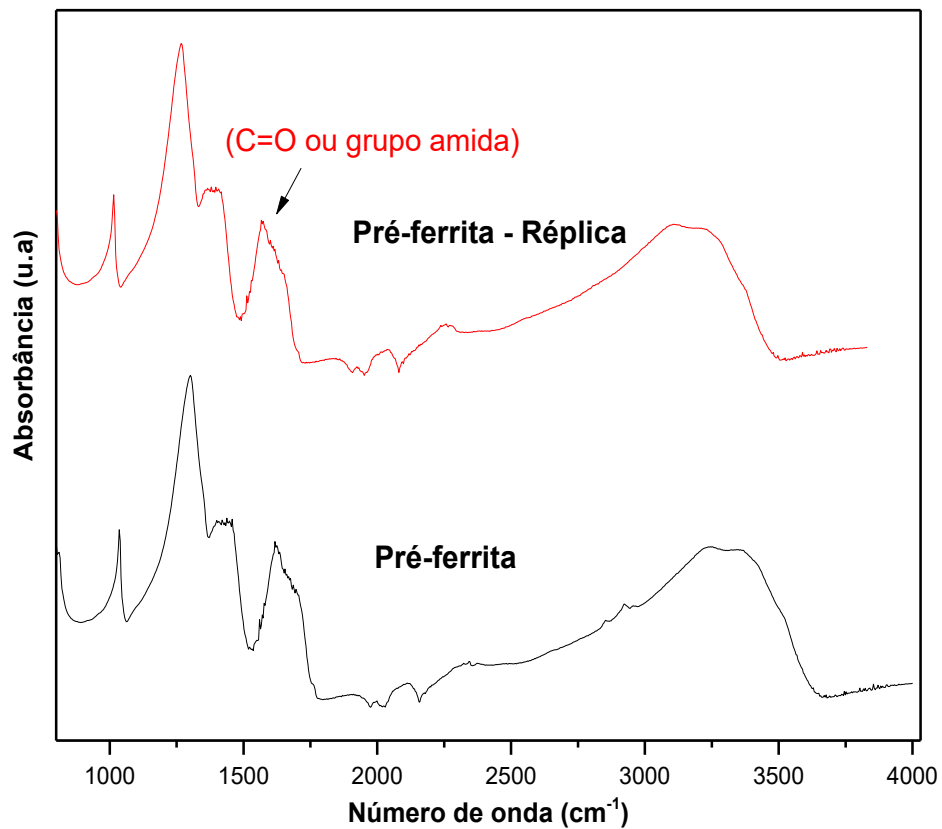


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a análise dos precursores (Figuras 36 e 37), foi observado a partir dos espectros obtidos, que as intensidades associadas aos grupos carbonila (1650 cm^{-1}), possuem bandas de mesma intensidade e forma. Pelo fato dessa etapa ser considerada pelos autores do trabalho a principal para a obtenção do composto desejado, espera-se que a reprodutibilidade quanto à este parâmetro, resulte em dados semelhantes quanto a análise de FTIR e DRX dos pós de ferrita.

Figura 36- Espectros de Infravermelho para análise da réplica de pré-ferrita em 60 g.L⁻¹.

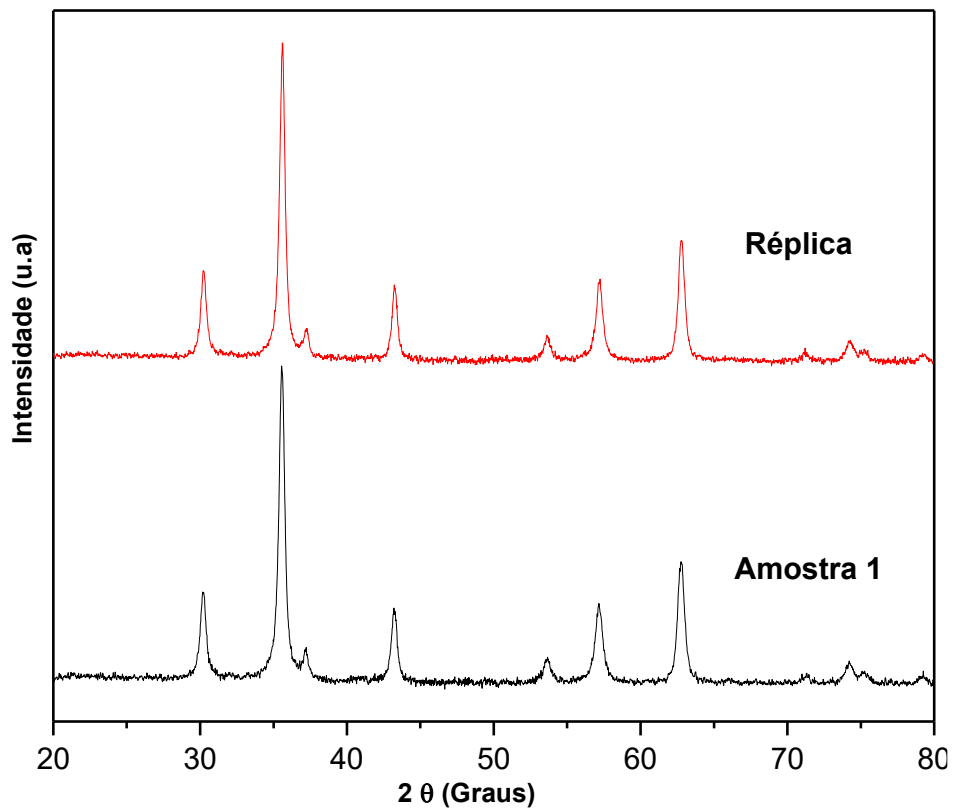
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37- Espectros de Infravermelho para análise da réplica de pré-ferrita em 40 g.L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor.

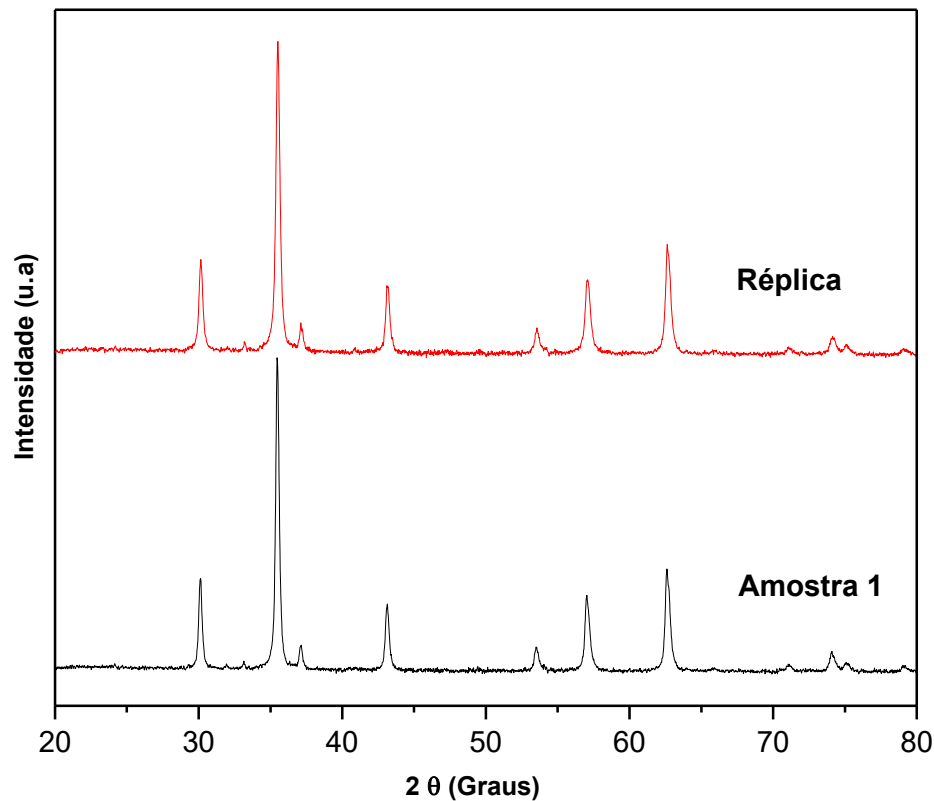
Por meio da técnica de Difração de Raios-X (Figuras 38 e 39), foi observada a mesma distribuição de picos cristalinos no material, o que sugere a reprodutibilidade da síntese. Para suportar essa afirmação, por meio do refinamento no *MAUD*, obtemos também, amostras similares quanto aos valores da formação da fase ferrita (% CoFe_2O_4) e o tamanho de grão cristalino (T_G), como sumarizados na Tabela 8.

Figura 38- Difratomogramas de Raios-X para análise da réplica de ferrita em 973 K e 60 g.L⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39-Difratogramas de Raios-X para análise da réplica de ferrita em 1073 K e 40 g.L⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

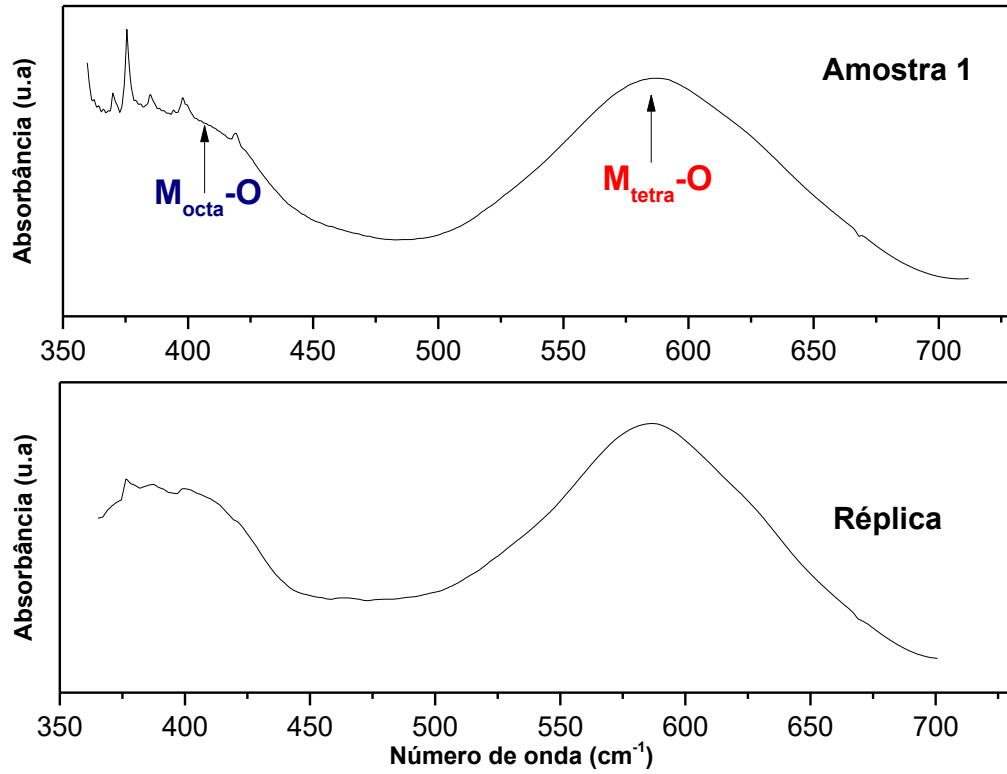
Tabela 8- Resultados ajustados pela análise dos Difratogramas com a utilização do software MAUD.

Amostra	T (K)	C _E (g.L ⁻¹)	T _G (nm)	CoFe ₂ O ₄ %
1	973	60	29	98
Réplica	973	60	30	99
1	1073	40	67	97
Réplica	1073	40	64	97

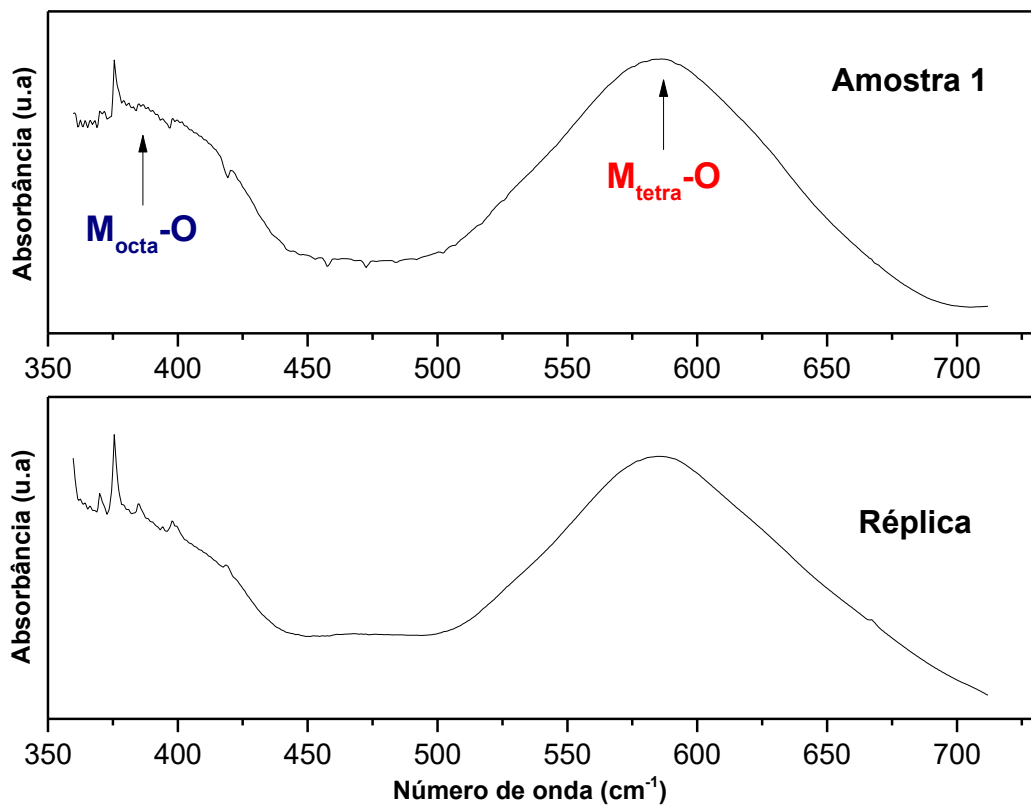
Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante dos espectros dos pós para as réplicas (Figuras 40 e 41) foi observada a similaridade quanto aos espectros no que concerne os sítios octaédricos e tetraédricos, associados a ferrita. Foi realizada a deconvolução dos espectros, a fim de se obter a largura a meia altura (FWHM) e a posição do centro da banda (C_B), nesse caso para ambos os sítios, octaédrico e tetraédrico com o objetivo de compará-los, e os resultados obtidos foram sumarizados na Tabela 9.

Para a ferrita produzida na condição de 1073 K a 40 g.L⁻¹, os resultados tiveram valores similares. O único parâmetro que teve disparidade para esse conjunto de dados foi a largura da banda no sítio octaédrico.

Figura 40 - Espectro de infravermelho para análise da réplica de ferrita em 973 K e 60 g.L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 - Espectro de infravermelho para análise da réplica de ferrita em 1073 K e 40 g.L⁻¹.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No material nas condições de 973 K a 60 g.L⁻¹, os resultados da deconvolução foram similares somente para a posição do centro do pico para os sítios octaédrico e tetraédrico. Vale ressaltar, que esses dados divergentes podem ser causados pelos seguintes fatores: sensibilidade do equipamento (acessório de transmitância), ruído existente no sítio octaédrico ou problema para o modelo de deconvolução desse espectro.

Tabela 9- Resultado das deconvoluções para as réplicas.

Amostras	T (K)	C (g.L ⁻¹)	C _{B-Octa} (cm ⁻¹)	FWHM _{octa} (cm ⁻¹)	C _{B-Tetra} (cm ⁻¹)	FWHM _{tetra} (cm ⁻¹)
Amostra 1	1073	40	382	90	587	94
Réplica	1073	40	379	105	588	92
Amostra 1	973	60	389	107	584	95
Réplica	973	60	386	97	586	73

Fonte: Elaborado pelo autor.

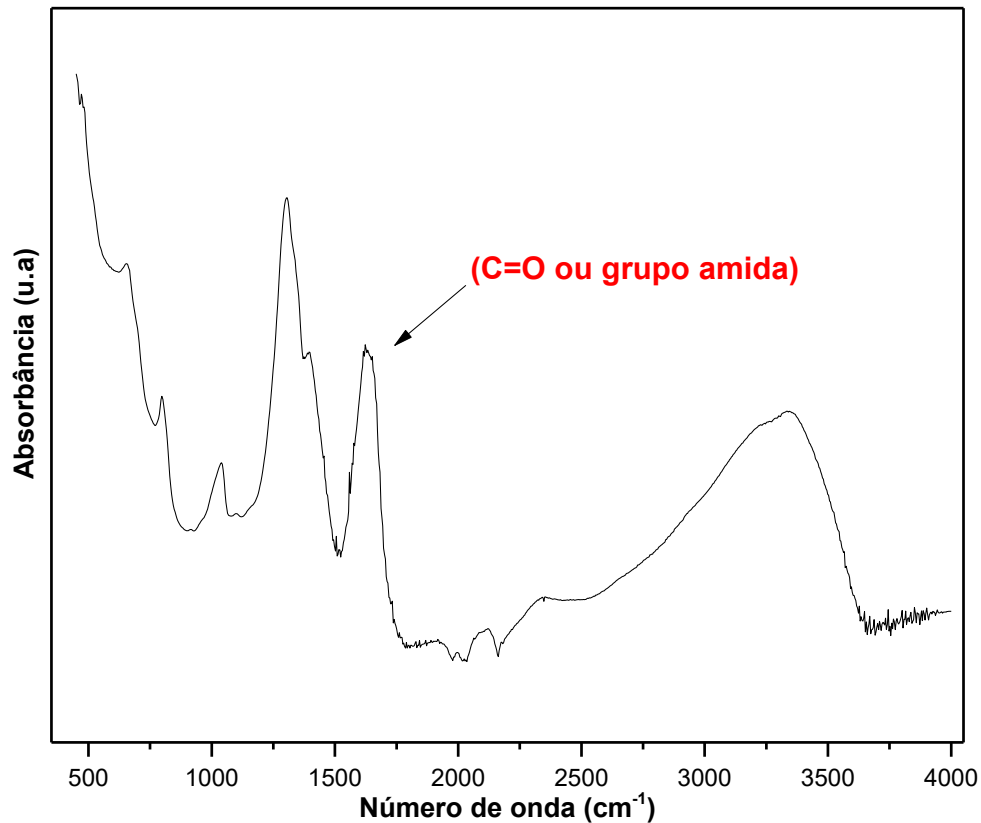
4.3. Ferrita de Níquel

A partir do ponto ótimo da variável concentração (60 g.L⁻¹) para a síntese da ferrita de cobalto, as amostras de Ferrita de Níquel foram sintetizadas em oito níveis de temperatura para o tratamento térmico (573, 673, 773, 873, 973, 1073, 1173 e 1273 K), com o intuito de reduzir o gasto energético, o tempo de calcinação foi fixado em 1h. Foi medido o pH para a solução de particulado de maracujá em água com concentração de 60 g.L⁻¹, apresentando valor de 4,29, tendo portanto, maior caráter ácido em comparação a solução de laranja na mesma condição de concentração (4,54).

4.3.1. Precursor da Ferrita de Níquel

Inicialmente, para a caracterização do precursor da ferrita de níquel (Figura 42), foi observada também a forte presença das vibrações atribuídas ao *stretching* do C=O ou do *bending* do grupo amida, situada entre 1660-1640 cm⁻¹ (QAISER; SALEEMI; UMAR, 2009), que pode indicar o favorecimento da reação por este método adaptado, como discutido pelos autores Bankar *et al.* (2010).

Figura 42- Espectros de absorção no infravermelho para o precursor da ferrita de níquel.



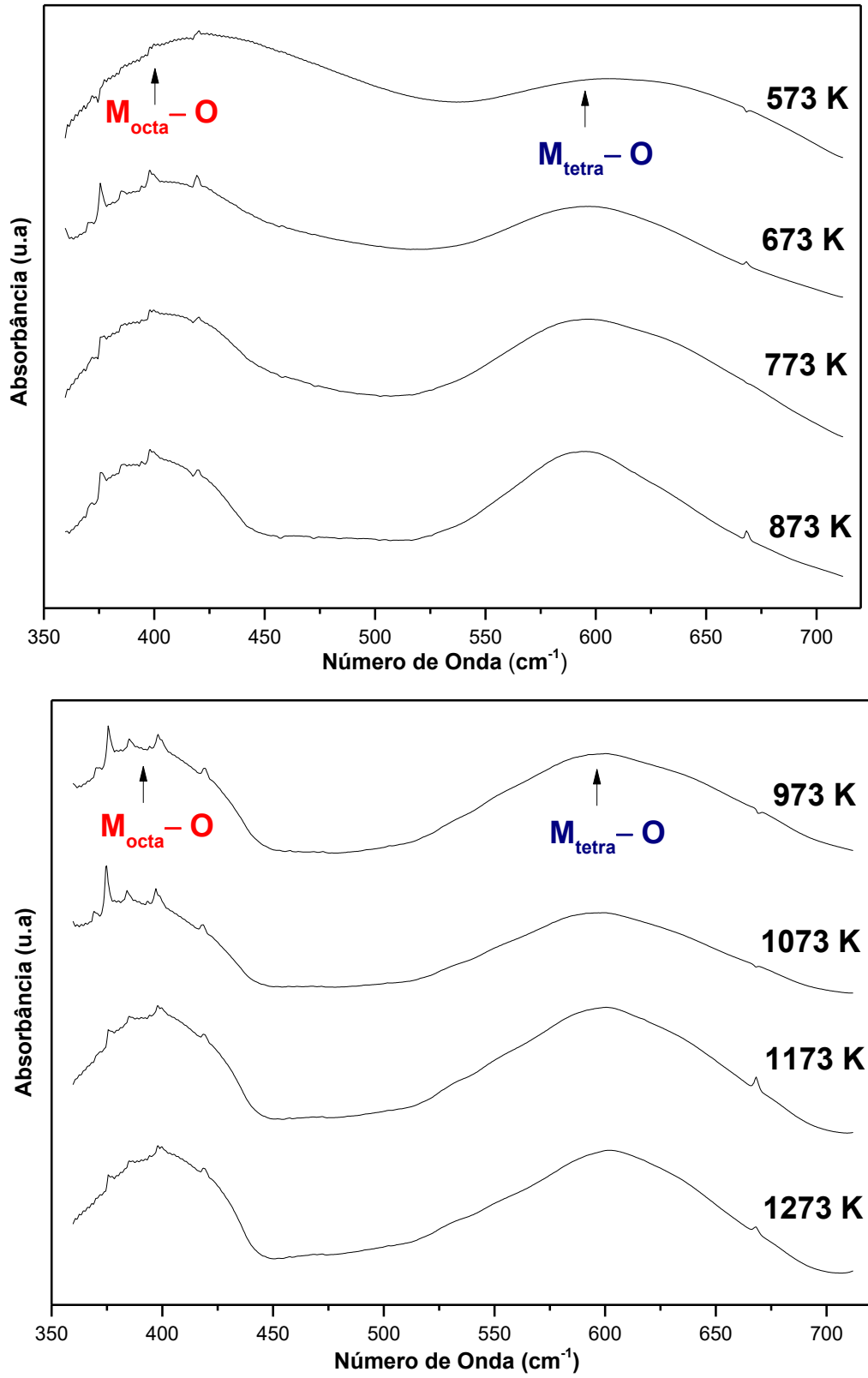
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2. Caracterização da Ferrita de Níquel

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Após a calcinação do precursor de NiFe₂O₄, analisamos os pós de ferrita de níquel obtidos por meio da FTIR. Nos espectros ilustrados na Figura 43, para todas as temperaturas em estudo, identificamos as principais vibrações referentes a estrutura do tipo espinélio inversa. As ferritas possuem frequentemente dois principais modos de vibração entre 600 e 400 cm⁻¹, a banda mais forte entre 590-600 cm⁻¹ associada às vibrações do sítio tetraédrico (M_{tetra}↔O) e a banda próxima a 400 cm⁻¹ referente às vibrações no sítio octaédrico (M_{octa}↔O) (BAZHAN; GHODSI; MAZLOOM, 2016; KARAAGAC; ATMACA; KOCKAR, 2016; MELO et al., 2015; MUNIZ et al., 2013).

Figura 43- Espectros de infravermelho da ferrita de níquel.

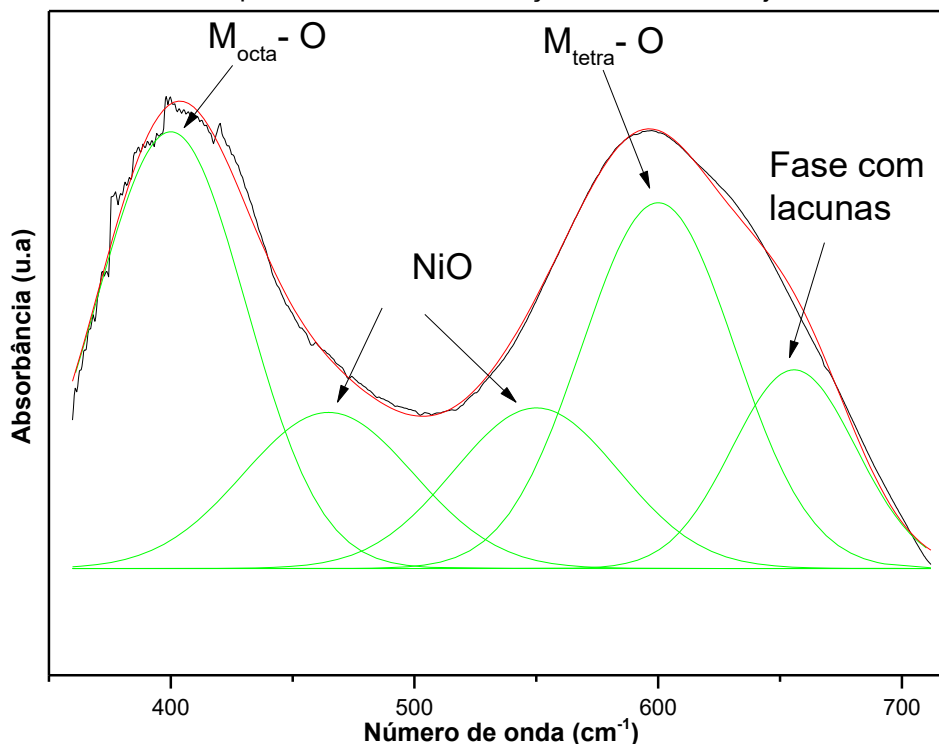


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as temperaturas de 573 a 773 K, foi observada a presença de *shoulder* nos espectros em torno de 465 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , que são associados à fase NiO presente nas amostras (MAREI; NASSAR; VITALE, 2016; RAHAL et al., 2017).

Os autores Marei, Nassar e Vitale (2016), ao produzirem o óxido de níquel, atribuíram inicialmente as vibrações associadas ao NiO em torno de 425 cm^{-1} e 550 cm^{-1} . Porém constataram que na medida que as nanopartículas aumentavam de tamanho, a banda na posição de 550 cm^{-1} tornava-se mais acentuada e com intensidade semelhante a faixa centrada em torno de 425 cm^{-1} . Nessas condições, as duas bandas formam uma mais ampla centrada em torno de 467 cm^{-1} . Essa vibração foi identificada na deconvolução do espectro na temperatura de 773 K, ilustrada na Figura 44, apresentando picos entre 465 e 535 cm^{-1} que são associados a fase NiO, e em 400 e 600 cm^{-1} para a ferrita. Em torno de 660 cm^{-1} infere-se a possibilidade da presença de uma fase com lacunas da ferrita, que apresenta deficiência de cátions para o sítio tetraédrico.

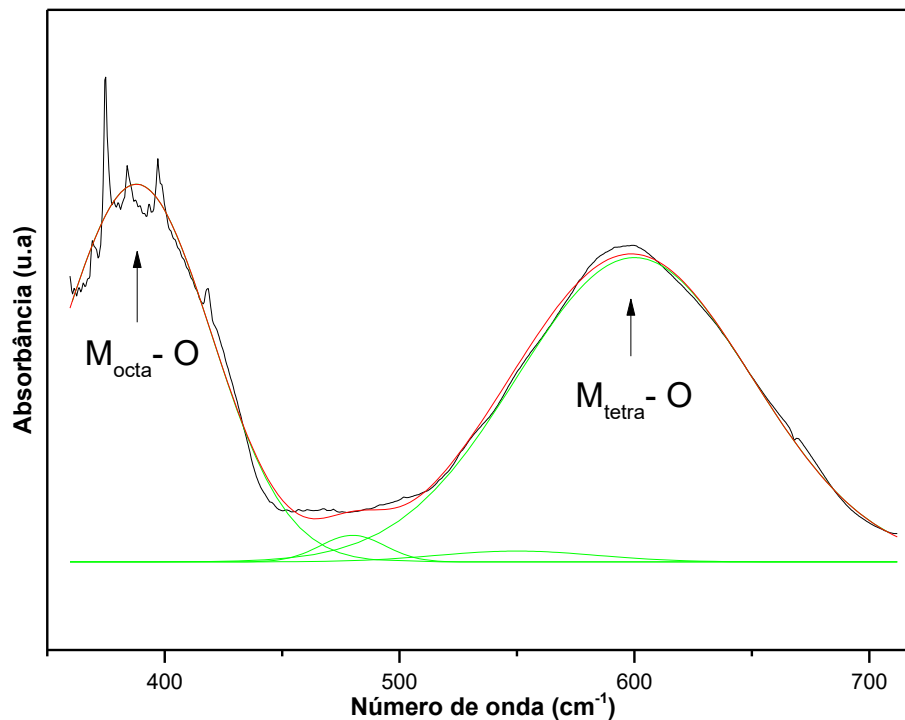
Figura 44- Espectro de FTIR da NiFe_2O_4 tratada isotermicamente à 773 K e produzida à concentração de 60 g.L^{-1} . As linhas verdes representam as deconvoluções utilizadas no ajuste.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a amostra submetida as condições de tratamento térmico de 1073 K, foi realizada a deconvolução do espectro e as bandas foram identificadas, relacionando-as as vibrações metal oxigênio, com a posição do centro do pico para o sítio octaédrico e tetraédrico em 388 e 600 cm^{-1} , respectivamente. A partir da Figura 45, percebe-se a existência somente das fases cristalinas da ferrita, sem indícios de uma outra banda, devido a deficiência de cátions (com lacunas) na estrutura ou a vibração da fase NiO.

Figura 45-Espectro de FTIR da NiFe_2O_4 tratada isotermicamente à 1073 K e produzida à concentração de 60 g.L^{-1} . As linhas verdes representam as deconvoluções utilizadas no ajuste.



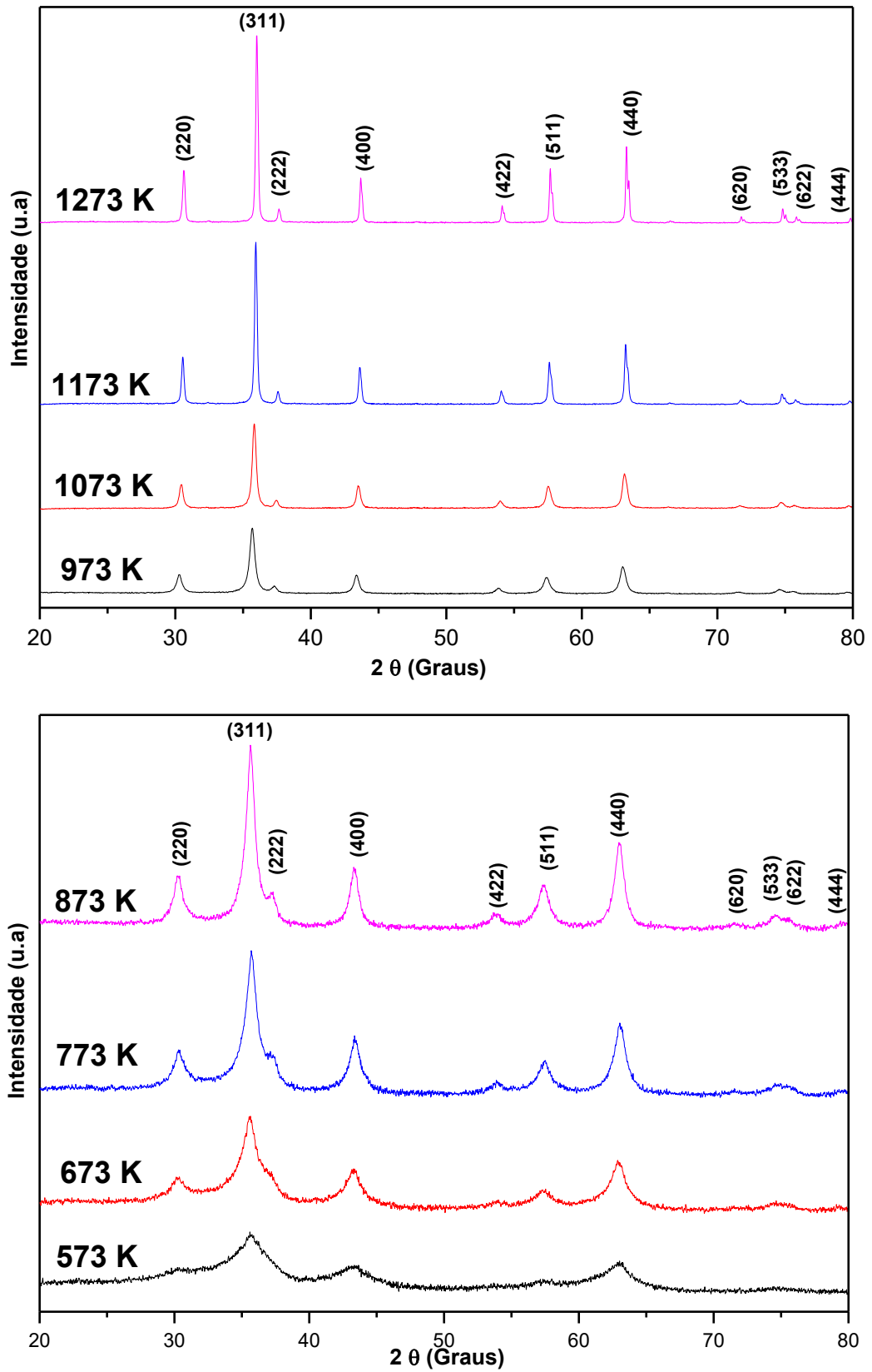
Fonte: Elaborado pelo autor.

Optou-se em não calcular por meio das deconvoluções, a largura, a meia altura ($\text{FWHM}_{\text{octa}}$) e a posição do centro da banda ($C_{\text{B-Octa}}$), associada as vibrações do sítio octaédrico, tendo em vista que nesta região existe a sobreposição da fase associada a vibração de NiO em torno de 425-467 cm^{-1} .

Difração de Raios- X (DRX)

Através da caracterização das amostras por meio da Difração de Raios-X constatou-se a formação da Ferrita de Níquel, devido a presença dos picos referentes aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), (533), (622), (444), em consonância ao ICDS – 76179 relacionados a estrutura cristalina da Ferrita de Níquel (Figura 46).

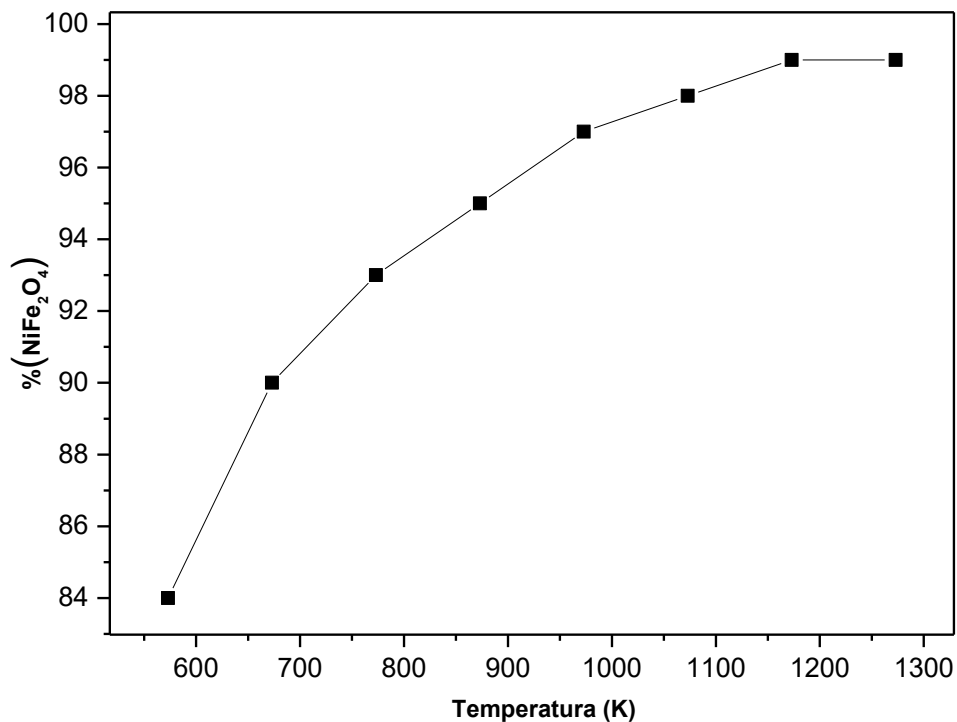
Figura 46- Difratoogramas de Raios-X para as amostras de Ferrita de Níquel.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi analisado através dos ajustes no MAUD, a variação da porcentagem de fase cristalina da ferrita com relação a variável temperatura, ilustrada na Figura 47. Foi observada que a temperatura exerce influência positiva na obtenção da fase cristalina de NiFe_2O_4 , identificando também, a presença da fase óxido de níquel (NiO) em porcentagens entre 16 e 1 de fase cristalina. O que corrobora com os resultados de FTIR.

Figura 47- Variação da porcentagem de fase das ferritas de níquel com a temperatura.

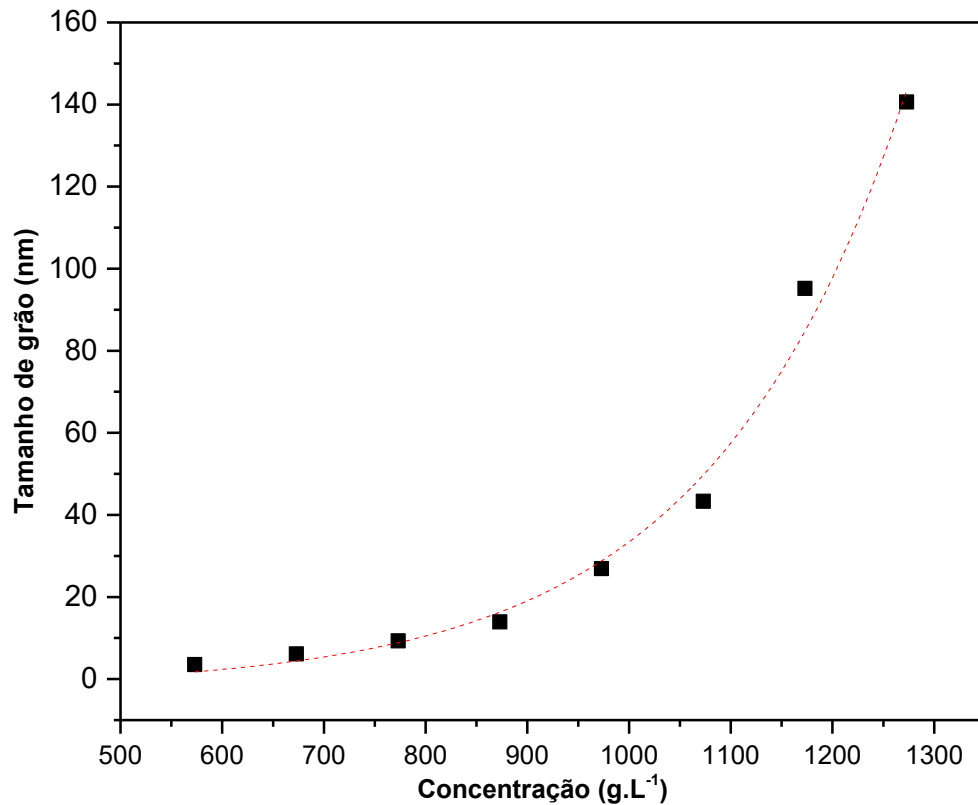


Fonte: Elaborado pelo autor.

Quanto aos dados relacionados ao tamanho do grão cristalino (T_g), a Figura 48, descreve a evolução desse parâmetro em função da temperatura de tratamento térmico, apresentando comportamento exponencial (Equação 5), com adj-R^2 maior que 0,98.

Com esse resultado, é importante ressaltar que o crescimento dos grãos cristalinos para ambos materiais estudados neste trabalho (CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4), apresentaram comportamento exponencial com a temperatura.

Figura 48- Comportamento do aumento do grão cristalino com a temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

$$T_G = (0,15 \pm 0,06)e^{(5,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}T} \quad (5)$$

Os dados ajustados obtidos no software MAUD para a porcentagem de fases cristalinas (% NiFe₂O₄ e % NiO) e o tamanho de grão cristalino (T_G) foram organizados para todos os níveis de temperatura estudados na Tabela 10.

Tabela 10- Resultados ajustados obtidos pela análise dos Difratogramas com a utilização do software MAUD.

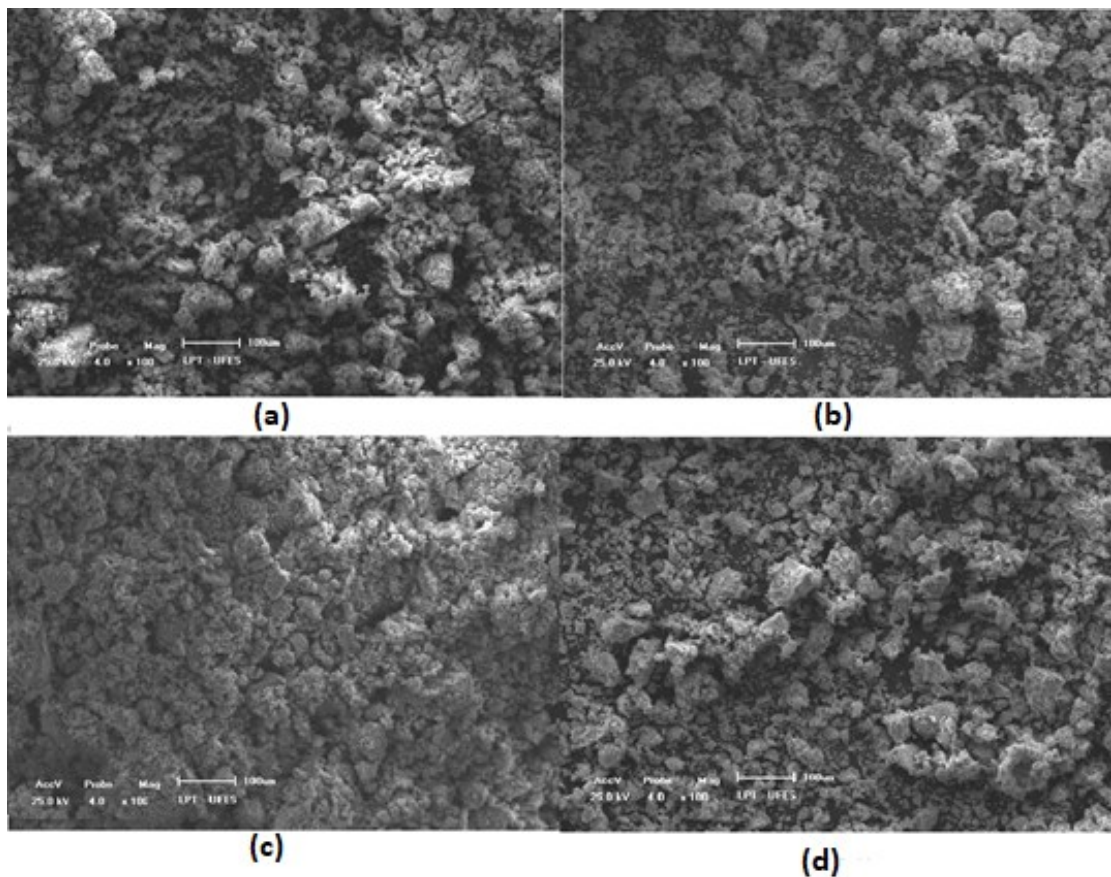
T (K)	T _G (nm)	% (NiFe ₂ O ₄)	% (NiO)
573	3,5	84	16
673	6,1	90	10
773	9,3	93	7
873	13,9	95	5
973	26,9	97	3
1073	43,3	98	2
1173	95,2	99	1
1273	140,6	99	1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens das amostras produzidas com calcinação a 573, 673, 773 e 873 K são ilustradas em Figura 49 –a, Figura 49-b e Figura 49-c e Figura 49-d respectivamente, com voltagem de 20 kV e magnificação de 100 x. Notamos a formação de partículas não homogêneas, apresentando aglomerados que podem estar associados as fases ferrita e do óxido de níquel diante dos resultados de FTIR e DRX para a faixa de temperatura analisada.

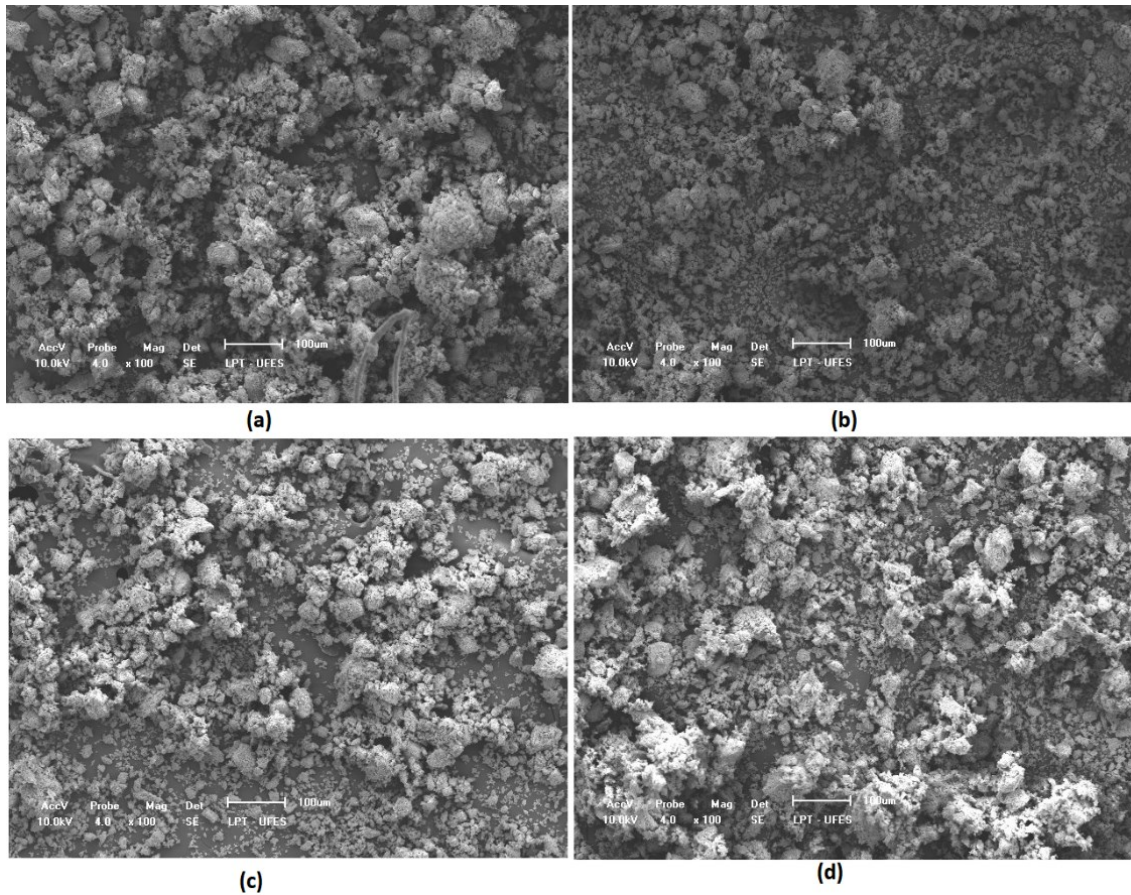
Figura 49-Micrografias para as amostras nas condições de 60 g.L⁻¹ de concentração de particulado nas temperaturas de 573 K (a), 673 K (b), 773 K (c) e 873 K (d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os demais níveis de temperatura 973, 1073, 1173 e 1273 K, as imagens obtidas na MEV encontram-se na Figura 50–a, Figura 50-b e Figura 50-c e Figura 50-d, respectivamente, com voltagem de 10 kV e magnificação de 100 x.

Figura 50-Micrografias para as amostras nas condições de 60 g.L^{-1} de concentração de particulado nas temperaturas de 973 K (a), 1073 K (b), 1173 K (c) e 1273 K (d) com magnificação de 100 x.

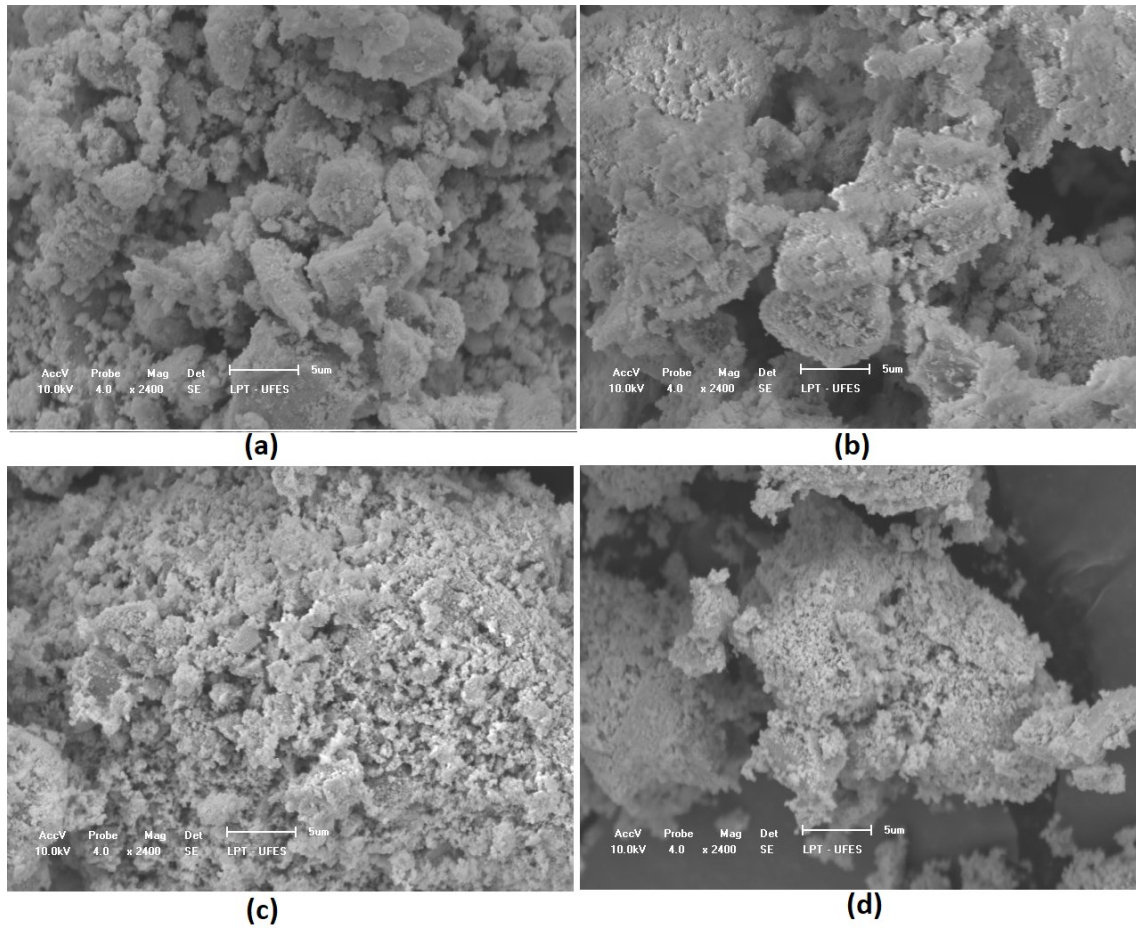


Fonte: Elaborado pelo autor.

No trabalho de Khan et al. (2017), são produzidas ferritas de níquel pelos métodos sol-gel, nitrato-citrato, coprecipitação e combustão. Neste estudo foram obtidas micrografias em que identificaram a obtenção de aglomerados com forma irregular, e inferem que a formação desses aglomerados é proveniente da atração magnética entre as partículas. Benrabaa et al. (2012) obtiveram agregados com grãos de diferentes tamanhos utilizando o método de produção de materiais de coprecipitação e hidrotermal.

A formação desses agregados de partículas com distribuição não homogênea, é melhor visualizada nas condições experimentais de voltagem 4 kV e magnificação de 2400 x, como evidenciado na Figura 51-a, Figura 51-b e Figura 51-c e Figura 51-d para as temperaturas de 973, 1073, 1173 e 1273 K, respectivamente.

Figura 51- Micrografias para as amostras nas condições de 60 g.L^{-1} de concentração de particulado nas temperaturas de 973 K (a), 1073 K (b), 1173 K (c) e 1273 K (d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi evidenciada a potencialidade da metodologia de síntese verde em agregar valor aos rejeitos sólidos (maracujá e laranja) por meio da obtenção de pós nanocristalinos de MFe_2O_4 (M= Co e Ni) com estrutura do tipo espinélio.

Para a síntese de ferrita de cobalto, os precursores produzidos foram avaliados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para todas as concentrações, e constatou-se nos seus espectros, que a banda relativa ao grupo carbonila ou amida apresentou maior intensidade com o aumento da concentração. Quando aliado aos dados obtidos pela Difração de Raios-X, esse comportamento mostrou-se favorável a síntese, pois para o maior nível de concentração (60 g.L^{-1}) permite produzir a maior porcentagem da fase cristalina da ferrita ($\% \text{ CoFe}_2\text{O}_4$) em detrimento das fases secundárias hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e óxido de cobalto (Co_3O_4), em todas as amostras produzidas, inferindo-se a maior presença do grupamento C=O no favorecimento da reação. Os dados de DRX também associaram um comportamento exponencial do crescimento do tamanho dos grãos com a temperatura. O aumento da temperatura influenciou na formação de materiais mais puros. O tempo de tratamento nos níveis de 1, 2, 3 e 6 h foi explorado para a temperatura de 873 K, porém através dos resultados de DRX e FTIR, esse fator não mostrou-se significativo para essa metodologia de síntese.

Por meio da FTIR para os pós obtidos, os sítios octaédricos e tetraédricos associados a fase ferrita foram identificados, além da formação das fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e óxido de cobalto (Co_3O_4). Especificamente para o sítio octaédrico, o aumento da temperatura de tratamento térmico causou um comportamento de crescimento do número de onda e uma diminuição da largura a meia altura, que pode estar associada a redução da heterogeneidade (caos) das estruturas.

Com as micrografias obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi possível identificar grandes aglomerados de partículas, que podem estar associadas as interações magnéticas intrapartículas, além da presença de grãos com geometria não definida. O crescimento do tamanho dos grãos obtidos por essa técnica, foram correlacionados com os dados de DRX, analisando-se a influência da temperatura nestes parâmetros.

Partindo da melhor condição de concentração de particulados para a produção da ferrita de cobalto, e entendendo que a influência da concentração do particulado consiste de um parâmetro operacional significativo para a síntese, houve a motivação de explorar os particulados oriundos do maracujá para a produção de ferrita de níquel. Para o espectro do precursor para a ferrita de níquel, observou-se a forte presença da banda associada ao grupo carbonila ou amida. Para as temperaturas de tratamento térmico foram também exploradas menores temperaturas e tempos, a fim de reduzir o gasto de produção, nas condições de 573, 673, 773, 873, 973, 1073, 1173 e 1273 K por 1h.

Pelos dados de FTIR dos espectros, foram identificados os sítios octaédricos e tetraédricos da fase ferrita, além da fase NiO. Por DRX identificou-se a formação das mesmas fases encontradas por FTIR, observando a influência da temperatura na formação de materiais mais puros, reduzindo a presença da fase NiO nos difratogramas, além de influenciar no crescimento do grãos cristalinos de forma exponencial. Nos dados de MEV foram observados aglomerados de partículas de geometria não-definidas e com distribuição de tamanhos de grãos heterogêneas.

De forma geral, esse trabalho mostrou a importância de desenvolver pesquisas que explorem a metodologia de síntese verde, visando a produção de ferritas nanocristalinas que estejam integradas aos conceitos de sustentabilidade, ao buscar a redução dos custos excessivos de produção e a utilização de produtos químicos perigosos. As perspectivas futuras, consistem na exploração de diferentes biomassas para a síntese dos materiais (além do maracujá e da laranja), que também necessitem de uma destinação adequada segundo as diretrizes da Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), além de aplicar os sistemas nanocristalinos sintetizados para a remediação de águas contaminadas por poluentes oriundos da indústria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, Y. M. et al. Microstructure characterization and cation distribution of nanocrystalline cobalt ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 22, p. 2748–2756, 2011.
- AI, L.; JIANG, J. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 1, p. 284–288, 2010.
- ALLAEDINI, G.; TASIRIN, S. M.; AMINAYI, P. Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal method. **International Nano Letters**, v. 5, n. 4, p. 183–186, 2015.
- AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 1, p. 1–8, 2013.
- ARMENDARIZ, V. et al. Size controlled gold nanoparticle formation by Avena sativa biomass: Use of plants in nanobiotechnology. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 6, n. 4, p. 377–382, 2004.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Growth and Coarsening Ostwald Ripening in Material Processing**. [s.l: s.n.]. v. 2nd editio
- ATIF, M.; HASANAIN, S. K.; NADEEM, M. Magnetization of sol-gel prepared zinc ferrite nanoparticles: Effects of inversion and particle size. **Solid State Communications**, v. 138, n. 8, p. 416–421, 2006.
- BAHIRAEI, M.; HANGI, M.; MONAVARI, A. Assessment of hydrothermal characteristics of Mn-Zn ferrite nanofluid as a functional material under quadrupole magnetic field. **Powder Technology**, v. 305, p. 174–182, 2017.
- BANKAR, A. et al. Banana peel extract mediated synthesis of gold nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 80, n. 1, p. 45–50, 2010.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa-MG: Editora UFV, 2007.
- BASAVEGOWDA, N.; ROK LEE, Y. Synthesis of silver nanoparticles using Satsuma mandarin (Citrus unshiu) peel extract: A novel approach towards waste utilization. **Materials Letters**, v. 109, p. 31–33, 2013.
- BAZHAN, Z.; GHODSI, F. E.; MAZLOOM, J. Surface morphology, optical, and electrochromic properties of nanostructured nickel ferrite (NiFe₂O₄) prepared by sol-gel method: effects of Ni/Fe molar ratios. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 122, n. 5, p. 1–11, 2016.
- BENRABAA, R. et al. Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 5, p. 595–604, 2012.
- BOMIO, M. R. D. et al. Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman spectroscopies and photoluminescence properties of PbMoO₄ crystals. **Polyhedron**, v. 50, n. 1, p. 532–545, 2013.

BRASIL. Lei Federal n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília: Diário oficial da União, 3 ago. 2010. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 20 Jul. 2017.

BRICEÑO, S. et al. Effects of synthesis variables on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 18, p. 2926–2931, 2012.

BRICEÑO, S.; SUAREZ, J.; GONZALEZ, G. Solvothermal synthesis of cobalt ferrite hollow spheres with chitosan. **Materials Science and Engineering C**, v. 78, p. 842–846, 2017.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990.

BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. MR17-MR71, 2007.

CALTUN, O. et al. Substituted cobalt ferrites for sensors applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 20, p. 869–873, 2008.

CAVALCANTE, L. S. et al. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 853–868, 2012.

CHATJIGAKIS, A. . et al. FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 4, p. 395–408, 1998.

CHEN, D. et al. Curie temperature and magnetic properties of aluminum doped barium ferrite particles prepared by ball mill method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 395, p. 350–353, 2015.

CHEN, W. et al. Controlled growth of large-area arrays of Al-substituted CoNiZn ferrite rods with high saturation magnetization by solvothermal method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 11, p. 7874–7883, 2017.

CHEOK, C. Y. et al. Current trends of tropical fruit waste utilization. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 8398, n. June, p. 1–27, 2017.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 1–23, 2006.

CÓRDOVA, K. R. V et al. Características físico-químicas da casca do maracujá amarelo obtida por secagem. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 221–230, 2005.

CORRIU, R. J. P.; LECLERCQ, D. Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol–Gel Processes. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 35, n. 1314, p. 1420–1436, 1996.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed., internat. ed ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson/Prentice Hall, 2001.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Mater. Horiz.**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

DUMONT, M. R.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, W. L. Use of a design-of-experiments approach for preparing ceria – zirconia – alumina samples by sol – gel process. **Ceramics International**, v. 42, p. 9488–9495, 2016.

EL-SAYED, K. et al. Effect of synthesis methods with different annealing temperatures on micro structure, cations distribution and magnetic properties of nano-nickel ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 423, n. September 2016, p. 291–300, 2017.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1286–1292, 2009.

GALINDO, R. et al. Comparison of different methodologies for obtaining nickel nanoferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 361, p. 118–125, 2014.

GALIZIA, P. et al. Easy batch-scale production of cobalt ferrite nanopowders by two-step milling: Structural and magnetic characterization. **Materials and Design**, v. 130, n. January, p. 327–335, 2017.

GAN, W. et al. Removal of oils from water surface via useful recyclable CoFe₂O₄/sawdust composites under magnetic field. **Materials and Design**, v. 98, p. 194–200, 2016.

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

HASHIM, M. et al. Manganese ferrite prepared using reverse micelle process: Structural and magnetic properties characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 642, p. 70–77, 2015.

HE, S. et al. Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodospseudomonas capsulata*. **Materials Letters**, v. 61, n. 18, p. 3984–3987, 2007.

HOSNI, N. et al. Semi-hard magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite synthesized by the co-precipitation process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 1295–1301, 2017.

HOU, X. et al. Synthesis of 3D porous ferromagnetic NiFe₂O₄ and using as novel adsorbent to treat wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, n. 2, p. 477–485, 2011.

HOUSHIAR, M. et al. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 371, p. 43–48, 2014.

HUÍZAR-FÉLLIX, A. M. et al. Sol-gel based Pechini method synthesis and characterization of Sm_{1-x}Ca_xFeO₃ perovskite 0.1<x<0.5. **Powder Technology**, v. 229, p. 290–293, 2012.

INNOCENZI, P. et al. (EDS.). **Sol-gel methods for materials processing: focusing on materials for pollution control, water purification, and soil remediation**. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2008.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. **Produção Agrícola Municipal Culturas Temporárias e Permanentes**. v. 43, p.1-62, 2016.

INOUE, M.; KOMINAMI, H.; INUI, T. Novel synthetic method for the catalytic use of thermally stable zirconia: thermal decomposition of zirconium alkoxides in organic media. **Applied Catalysis A, General**, v. 97, n. 2, p. 25–30, 1993.

JEEVANANDAM, J.; CHAN, Y. S.; DANQUAH, M. K. Biosynthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles. **ChemBioEng Reviews**, v. 3, n. 2, p. 55–67, 2016.

KALE, A.; GUBBALA, S.; MISRA, R. D. K. Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 277, n. 3, p. 350–358, 2004.

KARAAGAC, O.; ATMACA, S.; KOCKAR, H. A Facile Method to Synthesize Nickel Ferrite Nanoparticles: Parameter Effect. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, p. 2359–2369, 2016.

KHAN, A. A. et al. Influence of preparation method on structural, optical and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. **Materials Science-Poland**, v. 35, n. 1, p. 58–65, 2017.

KUMAR, A. et al. Nanotechnology: a review. **Journal of Pharmacy Research**, v. 5, n. 7, p. 3630–3634, 2012a.

KUMAR, R. et al. Agricultural waste Annona squamosa peel extract: Biosynthesis of silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 90, p. 173–176, 2012b.

LASHERAS, X. et al. **Chemical Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Nickel Ferrite Nanoparticles for Biomedical Applications**. [s.l: s.n.]. v. 120

LI, S. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using Capsicum annum L. extract. **Green Chemistry**, v. 9, n. 8, p. 852, 2007.

LIANG, R. H. et al. Extraction, characterization and spontaneous gel-forming property of pectin from creeping fig (*Ficus pumila* Linn.) seeds. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 76–83, 2012.

LIU, J. et al. Preparation and characterization of hollow glass microspheres-cobalt ferrite core-shell particles based on homogeneous coprecipitation. **Materials Letters**, v. 65, n. 5, p. 929–932, 2011.

LUTTEROTTI, L.; MATTHIES, S.; WENK, H.R. **MAUD (Material Analysis Using Diffraction): A User Friendly Java Program for Rietveld Texture Analysis and More, Texture of Materials**: Proceeding of ICOTOM14, National Research Council of Canada, Ottawa, 1999, pp.1599–1604; IUCr: Newsl. CPD 21, 14 (1999).

MAAZ, K. et al. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 12, p. 1838–1842, 2009.

MAJEDI, A.; ABBASI, A.; DAVAR, F. Green synthesis of zirconia nanoparticles using the modified Pechini method and characterization of its optical and electrical properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 77, n. 3, p. 542–552,

2016.

MAKAROV, V. V. et al. "Green" nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants. **Acta Naturae**, v. 6, n. 20, p. 35–44, 2014.

MALIK, R. et al. Mössbauer and magnetic studies in nickel ferrite nanoparticles: Effect of size distribution. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 23, p. 3742–3747, 2010.

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

MAREI, N. N.; NASSAR, N. N.; VITALE, G. The effect of the nanosize on surface properties of NiO nanoparticles for the adsorption of Quinolin-65. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 18, n. 9, p. 6839–49, 2016.

MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. **Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science**. 2nd ed ed. New York: J. Wiley, 2003.

MATHEW, D. S.; JUANG, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1–3, p. 51–65, 2007.

MEDEIROS, I. A. F.; LOPES-MORIYAMA, A. L.; SOUZA, C. P. Effect of synthesis parameters on the size of cobalt ferrite crystallite. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 3962–3969, 2017.

MELO, R. S. et al. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109–115, 2015.

MILUTINOV, M. et al. Influence of starting powder milling on magnetic properties of Mn-Zn ferrite. **Processing and Application of Ceramics**, v. 11, n. 2, p. 160–169, 2017.

MOURA, M. N. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanostructured CoFe₂O₄ recycled from spent Li-ion batteries. **Chemosphere**, v. 182, p. 339–347, 2017.

MUKHERJEE, P. et al. Extracellular synthesis of gold nanoparticles by the fungus *Fusarium oxysporum*. **Chembiochem : a European journal of chemical biology**, v. 3, n. 5, p. 461–463, 2002.

MUNIZ, E. P. 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, 2013a.

MUNIZ, E. P. 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, 2013b.

NARAYANAN, K. B.; SAKTHIVEL, N. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 156, n. 1–2, p. 1–13, 2010.

NIEDERBERGER, M. Nonaqueous Sol – Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 793–800, 2007.

NIGOGHOSSIAN, K. et al. Orange pectin mediated growth and stability of aqueous gold and silver nanocolloids. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 28–36, 2015.

OUMEZZINE, E. et al. Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $Zn_{0.6-x}Ni_xCu_{0.4}Fe_2O_4$ ferrite nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method. **Powder Technology**, v. 278, p. 189–195, 2015.

PARAMASIVAN, P.; VENKATESH, P. A Novel Approach: Hydrothermal Method of Fine Stabilized Superparamagnetics of Cobalt Ferrite ($CoFe_2O_4$) Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 29, n. 11, p. 2805–2811, 2016.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor** United States Patent Office, 1967.

PIERLOT, C. et al. Design of experiments in thermal spraying: A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 18, p. 4483–4490, 2008.

PONCE, A. S. et al. High coercivity induced by mechanical milling in cobalt ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 344, p. 182–187, 2013.

PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Combustion synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 14113–14120, 2016.

PROVETI, J. R. C. et al. Sol–gel proteic method using orange albedo pectin for obtaining cobalt ferrite particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 75, n. 1, p. 31–37, 2015.

QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; UMAR, M. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 998–1005, 2009.

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

RAHAL, H. T. et al. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Pure and EDTA-Capped NiO Nanosized Particles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

REDDY, D. H. K.; YUN, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90–111, 2016.

RISTIC, M. et al. Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1140, p. 32–38, 2017.

ROGERS, D. S.; TIBBEN-LEMBKE, R. an Examination of Reverse Logistics Practices. **Journal of Business Logistics**, v. 22, n. 2, p. 129–148, 2001.

ROHILLA, S. et al. Investigations on structural and magnetic properties of cobalt ferrite/silica nanocomposites prepared by the coprecipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 7, p. 897–902, 2011.

ROOKSBY, H. P.; WILLIS, B. T. M. Crystal Structure and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite at Low Temperatures. **Nature**, v. 172, p. 1054–1055, 1953.

SADEGHI, B.; GHOLAMHOSEINPOOR, F. A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using *Ziziphora tenuior* (Zt) extract at room temperature. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 134, p. 310–315, 2015.

SAJJIA, M. et al. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process. **Ceramics International**, v. 40, n. 1 PART A, p. 1147–1154, 2014.

SANPO, N. Solution Precursor Plasma Spray System. p. 5–15, 2014.

SIMÕES, A. Z. et al. Structure, ferroelectric/magnetolectric properties and leakage current density of $(\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{FeO}_3$ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 17, p. 5326–5335, 2011.

SINGH, C. et al. Synthesis of zinc substituted cobalt ferrites via reverse micelle technique involving in situ template formation: A study on their structural, magnetic, optical and catalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 156, p. 188–197, 2015.

SIVAKUMAR, P. et al. Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2204–2207, 2011.

SRIVASTAVA, R. et al. Synthesis, Characterization of Nickel Ferrite and Its Uses as Humidity and LPG Sensors. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 26, n. 6, p. 1404–1412, 2016.

TANG, C. W.; WANG, C. BIN; CHIEN, S. H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1–2, p. 68–73, 2008.

THOMAS, J. et al. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by constant pH co-precipitation and their high catalytic activity in CO oxidation. **New J. Chem.**, v. 41, n. 15, p. 7356–7363, 2017a.

THOMAS, N. et al. Magnetic and dielectric properties of magnesium substituted cobalt ferrite samples synthesized via one step calcination free solution combustion method. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7305–7310, 2017b.

VALENZUELA, R. Novel applications of ferrites. **Physics Research International**, v. 2012, 2012.

WAAG, F. et al. Adjusting the catalytic properties of cobalt ferrite nanoparticles by pulsed laser fragmentation in water with defined energy dose. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–13, 2017.

WAHBA, A. M.; BAKR MOHAMED, M. Structural and magnetic characterization and cation distribution of nanocrystalline $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 378, n. 3, p. 246–252, 2015.

WALDRON, R. . Infrared spectra of ferrites. **Physical Review**, v. 99, n. 6, p. 1727–1735, 1955.

WRIGHT, M. H. et al. Production of manganese oxide nanoparticles by *Shewanella* species. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 82, n. 17, p. 5402–5409, 2016.

XIONG, P. et al. Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: A magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, p. 149–157, 2012.

YAO, L. et al. Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol-gel-hydrothermal route using spent Li-ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 680, p. 73–79, 2016.

ZANDI KHAJEH, M. A. et al. Study on the effect of sol-gel parameters using the Taguchi technique to achieve the optimal crystallite size and magnetic properties of cobalt ferrite powders. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, n. 2, p. 271–278, 2015.

ZARBIN, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS. v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHAO, L. et al. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 2, p. 245–252, 2008.

Apêndice

Apêndice I

Refinamento MAUD

Para o método Rietveld ajustam-se os parâmetros refináveis, através da minimização da soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e calculada em cada ponto do padrão de difração, sendo que este procedimento possui alguns indicadores, denominados de R-valores, dentre eles pode-se citar o R_w (Equação 1) que é estatisticamente o valor mais significativo, pois trata-se do residual sendo minimizado e o R_{exp} (Equação 2) o valor estatisticamente esperado no refinamento (SIMÕES et al., 2011).

$$R_w = \frac{\left[\sum (w_i (y_i (\text{observado}) - \left(\frac{1}{c}\right) y_i (\text{calculado}))^2) \right]^{1/2}}{\sum w_i (y_i (\text{observado}))^2} \quad (1)$$

$$R_{exp} = \frac{\sum ((y_i (\text{observado})) - \left(\frac{1}{c}\right) y_i (\text{calculado}))}{\sum y_i (\text{observado})} \quad (2)$$

A qualidade do refinamento no *software* MAUD pode ser verificada através do fator R_w . Para esse software detêm como valores aceitáveis os valores de: $R_w < 15\%$ para fases altamente complexas (monoclínicas e triclinicas), $R_w < 10\%$ para fase menos complexas e $R_w < 8\%$ para materiais altamente simétricos ou cúbicos com poucos picos (LUTTEROTTI, 2017).

Associado ao fator R_w , o S “goodness of fit” é analisado, através da Equação 3. Bons refinamentos possuem o valor de S abaixo de 2. Porém nos difratogramas que possuem altas intensidades e baixos valores de ruídos, se torna difícil alcançar o valor de 2 para este parâmetro (BOMIO et al., 2013; CAVALCANTE et al., 2012; SIMÕES et al., 2011).

$$S = \frac{R_w}{R_{exp}} \quad (3)$$

Para ambas ferritas produzidas, foram obtidos no software MAUD, os parâmetros R_w , R_{exp} , e calculado o S. Os dados são apresentados na Tabela 1 e 2, para ferrita de cobalto e níquel, respectivamente.

Tabela 1- Dados do refinamento para a ferrita de cobalto.

Temperatura (K)	Concentração (g.L⁻¹)	Tempo (h)	R_w (%)	R_{exp} (%)	S (%)
873	20	6	1,0119	0,8022	1,26141
873	40	6	1,3556	0,8217	1,64975
873	60	6	1,1649	0,8571	1,35912
873	60	1	1,1022	0,8388	1,31402
873	60	2	1,4038	0,8499	1,65172
873	60	3	1,2484	0,8567	1,45722
973	20	6	1,3114	0,8101	1,61881
973	40	6	1,3355	0,8222	1,6243
973	60	6	1,4115	0,8287	1,70327
1073	20	6	1,6523	0,8287	1,99385
1073	40	6	1,5947	0,8232	1,9372
1073	60	6	1,4102	0,8102	1,74056
1173	20	6	1,6852	0,8258	2,04069
1173	40	6	1,6554	0,8333	1,98656
1173	60	6	1,6854	0,8435	1,9981
973	60	6	1,4005	0,8328	1,68168
1073	40	6	1,4422	0,8327	1,73196

Tabela 2- Dados do refinamento para a ferrita de níquel.

Temperatura (K)	R_w (%)	R_{exp} (%)	S
573	1,8044	0,9544	1,89061
673	1,9545	0,9795	1,99541
773	1,9655	0,9954	1,97458
873	1,9293	0,9843	1,96007
973	1,7715	0,9576	1,84994
1073	1,8442	0,9737	1,89401
1173	1,8937	0,9494	1,99463
1273	2,2325	0,9568	2,3333

BOMIO, M. R. D. et al. Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman spectroscopies and photoluminescence properties of PbMoO_4 crystals. **Polyhedron**, v. 50, n. 1, p. 532–545, 2013.

CAVALCANTE, L. S. et al. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 853–868, 2012.

LUTTEROTTI, L. **Classical Rietveld Analysis**. 2017. Disponível em : <http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/formation/course/ClassicalRietveldAnalysisLuca2017.pdf>.

SIMÕES, A. Z. et al. Structure, ferroelectric/magnetolectric properties and leakage current density of $(\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{FeO}_3$ thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 17, p. 5326–5335, 2011.

Apêndice II

Rotina para a deconvolução dos espectros de FTIR (Peak analyser- Origin 2017)

Tabela 3 – Rotina para a realização da deconvolução dos espectros de Ferrita de Cobalto.

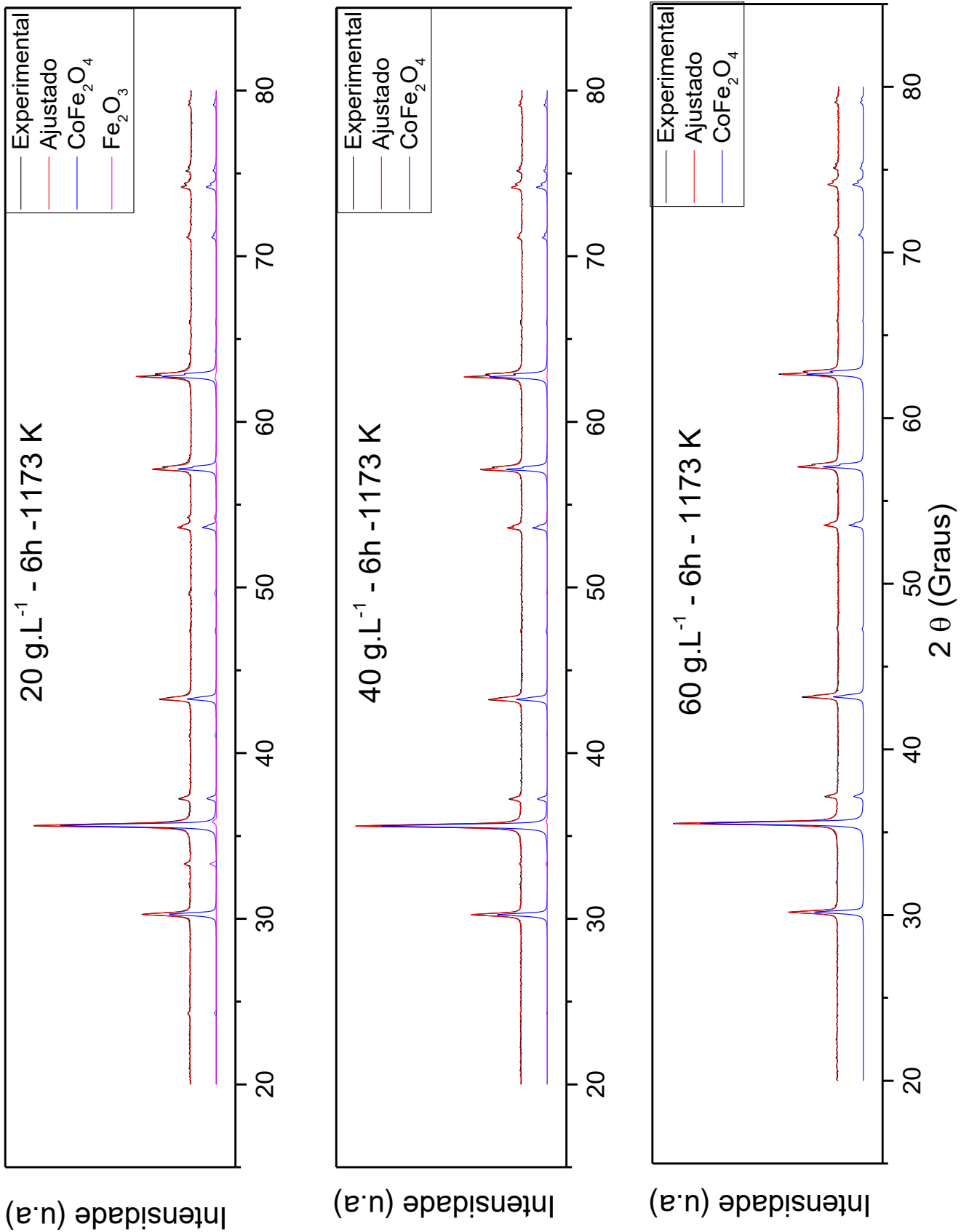
Bandas	Variável	Limites inferiores	< ou ≤	Parâmetro	< ou ≤	Limites superiores
0	Variável	0		y_0		0
1	Centro	370	≤	x_{c_1}	≤	400
1	Área	0	≤	A_1		
1	FWMH	2	≤	w_1		
2	Centro	460	≤	x_{c_2}	≤	480
2	Área	0	≤	A_2		
2	FWMH	2	≤	w_2		
3	Centro	530	≤	x_{c_3}	≤	550
3	Área	0	≤	A_3		
3	FWMH	0	<	w_3	≤	80
4	Centro	580	≤	x_{c_4}	≤	600
4	Área	0	≤	A_4		
4	FWMH	2	≤	w_4		
5	Centro	630	≤	x_{c_4}	≤	660
5	Área	0	≤	A_5		
5	FWMH	0	≤	w_5	≤	60

Tabela 4 – Rotina para a realização da deconvolução dos espectros de Ferrita de Níquel.

Bandas	Variável	Limites inferiores	< ou ≤	Parâmetro	< ou ≤	Limites superiores
0	Base	0		y_0		0
1	Centro	370	≤	x_{c_1}	≤	400
1	Área	0	≤	A_1		
1	FWMH	2	≤	w_1		
2	Centro	450	≤	x_{c_2}	≤	480
2	Área	0	≤	A_2		
2	FWMH	2	≤	w_2		
3	Centro	530	≤	x_{c_3}	≤	555
3	Área	0	≤	A_3		
3	FWMH	0	<	w_3	≤	80
4	Centro	580	≤	x_{c_4}	≤	600
4	Área	0	≤	A_4		
4	FWMH	2	≤	w_4		
5	Centro	630	≤	x_{c_4}	≤	660
5	Área	0	≤	A_5		
5	FWMH	0	≤	w_5	≤	60

Apêndice III

Figura 1- Exemplo dos ajustes para os Difratogramas a partir do *software MAUD* para as amostras de CoFe_2O_4 produzidas à 1173 K sob diferentes concentrações.



Anexo

Anexo I**ARQUIVO DE INFORMAÇÃO CRISTALOGRÁFICA****CoFe₂O₄**

data_5910063_mod
 _audit_creation_method 'generated by CrystalMaker 2.3.2'
 _publ_section_comment
 ;
 Structural formula: CoFe₂O₄

Chemical formula (sum): CoFe₂ O₄

Systematic name: CoFe₂O₄

Crystal structure data from: Wyckoff, R. W. G. (1931) Page 290 from the second edition of Structure of Crystals by Wyckoff R W G. Published by The Chemical Catalog Company, INC, New York in 1931 & <http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st4.html>. The second edition of Structure of Crystals 290-290

;
 _cell_length_a 8.3500(0)
 _cell_length_b 8.3500(0)
 _cell_length_c 8.3500(0)
 _cell_angle_alpha 90.0000(0)
 _cell_angle_beta 90.0000(0)
 _cell_angle_gamma 90.0000(0)
 _symmetry_space_group_name_H-M 'F d -3 m'
 _symmetry_Int_Tables_number 227
 _symmetry_cell_setting cubic

Co₃O₄

data_28158-ICSD

_audit_creation_date 104-03-25
 _audit_creation_method 'generated by RETRIEVE 2.0'
 _database_code_ICSD 28158
 _chemical_name_systematic 'Cobalt dicobalt(III) oxide'
 _chemical_formula_structural 'Co₃ O₄'
 _chemical_formula_sum 'Co₃ O₄'
 _publ_section_title 'The structure of cobalt oxide, Co~3~ O~4~'
 loop_
 _publ_author_name
 'Smith, W L'
 'Hobson, A D'
 _journal_name_full 'Acta Crystallographica B (24,1968-38,1982)'

```

_journal_coden_ASTM      ACBCAR
_journal_volume          29
_journal_year            1973
_journal_page_first     362
_journal_page_last      363
_cell_length_a          8.084
_cell_length_b          8.084
_cell_length_c          8.084
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_cell_volume             528.3
_cell_formula_units_Z    8

_symmetry_space_group_name_H-M  'F d -3 m S'
_symmetry_Int_Tables_number     227
_symmetry_cell_setting          cubic

```

Fe₂O₃

data_Fe2O3

#©2007 by Fachinformationszentrum Karlsruhe, and the U.S. Secretary of
#Commerce on behalf of the United States. All rights reserved.

```

_database_code_ICSD      66756
_audit_creation_date     1995/10/17
_audit_update_record     2006/04/01
_chemical_name_systematic 'Iron(III) Oxide - Alpha'
_chemical_formula_structural 'Fe2 O3'
_chemical_formula_sum    'Fe2 O3'
_chemical_name_mineral   Hematite
_publ_section_title
;

```

An XRD study on the structures of ferrites: Hematite, Ba-ferrite and
Zn₂ Y (Ba₃ Zn₂ Fe₁₂ O₂₂)

```

;
loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id_ASTM
primary 'Yoop Hakoechi (Journal of the Korean Ceramic Society)'
1993 30 499 509 YPHJAP
2 'Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw' 2002 1 1 123 GBOPT5
_publ_author_name      'Shin, H.-S.;Kwon, S.-J.'
_cell_length_a         5.0342

```

_cell_length_b	5.0342
_cell_length_c	13.746
_cell_angle_alpha	90.
_cell_angle_beta	90.
_cell_angle_gamma	120.
_cell_volume	301.7
_cell_formula_units_Z	6
_symmetry_space_group_name_H-M	'R -3 c H'
_symmetry_Int_Tables_number	167
_refine_ls_R_factor_all	0.012

NiO

data_61324-ICSD

_audit_creation_date	102-04-26
_audit_creation_method	'generated by RETRIEVE 2.0'
_database_code_ICSD	61324
_chemical_name_systematic	'Nickel oxide'
_chemical_formula_structural	'Ni O'
_chemical_formula_sum	'Ni O'
_publ_section_title	'Ueber Kryptomodifikationen des Cu(II)-Oxids'
loop_	
_publ_author_name	'Schmahl, N G'
	'Eikerling, G F'
_journal_name_full	
;	
	Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Frankfurt Am Main)
;	
_journal_codен_ASTM	ZPCFAX
_journal_volume	62
_journal_year	1968
_journal_page_first	268
_journal_page_last	279
_cell_length_a	4.1771(2)
_cell_length_b	4.1771(2)
_cell_length_c	4.1771(2)
_cell_angle_alpha	90
_cell_angle_beta	90
_cell_angle_gamma	90
_cell_volume	72.9
_cell_formula_units_Z	4
_symmetry_space_group_name_H-M	'F m -3 m'
_symmetry_Int_Tables_number	225

_symmetry_cell_setting cubic

NiFe₂O₄

data_76179-ICSD

_audit_creation_date 102-02-13
_audit_creation_method 'generated by RETRIEVE 2.0'

_database_code_ICSD 76179

_chemical_name_systematic 'Iron(III) nickel oxide'
_chemical_name_mineral 'Trevorite'
_chemical_compound_source 'synthetic'
_chemical_formula_structural 'Ni Fe2 O4'
_chemical_formula_sum 'Fe2 Ni O4'

_publ_section_title

;

Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite

;

loop_

_publ_author_name

'Hastings, J M'

'Corliss, L M'

_journal_name_full 'Reviews of Modern Physics'

_journal_codен_ASTM RMPHAT

_journal_volume 25

_journal_year 1953

_journal_page_first 114

_journal_page_last 121

_cell_length_a 8.337

_cell_length_b 8.337

_cell_length_c 8.337

_cell_angle_alpha 90

_cell_angle_beta 90

_cell_angle_gamma 90

_cell_volume 579.5

_cell_formula_units_Z 8

_symmetry_space_group_name_H-M 'F d -3 m S'

_symmetry_Int_Tables_number 227

_symmetry_cell_setting cubic

Referências

Crystallography Open Database. **Coleção de acesso aberto de estruturas cristalinas de compostos orgânicos e inorgânicos, compostos orgânicos e minerais, excluindo biopolímeros.** Disponível em < www.crystallography.net/cod/>. Acesso 15 de janeiro de 2017.

Anexo II

TRABALHOS EM EVENTOS

Foi apresentado na sessão de Caracterização e dinâmica de Partículas, bolhas e gotas no **XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados 22 a 25 de outubro de 2017** em Maringá -PR, o trabalho intitulado “**AVALIAÇÃO DA SECAGEM E DO GRAU DE ESTERIFICAÇÃO DE RESÍDUOS DO MARACUJÁ AMARELO E DA LARANJA PERA**” dos autores: J. J. K. RIBEIRO, F.F.DALVI, R. D.PEREIRA, R. C. S. OLIVEIRA, P. S. S. PORTO, J. R. C. PROVETI, E. P. MUNIZ. Disponível em: <https://proceedings.science/enemp/trabalhos/avaliacao-da-secagem-e-do-grau-de-esterificacao-de-residuos-do-maracuja-amarelo-e-da-laranja-pera>.

Foi apresentado na sessão de Caracterização e dinâmica de Partículas, bolhas e gotas no **XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados 22 a 25 de outubro de 2017** em Maringá-PR, o trabalho intitulado “**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA EXTRAÇÃO DE PECTINA DO ALBEDO DA LARANJA - PERA (*Citrus sinensis*)**” dos autores: L. M. SOUZA, L. S. DIAS, J. J. K. RIBEIRO, E. P. MUNIZ, P. S. S. PORTO, J. R. C. PROVETI. Disponível em: <https://proceedings.science/enemp/trabalhos/influencia-dos-parametros-operacionais-na-extracao-de-pectina-do-albedo-da-laranja-pera-citrus>.