

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

(PPGE3M)

***NANOFERRITAS MISTAS $(Co_{1-y}Ni_y)Fe_2O_4$: SÍNTESE VIA SOL-GEL E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS E ÓPTICAS EM FUNÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO CATIONICA***

Pedro Augusto Machado Vitor

Tese de Doutorado

Porto Alegre, RS

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

(PPGE3M)

***NANOFERRITAS MISTAS $(Co_{1-y}Ni_y)Fe_2O_4$: SÍNTESE VIA SOL-GEL E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E DE PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS E ÓPTICAS EM FUNÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO CATIONICA***

Pedro Augusto Machado Vitor

Mestre em Engenharia – Ciência e Tecnologia dos Materiais

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia - Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, RS

2020

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Dr. Janio Venturini Junior

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Naira Maria Balzaretto (UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Ruth Hinrichs (UFRGS)

Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo (UNESC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela excelente orientação e dedicação, por toda confiança e oportunidade depositadas.

Ao Dr. Janio Venturini, por todo apoio, paciência e disposição nos seus ensinamentos.

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS (LACER), aos meus colegas e amigos de trabalho, por todo engrandecimento pessoal e profissional adquiridos. Obrigado por todo acolhimento nesse período da pós-graduação.

A todo o PPGE3M pelo conhecimento técnico transmitido, especialmente ao Laboratório de Biomateriais (LABIOMAT) e ao Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM).

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

Ao Laboratório de Magnetismo (LAM), ao Laboratório de Espectroscopia Laser e Óptica e ao Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, especialmente ao Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha, do Instituto de Física da UFRGS, por todo suporte técnico e teórico.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por ser pública, gratuita e de qualidade.

À minha família, principalmente à minha mãe Mônica e ao meu pai Célio, e aos meus irmãos Maria Laura e João Francisco. Gratidão eterna pelo amor, apoio e por sempre acreditar nos nossos sonhos.

Ao Lásaro, meu grande amor, por todo carinho e companheirismo. À sua família por todo amor, apoio e consideração.

Aos meus grandes amigos em POA: Agnes, Anne, Lilian, Marli, Maycon e Tiago. Obrigado por tudo!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“E pela lei natural dos encontros

Eu deixo e recebo um tanto”

Novos Baianos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	18
2.1.	Objetivo Geral	18
2.2.	Objetivos Específicos	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1.	Ferritas mistas: conceitos estruturais e funcionais	19
3.1.1.	Os nanomateriais e a nanociência.....	19
3.1.2.	Nanopartículas magnéticas (NPMs)	22
3.1.3.	Ferritas e Ferrimagnetismo.....	26
3.1.4.	Ferritas espinélio.....	27
3.1.5.	Distribuição catiônica e grau de inversão	28
3.1.6.	Ferritas mistas - (Ni-Co).....	32
3.1.7.	Ferritas mistas em processos de condução	35
3.2.	Métodos de preparação de ferritas.....	39
3.2.1.	O método Sol-Gel	40
3.2.2.	Tratamentos Térmicos	41
3.3.	Comportamento magnético	43
3.3.1.	Curvas de magnetização	43
3.3.2.	Anisotropia magnetocristalina	48
3.3.3.	Espectroscopia Mössbauer.....	50
3.4.	Comportamento óptico	57
3.4.1.	Propriedades de condução opto-elétricas.....	58
4	METODOLOGIA.....	64
4.1.	Materiais.....	65
4.2.	Métodos de obtenção.....	65
4.2.1.	Síntese por sol-gel das ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$	65

4.2.2.	Tratamento térmico.....	66
4.3.	Métodos de caracterização	66
4.3.1.	Análise térmica - TGA/DSC	66
4.3.2.	Análise química – ICP-OES	67
4.3.3.	Análise estrutural - DRX	67
4.3.4.	Análise morfológica – MET/MEV/BET	68
4.3.5.	Medidas de Potencial Zeta (pH _{PZC}).....	69
4.3.6.	Estudos da distribuição catiônica – Raman/Mössbauer.....	69
4.3.7.	Estudos magnéticos - VSM.....	70
4.3.8.	Estudos ópticos - UV-Vis e Determinação <i>Band gap</i>	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1.	Análises Térmicas	71
5.2.	Seleção do Tratamento Térmico	73
5.3.	Análise química, estrutural e morfológica.....	77
5.4.	Potencial eletrocinético em meio aquoso	86
5.5.	Distribuição catiônica	87
5.5.1.	Espectroscopia Raman.....	87
5.5.2.	Espectroscopia Mössbauer.....	90
5.6.	Comportamento magnético	96
5.7.	Comportamento óptico	100
6	CONCLUSÕES.....	108
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	110
8	TRABALHO PUBLICADO EM PERIÓDICO	111
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Taxa de artigos científicos publicados entre 2008 e 2019 na base de dados do Science Direct, utilizando o termo “ <i>mixed ferrites</i> ” associado aos termos “ <i>cation distribution</i> ”, “ <i>sol-gel synthesis</i> ” e “ <i>inversion degree</i> ”.....	16
Figura 3.1 – Seção transversal esquemática de um material nanocristalino.	20
Figura 3.2 – a) Relação entre o número total de átomos em uma partícula individual e a porcentagem relativa dos átomos na superfície para um modelo de arranjo hexagonal compacto. b) Número relativo de átomos na superfície e no <i>bulk</i> em função do tamanho de partícula em nível nanométrico.	21
Figura 3.3 – Comportamentos magnéticos de nanopartículas magnéticas individuais em função da escala de tamanho/volume.	24
Figura 3.4 – Célula unitária cúbica do espinélio MFe_2O_4	28
Figura 3.5 – Estrutura da magnetita (Fe_3O_4): distribuição dos cátions no espinélio inverso e no espinélio normal.....	29
Figura 3.6 – Arranjo esquemático dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na magnetita (Fe_3O_4).	31
Figura 3.7 – Número de artigos científicos publicados entre 2008 e 2019 na base de dados Science Direct, utilizando os termos “nickel ferrite” e “cobalt ferrite”.....	33
Figura 3.8 – Processo de adsorção de solução vermelho Congo em nanoferritas MFe_2O_4 em diferentes tempos (2 min e 40 min), bem como sua posterior separação magnética.	37
Figura 3.9 - Aplicação de ferritas $(Co-Ni)Fe_2O_4$ em um processo foto-Fenton na degradação de moléculas orgânicas.....	38
Figura 3.10 – Principais parâmetros de interesse em um ciclo de histerese genérico.....	44

Figura 3.11 – Magnetização remanescente e coercividade de famílias de materiais magnéticos macios e duros.	46
Figura 3.12 – Magnetização de saturação e susceptibilidade de materiais magnéticos macios. Adaptação de Michael Ashby <i>et al.</i> [183].....	46
Figura 3.13 - Curvas de magnetização do (a) Fe CCC, (b) Ni CFC e (c) Co - HC. Adaptado de Mathias Getzlaff [192].	49
Figura 3.14 – Eixos de magnetização fácil e difícil para simetrias cúbicas com anisotropia magnetocristalina K positiva para o Fe – CCC (esquerda) e negativa para o Ni - CFC (direita).....	49
Figura 3.15 – Formação do espectro Mössbauer a partir dos espectros de emissão (marrom), que representam a distribuição de energia dos fótons gama emitidos E_γ e da absorção (vermelho).	51
Figura 3.16 - Esquema de interações magnéticas quantizadas analisadas na espectroscopia Mössbauer. IS – Deslocamento isomérico; QS – Desdobramento quadrupolar.....	53
Figura 3.17 – Espectros Mössbauer (padrões) das fases de óxidos de ferro (a) Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e (b) Magnetita (Fe_3O_4). Abaixo (c), espectros Mössbauer de partículas grandes e de nanopartículas de magnetita estequiométrica em diferentes temperaturas.	56
Figura 3.18 – Diagrama esquemático típico da densidade de estados (DOS) do silício em função da energia destes estados (eV).	59
Figura 3.19 – Estruturas de banda em (a) semicondutor de gap direto e (b) semicondutor de gap indireto.....	61
Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental executado neste trabalho.	64
Figura 4.2 – Síntese de ferritas pelo método sol-gel. a) Os precursores em banho-maria e sob agitação magnética; b) o gel escuro formado; c) o xerogel obtido após secagem em estufa.....	66

Figura 5.1 – Curvas de análise termogravimétrica (TGA, linhas pretas) e calorimetria diferencial (DSC, linhas azuis) dos xerogéis $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1	72
Figura 5.2 - Padrões de difração de raios X (DRX) das amostras Co_1Ni_0 , $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ e Co_0Ni_1 , em função dos diferentes tratamentos térmicos utilizados – $450\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h e 6 h	75
Figura 5.3 - Tamanho médio de cristalito em função do tratamento térmico de ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	76
Figura 5.4 - Área superficial em função do tratamento térmico de ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	77
Figura 5.5 - Padrões de difração de raios X (DRX) das nanopartículas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h . - $^*\text{Fe}_3\text{O}_4$ – padrão (branco) da magnetita ICDD-PDF 001-1111.	79
Figura 5.6 – Parâmetro de rede das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 ; tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h . A inserção representa o deslocamento da reflexão (311) com a mudança na composição.	81
Figura 5.7 – Área superficial das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h	82
Figura 5.8 - Micrografias de MEV da morfologia dos pós de ferrita mista $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizados via sol-gel e tratados termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h	84
Figura 5.9 – Imagens de MET das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	85
Figura 5.10 – Tamanho médio das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , pelas análises de MET e DRX.	86
Figura 5.11 - Medidas do potencial zeta das amostras de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e de ferrita de níquel (NiFe_2O_4), produzidas via sol-gel e tratadas termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h	87

Figura 5.12 – Espectroscopia Raman das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 . $^*\text{Fe}_3\text{O}_4$ – padrão (referência) da magnetita ($\lambda = 785$ nm) retirado do banco de dados <i>Rruff</i>	88
Figura 5.13 – Espectros ^{57}Fe -Mössbauer das ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	91
Figura 5.14 – a) Área relativa de Fe^{3+} nas posições octaédrica (I_B) e tetraédrica (I_A) obtidas dos espectros Mössbauer; b) Área relativa de Fe^{3+} em ambientes superparamagnéticos (I_{SPM}) e área específica de nanoferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$	95
Figura 5.15 – Curvas de histereses das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ - $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1	97
Figura 5.16 – Coercividade (H_c) e anisotropia magnetocristalina (K) das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1	98
Figura 5.17 – Estrutura da ferrita espinélio (célula unitária simplificada): o momento magnético dos cátions tetraédricos e octaédricos se alinham de modo antiparalelo.....	100
Figura 5.18 – Fotografia dos pós de ferritas obtidos após tratamento térmico a 450 °C e 3 h em função da composição química.	101
Figura 5.19 – Espectro da refletância difusa (%) das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 . Na inserção, a refletância difusa no comprimento da luz visível (400 nm - 740 nm).	102
Figura 5.20 – Gráficos $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$, para a estimação do <i>band gap</i> E_g das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1	103
Figura 5.21 – Valores de <i>band gap</i> óptico (E_g) das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1	104
Figura 5.22 – Simulação teórica da densidade de estados (<i>DOS</i>) em modelamento ferrimagnético para (a) ferrita inversa de níquel – NiFe_2O_4 e (b) ferrita parcialmente inversa (50%) de cobalto – CoFe_2O_4	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Acoplamento ferrimagnético dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} por fórmula química de magnetita (Fe_3O_4), estrutura de espinélio inverso.....	31
Tabela 3.2 – Momentos magnéticos de spin (μ_B) resultantes teóricos para seis cátions.....	32
Tabela 3.3 – Coercividade (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanescente (M_r) de nanoferritas de ferro (magnetita – Fe_3O_4), de níquel (NiFe_2O_4), de cobalto (CoFe_2O_4) e nanoferritas mistas de níquel e cobalto ($(\text{Ni},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$).	47
Tabela 3.4 – <i>Band gap</i> óptico para diferentes ferritas mistas de espinélio.	62
Tabela 5.1 – Resultado da análise elementar (ICP-OES) de pós de ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 ; em parênteses () os valores teóricos esperados.....	78
Tabela 5.2 – Parâmetros cristalográficos das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1	80
Tabela 5.3 – Parâmetros dos modos Raman das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , e a relação entre as áreas dos modos $T_{2g}(2)/A_{1g}(1)$	89
Tabela 5.4 – Parâmetros hiperfinos de Mössbauer das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$	92
Tabela 5.5 – Ocupação de sítios para diferentes ambientes para o Fe^{3+} de acordo com os parâmetros Mössbauer, a razão área I_B / I_A , o grau de inversão λ calculado e a distribuição catiônica das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$	94
Tabela 5.6 – Parâmetros de histerese (H_c , M_r , M_s) e a anisotropia magnetocristalina (K) das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$	97

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

B – Fluxo magnético

BET – Brunauer-Emmett-Teller

B_{hf} – Campo magnético hiperfino (T)

DOS – Densidade de estados eletrônicos - *Density of states* (estados/eV)

DRX (XRD) – Difração de raios X - *X-ray diffraction*

DSC – Calorimetria diferencial de varredura - *Differential scanning calorimetry*

E_g – Energia do espaçamento entre bandas - *Band gap* (eV)

E_γ – Energia dos fótons gama emitidos

emu – unidade eletromagnética

Fe_A – Ferro em posição tetraédrica

Fe_B – Ferro em posição octaédrica

Fe_s – Ferro nas regiões de superfície e/ou nos contornos de grão

Fe_{SPM} – Ferro superparamagnético

H – Campo magnético (externo)

H_c – Coercividade ou força coercitiva (Oe)

ICDD-PDF – *International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*

ICP-OES – Espectroscopia de emissão óptica via plasma indutivamente acoplado

IS – Deslocamento isomérico (mm.s⁻¹)

K – Anisotropia magnetocristalina (J.m⁻³)

LW – Largura de linha (mm.s⁻¹)

MET (TEM) – Microscopia eletrônica de transmissão – *Transmission electron microscopy*

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M – Magnetização

M_r – Magnetização remanescente ou remanência (emu.g⁻¹)

M_s – Magnetização de saturação (emu.g⁻¹)

NPMs – Nanopartículas magnéticas

pH_{PZC} – Ponto de carga zero - *point of zero charge*

PZ – Potencial zeta (mV)

QS – Desdobramento quadrupolar (mm.s⁻¹)

RD – Refletância difusa (%)

SPM – Superparamagnético, superparamagnetismo

T_c – Temperatura de Curie

TGA – Análise termogravimétrica

UV-Vis – Radiação ultravioleta e visível

VSM – Magnetometria de amostra vibrante - *vibrating sample magnetometry*

μ_B – magnetons de Bohr

λ – índice do grau de inversão ($0 \leq \lambda \leq 1$)

RESUMO

Nanoferritas mistas têm sido cada vez mais utilizadas em aplicações funcionais devido às suas propriedades, principalmente as magnéticas, associadas às altas energias de superfície. Este trabalho estuda uma série de nanoferritas mistas de níquel e cobalto $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$, com o objetivo de ajustar suas propriedades magnéticas e ópticas através da manipulação da composição. A síntese foi conduzida pelo método sol-gel a partir da reação nitrato/citrato associada a diferentes condições de tratamento térmico, o que proporcionou um fácil controle da distribuição do cátion nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) da estrutura cristalina. Os resultados de DRX confirmaram uma fase espinélio para todas as amostras de ferritas. Ensaio de MET e BET confirmaram a dimensão nanométrica das partículas obtidas (11 - 16 nm). As espectroscopias Raman e Mössbauer permitiram determinar o grau de inversão das amostras, estimando a população de cátions Fe^{3+} nos sítios A e B. A ferrita de níquel é organizada em uma estrutura de espinélio inverso com comportamento magnético macio ($H_c = 83 \text{ Oe}$; $M_s = 41,72 \text{ emu.g}^{-1}$), enquanto a amostra de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) mostra um comportamento magnético duro ($H_c = 894 \text{ Oe}$; $M_s = 51,13 \text{ emu.g}^{-1}$) em um retículo parcialmente inverso. O considerável endurecimento magnético com a substituição de Ni^{2+} por Co^{2+} é explicado considerando o aumento da energia da anisotropia e a diminuição do grau de inversão, que também elevam a magnetização de saturação pelo aumento líquido nos momentos magnéticos. No comportamento semicondutor, a inversão parcial das amostras ricas em cobalto introduz estados de energia que reduziram drasticamente o *band gap*. Os valores calculados de E_g variaram entre 1,86 eV para a ferrita de níquel e 1,27 eV para a de cobalto. Este estudo é um passo à frente no sentido de melhorar a compreensão dos mecanismos de inversão envolvidos no ajuste fino de materiais ferrimagnéticos.

Palavras-chave: ferritas mistas; grau de inversão; distribuição catiônica; ferrimagnetismo; semicondução; síntese sol-gel

ABSTRACT

Mixed nanoferrites have been increasingly used in functional applications due to their properties, mainly the magnetic behaviour, associated with high surface energies. This work studies a series of mixed $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoferrites with $y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0 , aiming to tune their magnetic and optical properties by the manipulation of their composition. The synthesis was conducted via a nitrate/citrate sol-gel method at different heat treatment conditions, which provided an easy control of cation distribution at octahedral (B) and tetrahedral (A) sites in the crystalline structure. XRD results confirmed a cubic spinel phase for all the samples. TEM and BET assays further confirmed the nanoscale (11 - 16 nm) of the obtained particles. Raman and Mössbauer spectroscopies allowed for the determination of the inversion degree of the samples by estimating the population of Fe^{3+} cations at A and B sites. Nickel ferrite is arranged in an inverse spinel framework with a soft magnetic behavior ($H_c = 83$ Oe; $M_s = 41.72$ emu.g⁻¹), while the cobalt ferrite sample (CoFe_2O_4) shows a hard magnetic behavior ($H_c = 894$ Oe; $M_s = 51.13$ emu.g⁻¹) with a partially inverse configuration. The considerable magnetic hardening upon Co^{2+} substitution is explained considering the increase in anisotropy energy and the decrease in inversion that also increases the saturation magnetization by the increase in the net magnetic moment. As for their semiconducting behavior, partial inversion introduces energy states that drastically reduced the band gap of the ferrites. The calculated E_g values varied between 1.86 eV for nickel and 1.27 eV for cobalt ferrite. This study is a further step in the direction of improving the understanding of the inversion mechanisms involved in the fine tuning of ferrimagnetic materials.

Keywords: mixed ferrites; inversion degree; cation distribution; ferrimagnetism; semiconduction; sol-gel synthesis.

1 INTRODUÇÃO

No desenvolvimento e inovação de materiais, as ferritas são óxidos ferrimagnéticos que se destacam por associarem magnetismo com características dielétricas e semicondutoras, como no caso dos óxidos de metais de transição (e.g., Fe, Co, Ni) [1]. Ferritas nanoestruturadas têm sido amplamente utilizadas em diversos campos como em dispositivos magneto-ópticos e de armazenamento de dados [2–6], em aplicações médicas, como *drug delivery* e biossensores [7–9], e em novas alternativas de aplicações ambientais, como adsorventes e/ou catalisadores [10–14]. Estas nanopartículas magnéticas (NPMs) apresentam cinética rápida e alta reatividade, devido ao tamanho de partícula muito pequeno e à alta relação superfície/volume, além da sua natureza magnética. Esta última é uma propriedade crucial, por exemplo, em processos de filtragem e separação magnética [11,15].

Em ferritas mistas, como de níquel e cobalto [(Co,Ni)Fe₂O₄], uma substituição parcial entre os íons divalentes (Ni²⁺ e Co²⁺) pode efetivamente ajustar e controlar a estrutura, bem como suas propriedades magnéticas e óptoeletrônicas [16]. O comportamento ferrimagnético destes óxidos é dependente da natureza e distribuição dos cátions entre os sítios. As condições de processamento – método de síntese e tratamentos térmicos - e a preferência orbital por coordenação específica são fundamentais na distribuição dos cátions em posições específicas do espinélio (A ou B), em arranjos de diferentes graus de inversão [17]. Dependendo da distribuição catiônica, um espinélio pode ser normal, inverso ou parcialmente inverso [18].

Entre os métodos mais convencionais na produção de ferritas, a síntese sol-gel tem sido utilizada principalmente por sua versatilidade de operação e melhor controle dos parâmetros selecionados [19,20]. Associado a um tratamento térmico adequado, é possível manipular a estrutura (grau de inversão) da ferrita para alcançar as propriedades desejadas, como alta magnetização e comportamento semicondutor [21,22].

A obtenção de ferritas mistas, o método de síntese sol-gel, bem como a análise de variações no grau de inversão e seu efeito nas propriedades, representam grande parte das investigações em artigos científicos relacionados

a estes materiais. Uma estimativa do interesse de pesquisadores em ferritas mistas, na síntese por sol-gel, no grau de inversão e na distribuição catiônica é dada pela Figura 1.1, que apresenta o número anual de publicações relacionadas, segundo o banco de dados do *Science Direct*, em um levantamento realizado em agosto de 2020. No gráfico, apresenta-se artigos dos últimos 10 anos cujos termos principais pesquisados foram “*sol-gel synthesis*”, “*cation distribution*” e “*inversion degree*”, todos associados ao termo “*mixed ferrites*”. Observa-se que, durante esse período, o número de estudos publicados referente a esses termos é crescente, apesar de ainda relativamente pequeno, principalmente no caso de estudos do grau de inversão em ferrita mistas. As publicações referentes a “*cation distribution*”, “*sol-gel synthesis*” e “*inversion degree*” aumentaram todas cerca de 75% no período analisado, comprovando a relevância atual desta linha de estudo na atualidade.

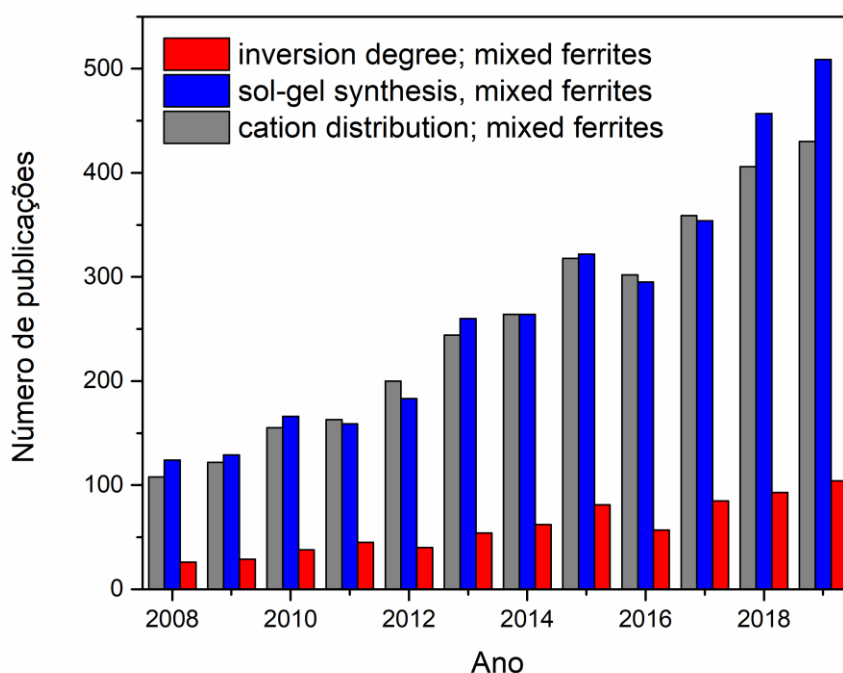


Figura 1.1 – Taxa de artigos científicos publicados entre 2008 e 2019 na base de dados do Science Direct, utilizando o termo “*mixed ferrites*” associado aos termos “*cation distribution*”, “*sol-gel synthesis*” e “*inversion degree*”. Levantamento realizado em agosto de 2020.

Ainda não existe um entendimento aprofundado dos mecanismos envolvidos na localização de metais de transição, como ferro, cobalto e níquel, em cada um dos sítios da rede cristalina e dos efeitos nas propriedades ferrimagnéticas e ópticas desses materiais. Assim, são de fundamental importância estudos a partir do grau de inversão em ferritas mistas, correlacionando a distribuição catiônica com os comportamentos magnético e óptico, correlacionando-se estes resultados com o potencial funcional destes materiais em aplicações industriais avançadas. Portanto, é imperativo estabelecer uma relação entre parâmetros dos processos e as propriedades dos pós obtidos, de modo a se obter melhores entendimento e manipulação das suas características finais. É neste contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Usando os princípios da ciência dos materiais, o presente estudo visa investigar e correlacionar a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas e ópticas de ferritas mistas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizadas via sol-gel, com sua distribuição catiônica ao longo dos sítios do espinélio.

2.2. Objetivos Específicos

Para o alcance do objetivo proposto, foi necessário cumprir as seguintes etapas experimentais específicas:

- i. Definir as condições de síntese de partículas de ferritas mistas de níquel e cobalto $((\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4/y = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ pelo método sol-gel, a partir dos precursores nitratos;
- ii. Selecionar um tratamento térmico ideal dentre diferentes tempos e temperaturas de patamar;
- iii. Caracterizar a estrutura e a morfologia dos produtos, em função das composições escolhidas, pelas técnicas de difração de raios X (DRX), isotermas de adsorção, microscopia eletrônica (MET e MEV), potencial zeta, e espectroscopias Raman e Mössbauer;
- iv. Avaliar o grau de inversão das amostras em função da composição química, estimando a distribuição dos cátions (Fe^{3+} , Ni^{2+} e Co^{2+}) entre os interstícios tetraédricos e octaédricos do espinélio;
- v. Analisar o efeito da inversão nos comportamentos magnético (coercividade e saturação magnética) e óptico (energia de *band gap*).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Ferritas mistas: conceitos estruturais e funcionais

3.1.1. Os nanomateriais e a nanociência

Nanopartículas são sistemas formados por grãos de ordem nanométrica (10^{-9} m) que, por terem dimensões próximas às atômicas, possuem propriedades físicas, mecânicas e químicas bastante diferentes das observadas em materiais volumosos (*bulk*). Essas propriedades dependem fortemente do tamanho, da morfologia e da estrutura cristalina das partículas. Os materiais nanocristalinos são estruturalmente caracterizados por terem uma grande fração de átomos na superfície, o que pode alterar significativamente suas propriedades em comparação com os materiais policristalinos convencionais de grãos grossos, que têm tamanhos geralmente na faixa de 10 a 300 μm [23]. Usualmente, o tamanho de grão dos materiais considerados nanoestruturados é inferior a 100 nm [24].

Gleiter [25] descreve que o arranjo nanocristalino consiste em um somatório de regiões cristalinas (grãos) e regiões interfaciais. Uma representação esquemática deste modelo é ilustrada na Figura 3.1. Na imagem, os círculos hachurados representam os átomos que compõem o cristalito – com configurações vizinhas ordenadas –, enquanto os círculos em branco simbolizam os átomos interfaciais, com uma grande variedade de defeitos e espaçamento interatômicos (como indicado pelas setas, nas regiões de contorno A e B). Devido ao pequeno tamanho dos cristalitos de um material nanocristalino, o número de átomos localizados na região cristalina e na região interfacial são de magnitude semelhante [25].

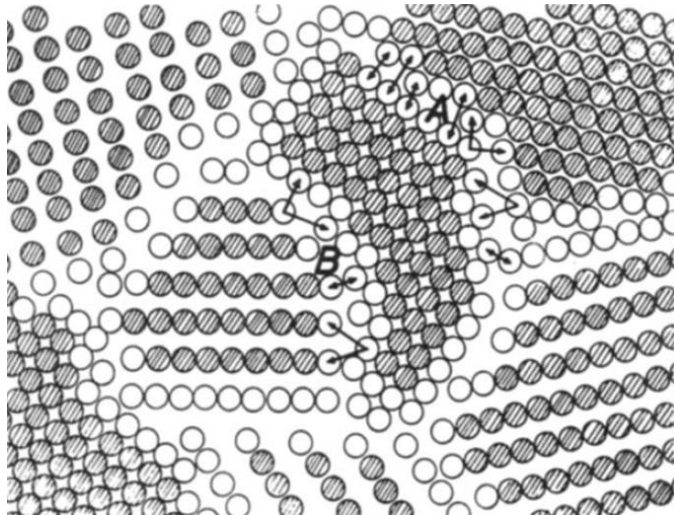


Figura 3.1 – Seção transversal esquemática de um material nanocristalino. Os círculos escuros e os claros representam átomos do cristalito e átomos de interface, respectivamente. As letras A e B representam diferentes regiões de interface com diferentes orientações cristalinhas e espaçamentos interatômicos entre os grãos. Adaptado de Gleiter [25]

Uma das características mais críticas dos materiais nanoestruturados é sua grande área superficial em relação ao volume. Assim, grandes frações de átomos de superfície, juntamente com efeitos ultrafinos de tamanho e forma, fazem com que as nanopartículas exibam propriedades marcadamente diferentes dos materiais volumosos (*bulk*) [26]. As nanopartículas são frequentemente construídas a partir de um arranjo de camadas de átomos (*shells*), em estruturas densamente empacotadas como, por exemplo, cúbica (principalmente CFC) ou hexagonal [26]. O aumento na quantidade de camadas sobrepostas se reflete em um aumento no volume do cristalito. A Figura 3.2 apresenta esquematicamente a relação entre o número total de átomos e a porcentagem de átomos de superfície, conforme o aumento de camadas atômicas em uma partícula individual. Na Figura 3.2.a) é possível observar que a redução no tamanho das nanopartículas aumenta a porcentagem relativa de átomos na superfície. Na Figura 3.2.b) a área superficial por unidade de volume de uma esfera é dimensionada inversamente ao seu diâmetro. Por exemplo, um cristal de ferro esférico de 1000 nm de diâmetro tem 1% de seus átomos na superfície, por exemplo, enquanto uma esfera de 1 nm tem 90% de seus átomos

na superfície [27,28]. É observado que a relação de átomos na superfície pode se reduzir drasticamente com um pequeno aumento no tamanho de partícula.

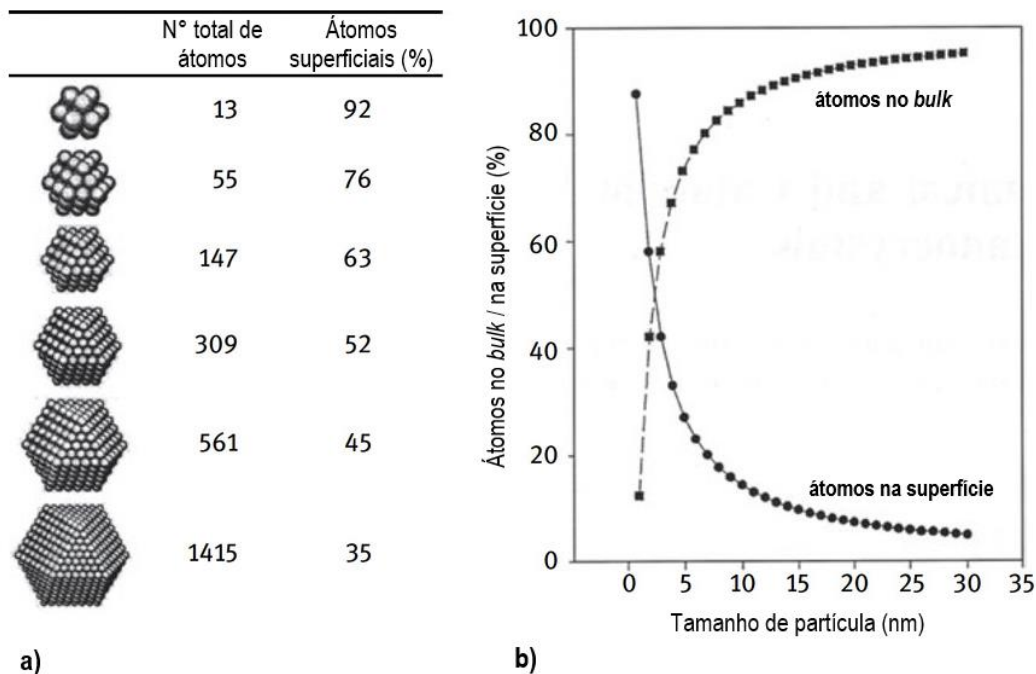


Figura 3.2 – a) Relação entre o número total de átomos em uma partícula individual e a porcentagem relativa dos átomos na superfície para um modelo de arranjo hexagonal compacto. Adaptado de Tjong e Chen [26]. b) Número relativo de átomos na superfície e no *bulk* em função do tamanho de partícula em nível nanométrico. Adaptado de K. J. Klabunde *et al.* [27].

Com o advento dos materiais avançados utilizados em aplicações de alta tecnologia, como em materiais inteligentes, semicondutores e biomateriais, os nanomateriais têm se consagrado como uma nova classe de materiais com propriedades fascinantes e tecnologicamente promissoras [29]. Com os nanomateriais, os cientistas passaram a compreender a química e a física dos diversos materiais (metais, cerâmicos, poliméricos e seus compósitos) a partir da investigação de subestruturas fundamentais que compõe a matéria, em uma abordagem conhecida como ciência “de baixo para cima” (*bottom-up*) [1]. Em comparação com materiais *bulk*, os nanomateriais (faixa de tamanho de 1 nm - 100 nm) mostram diferenças notáveis nas propriedades funcionais, como

características ópticas, elétricas, catalíticas, térmicas e magnéticas exclusivas, devido ao seu pequeno tamanho [30]. Tais efeitos têm sua origem na mecânica quântica, como no confinamento quântico de partículas na superfície, originando altas reatividades químicas [1]. O desenvolvimento de técnicas como a microscopia eletrônica e a varredura por sonda, que permitem a observação de átomos e moléculas individuais, foi fundamental para tal avanço, possibilitando a construção de novas estruturas em nível atômico.

A nanotecnologia tem sido uma das tendências de pesquisa mais importantes nas ciências dos materiais, oferecendo soluções avançadas para desafios nos setores científico, industrial e comercial através do desenvolvimento e aplicação de nanomateriais com propriedades funcionais aprimoradas. Como em todas as tecnologias emergentes, os benefícios das nanotecnologias devem ser ponderados contra os possíveis riscos à saúde e ao meio ambiente associados a seu desenvolvimento, uso e descarte [31].

3.1.2. Nanopartículas magnéticas (NPMs)

Nos últimos anos, esforços consideráveis têm sido feitos para desenvolver nanopartículas magnéticas (NPMs), devido a um conjunto de vantagens, como a associação de elevada magnetização com efeitos de superfície relacionados com a estrutura de simetria na interface de cada partícula [32–34]. As NPMs são potencialmente importantes em aplicações tecnológicas por exibirem monodomínios magnéticos associados a uma grande área superficial, além das inúmeras possibilidades de recobrimento [32,34–36].

Normalmente, os domínios magnéticos têm dimensões microscópicas. Cada domínio pode ser representado por um único vetor de magnetização, simbolizando todos os seus momentos magnéticos por unidade de volume [8]. Para uma amostra policristalina, cada grão costuma consistir em mais que um único domínio [1]. Estes são separados uns dos outros por paredes de domínio, que provavelmente se originam nas proximidades de defeitos presentes no material, como em discordâncias, vacâncias ou mesmo coincidindo com os contornos de grão [8]. Estas paredes podem ser movidas através da amostra

pela aplicação de campos magnéticos [8]. A mudança na direção da magnetização de um domínio para seu vizinho não ocorre abruptamente, mas de forma gradual, sugerindo a existência de uma espessura de parede de domínio que depende de vários fatores energéticos, cristalográficos e geométricos [37].

Além de outras considerações estritamente energéticas, quanto maior o tamanho da amostra, maior a probabilidade de formação de multidomínios magnéticos, uma vez que também aumenta o aparecimento de defeitos como locais de nucleação para paredes de domínios [8]. Quando as dimensões da amostra são muito reduzidas, como em NPMs, a estabilidade energética alcançada através da formação de domínios diminui consideravelmente e o sistema adotará espontaneamente uma configuração de monodomínio (*single-domain*), podendo-se considerar a amostra magnetizada uniformemente em todo o volume [8]. Se reduzirmos ainda mais o tamanho de uma nanopartícula de monodomínio, na ausência de um campo magnético, haverá um tamanho crítico abaixo do qual a energia térmica superará a barreira da anisotropia, fazendo com que a magnetização flutue rapidamente de um estado de orientação para um estado de relaxamento superparamagnético [8]. Esses três regimes (multidomínio, monodomínio estável e superparamagnético) são ilustrados na Figura 3.3, em função do tamanho de uma partícula magnética individual. Cada vetor de magnetização representa todos os seus momentos magnéticos por unidade de volume. Enquanto as partículas são grandes o suficiente para acomodarem vários domínios, os vetores de momento magnético apontam para direções aleatórias com diferentes magnitudes e acabam cancelando-se parcialmente [8,36]. A coercividade aumenta à medida que a dimensão da partícula é reduzida, até atingir o máximo quando apenas um único domínio magnético pode ser estabelecido em seu volume. Uma redução ainda maior do volume leva à redução da coercividade, até o limite em que a partícula deixa de apresentar esta propriedade, sendo então chamada de superparamagnética [36].

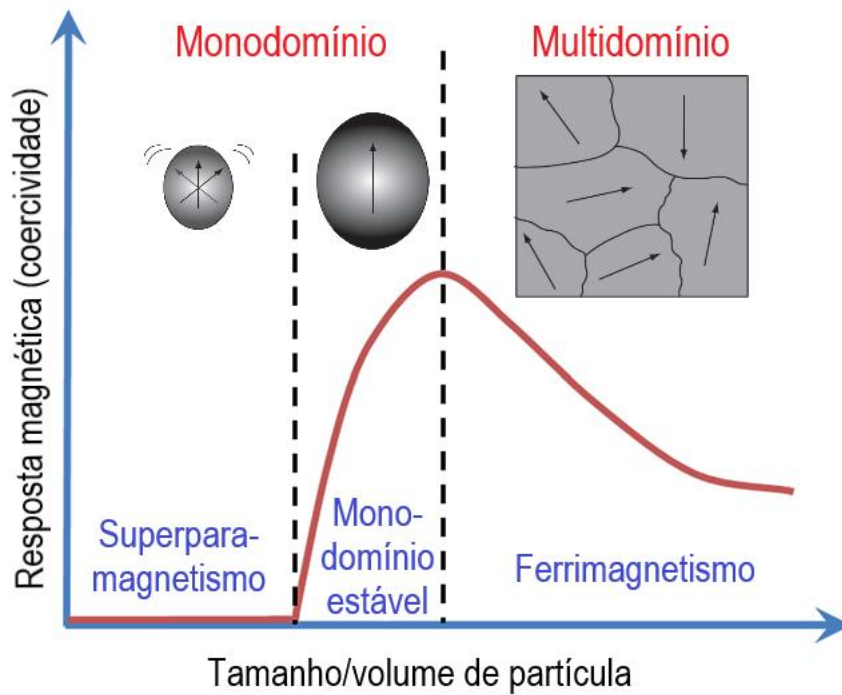


Figura 3.3 – Comportamentos magnéticos de nanopartículas magnéticas individuais em função da escala de tamanho/volume. Adaptado de Mathieu Bennet *et al.* [39] e Daniel Ortega [8]

As dimensões específicas para cada região do gráfico (Figura 3.2) dependem muito da composição da partícula [36]. Por exemplo, no caso da magnetita (Fe_3O_4), a dimensão crítica para que as partículas passem da região de multidomínio para monodomínio é de ~ 100 nm, enquanto a dimensão crítica para que ela passe da estrutura de monodomínio para superparamagnética é de ~ 30 nm [38,39]. Além disso, as propriedades magnéticas são afetadas pela morfologia das nanopartículas [40], seu estado de oxidação [41], e por sua organização [42,43].

Embora vários métodos adequados tenham sido desenvolvidos para a síntese de nanopartículas magnéticas de várias composições diferentes, a aplicação bem-sucedida de tais NPMs é altamente dependente da estabilidade das partículas sob uma variedade de condições [32]. Na maioria das aplicações previstas, as nanopartículas têm melhor desempenho quando o seu tamanho está abaixo de um valor crítico, que depende do material, geralmente ficando

entre 10 nm e 20 nm [32,44] Este valor se deve ao surgimento do superparamagnetismo, que faz com que cada uma das partículas se comporte como um átomo paramagnético gigante [32]. Tais características conferem às NPMs uma resposta rápida aos campos magnéticos aplicados [44].

Como as propriedades das NPMs dependem fortemente de suas dimensões, sua síntese e preparação devem ser projetadas a fim de obter-se partículas com propriedades físico-químicas adequadas. Em termos de magnetismo, a principal diferença entre o comportamento magnético de uma nanopartícula magnética e um material magnético *bulk* é o mecanismo associado ao ciclo de magnetização no *loop* de histerese. Os materiais *bulk* exibem resposta direta ao campo através do alinhamento dos domínios líquidos magnéticos, enquanto nas nanopartículas eles giram coerentemente seu único vetor para superar a anisotropia [45].

No entanto, um problema inevitável associado a partículas nesta faixa nanométrica de tamanho é sua instabilidade intrínseca por períodos mais longos. Pequenas partículas tendem a formar aglomerados para reduzir a energia associada à alta área da superfície em relação ao volume [32]. Além disso, as NPMs são altamente ativas quimicamente e são facilmente oxidadas ao ar, resultando geralmente em perda de magnetismo. Para muitas aplicações, é crucial desenvolver estratégias de proteção para estabilizar quimicamente as nanopartículas magnéticas contra a degradação durante ou após a síntese [32].

Diversas são as aplicações que empregam nanopartículas magnéticas, incluindo adsorventes para extração seletiva [46], transportadores em operações medicinais (*drug delivery*) [7,47], em ferrofluidos [48], em dispositivos magnéticos de armazenamento de informação e em hastes de antena [49–51]. Além disso, as NPMs têm sido utilizadas para aumentar a sensibilidade e a estabilidade de sensores e biossensores para a detecção de vários analitos em aplicações clínicas, alimentares e ambientais [52].

As NPMs podem ser metálicas ou cerâmicas. As metálicas exibem o fenômeno do ferromagnetismo, apresentando um momento magnético permanente na ausência de um campo externo. Exemplos são os metais de transição ferro, cobalto, níquel e algumas terras raras. Algumas cerâmicas

também exibem uma magnetização espontânea, denominada ferrimagnetismo, como as ferritas – compostos cerâmicos de óxido de ferro e/ou íons metálicos, que no sentido magnético não devem ser confundidas com a ferrita do ferro-alfa (Fe- α) [29,53].

3.1.3. Ferritas e Ferrimagnetismo

O termo ferrimagnetismo foi criado por Louis Néel após seus estudos sobre o magnetismo de ferritas [8]. A princípio, os compostos ferrimagnéticos parecem ser indistinguíveis de seus equivalentes ferromagnéticos: ambos exibem uma magnetização notável na ausência de um campo aplicado e, acima de uma certa temperatura crítica, chamada temperatura de Curie (T_c), sua ordem magnética desaparece através de uma transição paramagnética. As diferenças entre esses dois comportamentos aparentemente semelhantes podem ser explicadas segundo os diferentes arranjos cristalinos [8].

Compondo a família de óxidos de ferro, as ferritas podem se arranjar em quatro maneiras principais: ferritas espinélio ou cúbicas (MFe_2O_4), ferritas de granada ($M_3Fe_5O_{12}$), ferritas hexagonais ($MFe_{12}O_{19}$) e ferritas ortorrômbicas ($RFeO_3$) [53,54]. Dentre estas classes, as ferritas espinélio são as mais promissoras e interessantes devido à sua estrutura de rede simples e estável, acomodação sem grande esforço de íons externos, aptidão para ajuste de propriedades, facilidade de preparação e distribuição catiônica flexível [55–57]. As ferritas espinélio possuem grande importância tecnológica devido às suas propriedades de alta saturação magnética, elevada anisotropia magnetocristalina, baixa coercividade, alta resistividade elétrica, alta permeabilidade e alta temperatura de Curie [58–60].

A magnetita (Fe_3O_4) representa o arquétipo de uma ferrita espinélio descrita acima. Ela pode ser escrita como $(Fe^{2+}O^{2-})_x.(Fe^{3+}O^{2-})_y$ onde íons ferro coexistem nos estados de valência 2+ e 3+ na razão de 1:2. Cada íon Fe^{2+} e Fe^{3+} resulta em um momento magnético de spin específico ($4 \mu_B$ e $5 \mu_B$, respectivamente), sendo os ânions O^{2-} magneticamente neutros. O momento ferrimagnético resultante tem origem no cancelamento incompleto no

acoplamento de spins antiparalelos entre os íons ferro [1]. As magnetizações de saturação para os materiais ferrimagnéticos são relativamente menores que para os ferromagnéticos, porém as ferritas, sendo óxidos ferrimagnéticos, são bons isolantes elétricos [61]. Esta combinação de propriedades potencializa sua aplicação em áreas como de transformadores de alta frequência, dispositivos de micro-ondas, catalisadores, sensores, armazenamento de informação e dispositivos de segurança, além de comporem materiais para tecnologias de refrigeração magnética, sistemas de classificação celular e também de *drug delivery* [20,62].

3.1.4. Ferritas espinélio

A estrutura cristalina espinélio foi determinada pela primeira vez, de forma independente, por Bragg e por Nishikawa [63,64]. A estrutura do espinélio pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, nº 227 nas Tabelas Internacionais de Cristalografia. Sua rede de Bravais é uma rede cúbica de face centrada (CFC) [65,66]. Tal estrutura está ilustrada na Figura 3.4 pelos modelos de esferas rígidas (esquerda) e de esfera reduzida (direita). O modelo à esquerda simboliza o empilhamento de planos compactos (sub-rede de ânions) de íons O^{2-} , relativamente maiores. Estes ânions formam uma rede CFC na qual dois tipos diferentes de sítios intersticiais estão presentes: sítios tetraédricos (em cinza) cercados por 4 íons de oxigênio, e sítios octaédricos (em azul) cercados por 6 íons de oxigênio – como demonstrado à direita (Figura 3.4) [67,68]. Comumente, o termo espinélio refere-se à estrutura cristalina de um mineral com composição $MgAl_2O_4$ [1], mas também é utilizado para todas estruturas isomorfas com outras composições químicas com cátions divalentes e trivalentes no mesmo sítio do espinélio.

As ferritas espinélio são caracterizadas pela fórmula MFe_2O_4 , onde M representa cátions metálicos divalentes, como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} e o próprio Fe^{2+} . O Fe^{3+} pode ser substituído por outros íons trivalentes como Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+} [35]. Existem 8 fórmulas unitárias (MFe_2O_4) por célula unitária do espinélio (Figura 3.4), que apresenta um total de 96 sítios intersticiais possíveis (64 tetraédricos e 32 octaédricos), dos quais 24 são ocupados por

cátions interligados com 32 ânions, totalizando teoricamente 56 átomos por célula unitária [69]. A alocação de cátions entre essas duas posições intersticiais está sujeita ao balanceamento de cargas. Geralmente, as energias dos íons metálicos definem o comportamento normal, inverso ou parcial da matriz de espinélio. A distribuição preferencial dos cátions por algum sítio e sua correlação direta com as propriedades das ferritas espinélio são fundamentais para um melhor entendimento e futuras aplicações destes materiais [20].

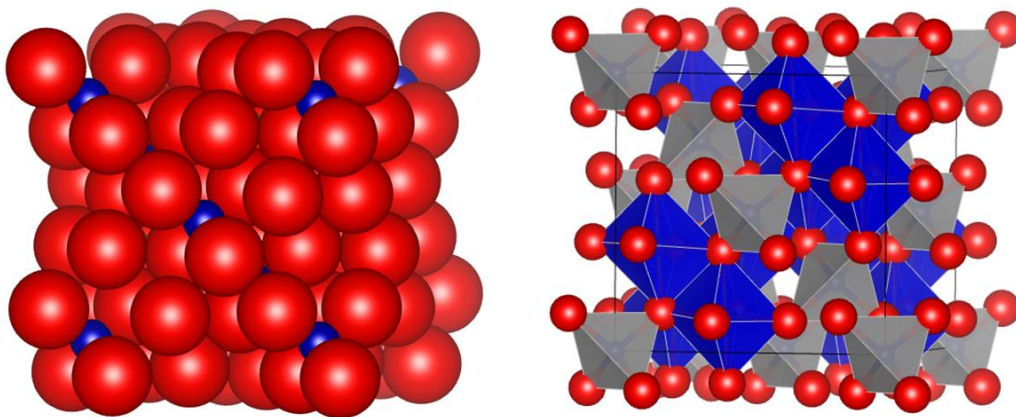


Figura 3.4 – Célula unitária cúbica do espinélio MFe_2O_4 . À esquerda, modelo de esferas rígidas do empilhamento de planos compactos de ânions de oxigênio (esferas vermelhas) com cátions (esferas azuis) nos interstícios. Adaptado de J. William D. Callister [1]. À direita, modelo de esferas reduzidas, com destaque para os sítios octaédricos (azul) e tetraédricos (cinza). Adaptado de Sickafus *et al.* [70]

3.1.5. Distribuição catiônica e grau de inversão

Na estrutura cristalina normal do espinélio, os íons divalentes (como o Fe^{2+}) ocupam os sítios tetraédricos (A), enquanto os íons trivalentes (Fe^{3+}) ocupam as posições octaédricas (B). Na estrutura cristalina inversa, os íons divalentes se localizam em posições octaédricas (B) enquanto os íons trivalentes se dispõem igualmente nas posições A e B, entre os planos densamente empacotados de O^{2-} , como é o caso da magnetita (Fe_3O_4) [69]. A Figura 3.5

ilustra uma célula unitária simplificada da magnetita (Fe_3O_4) e a distribuição dos cátions (Fe^{3+} e Fe^{2+}) nas estruturas espinélio inverso e espinélio normal.

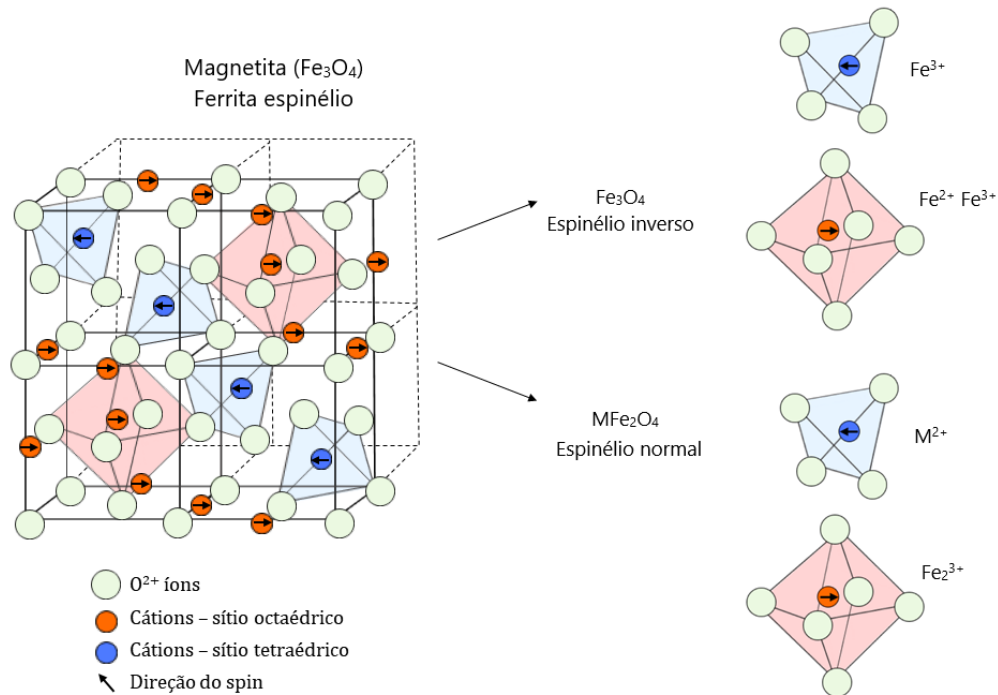


Figura 3.5 – Estrutura da magnetita (Fe_3O_4): distribuição dos cátions no espinélio inverso e no espinélio normal.

Variações no grau de inversão na estrutura espinélio conferem modificações nas propriedades desses materiais. Por exemplo, o arranjo dos momentos de *spin* dos íons ferro se torna um fator crítico no efeito do ferrimagnetismo, como resultado do acoplamento antiparalelo de íons nas posições octaédricas e tetraédricas [1]. As interações de troca entre os íons de sítios diferentes levam a diferentes momentos magnéticos, de forma que os átomos no mesmo sub-retículo (octaédrico ou tetraédrico) têm alinhamento paralelo, enquanto cátions em sítios distintos possuem alinhamento antiparalelo. Em outras palavras, interações A-A e B-B apontam seus spins no mesmo sentido, enquanto a interação A-B envolve íons com momentos magnéticos de spins opostos. Devido à diferença de magnitude entre os momentos magnéticos

orientados nas duas direções, envolvendo camadas 3d incompletas, há magnetização líquida em materiais ferrimagnéticos [71].

Por exemplo, a magnetita (Fe_3O_4), com estrutura típica de espinélio inverso, possui uma célula unitária que consiste em 8 Fe^{2+} , 16 Fe^{3+} e 32 O^{2-} . Os 16 íons Fe^{3+} são igualmente distribuídos nos sítios tetraédricos e octaédricos, enquanto os 8 íons Fe^{2+} ocupam posições octaédricas. Sua fórmula estrutural pode ser representada como:



onde A e B representam as posições tetraédricas e octaédricas, respectivamente [8]. A razão estequiométrica $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é teoricamente 1/2, podendo variar em uma grande faixa, a depender do método de preparação escolhido e da incorporação de outros cátions na estrutura do espinélio [72].

Nas ferritas, as interações de troca entre os cátions são mediadas pelos ânions de oxigênio. Quando isso acontece, as interações são chamadas interações indiretas ou de super-troca. As interações de super-troca mais fortes resultam em um alinhamento de *spin* antiparalelo entre os sítios A e B [61,73]. Na magnetita, de espinélio inverso, este alinhamento ferrimagnético faz com que os momentos de *spin* dos íons Fe^{3+} em A e B se cancelem mutuamente, sem apresentar uma contribuição resultante para a magnetização do sólido. Desta forma, os íons divalentes Fe^{2+} , que apresentam seus momentos alinhados na mesma direção, serão responsáveis pela magnetização resultante [1,71,73]. Esse arranjo do momento magnético em Fe_3O_4 está esquematizado na Figura 3.6, de forma simplificada. O alinhamento antiparalelo dos momentos de *spin* dos íons Fe^{3+} entre as posições octaédricas e tetraédricas, é representado na Tabela 3.1. Deste modo, pode-se estimar a magnetização de um sólido ferrimagnético a partir do momento magnético de *spin* resultante, segundo o grau de inversão na distribuição dos cátions pelos sítios intersticiais A e B do espinélio.

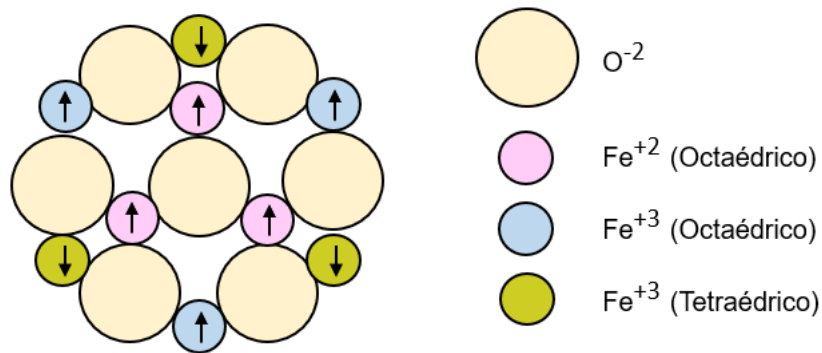


Figura 3.6 – Arranjo esquemático dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na magnetita (Fe_3O_4). Adaptado de J. William D. Callister [1].

Tabela 3.1 – Acoplamento ferrimagnético dos momentos magnéticos de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} por fórmula química de magnetita (Fe_3O_4), estrutura de espinélio inverso. Cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions. Adaptado de J. William D. Callister [1].

Cátion	Sítio Octaédrico	Sítio Tetraédrico	Momento Magnético Líquido
Fe^{3+}	↑↑↑↑↑	↓↓↓↓↓	CANCELAMENTO COMPLETO
Fe^{2+}	↑↑↑↑	-	↑↑↑↑

As ferritas espinélio podem ter suas propriedades alteradas ou aprimoradas por diferentes maneiras, como modo de preparação, proporções estequiométricas, circunstâncias de síntese, incorporação de íons metálicos diferentes na rede de espinélio, etc. Os modos de preparação e síntese afetam principalmente o tamanho e a morfologia das ferritas, que resultam em uma mudança de estrutura e, subsequentemente, das propriedades. No entanto, a dopagem ou a incorporação de outros íons (magnéticos ou não), sejam eles divalentes ou trivalentes, geram mudanças drásticas nas propriedades estruturais e funcionais por meio da redistribuição catiônica [74,75]. Nesse

sentido, a seleção adequada dos cátions é um pré-requisito para se alcançar a alteração ou melhoria desejada nas ferritas [53].

3.1.6. Ferritas mistas - (Ni-Co)

Ferritas espinélio com variadas composições podem ser produzidas pela adição de íons metálicos que substituam alguns dos íons ferro na rede cristalina. Também podem ser produzidos compostos de ferritas espinélio contendo misturas de dois íons metálicos divalentes, tais como o $(\text{Co,Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$, em que a razão $\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}$ pode ser variada; estes compostos são conhecidos como ferritas mistas [76,77]. Utilizando-se a fórmula da magnetita $(\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-})_2(\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{2-}_3)$, o íon Fe^{2+} pode ser substituído por outros íons metálicos divalentes, tais como Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , cada qual com um momento magnético de *spin* resultante diferente de $4 \mu_B$; alguns valores estão listados na Tabela 3.2 [1]. Desta forma, por um ajuste da composição, podem ser produzidos compostos de ferritas mistas com uma ampla gama de propriedades magnéticas e semicondutoras (ópticas) [78–81].

Tabela 3.2 – Momentos magnéticos de spin (μ_B) resultantes teóricos para seis cátions. Adaptado de J. William D. Callister [1].

Cátion	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Momento magnético de spin resultante (μ_B)	5	4	5	3	2	1

Nas ferritas mistas, a incorporação de diferentes tipos e proporções de cátions fornece uma gama de possibilidades de arranjos estruturais e, conseqüentemente, de propriedades. Diferentes substituições de cátions possibilitam redistribuições variadas dos mesmos na rede cristalina, o que pode modificar parâmetros como o grau de inversão e criar distorções na estrutura. Os efeitos nas propriedades são evidentes. Logo, estudos aprofundados desta

relação estrutura-propriedade são fundamentais na manipulação e obtenção dos fins desejados.

Dentre as diferentes composições de ferritas mistas, os metais de transição (Fe, Co, Ni, etc.) são normalmente utilizados devido a sua afinidade eletrônica com o arranjo espinélio, possibilitando diferentes ajustes nas propriedades. Dentre os metais de transição, os metais níquel e cobalto se destacam por sua natureza ferromagnética, que os diferenciam e os tornam excelentes candidatos à substituição de íons divalentes Fe^{2+} nas ferritas a fim de aprimorar suas propriedades funcionais. Ferritas de níquel e ferritas de cobalto têm sido cada vez mais investigadas, assim como a substituição conjunta dos dois cátions (Ni e Co) em ferritas mistas, devido principalmente à natureza magnética destes elementos [16,19,84,85,20,54,62,76,77,79,82,83]. A Figura 3.7 apresenta a relevância das pesquisas sobre ferritas de níquel e de cobalto nos últimos anos, com base no banco de dados do *ScienceDirect* a partir dos termos “*nickel ferrite*” e “*cobalt ferrite*”. Tal levantamento foi realizado em junho de 2020. O aumento contínuo nas publicações demonstra o crescente interesse na investigação desses compostos ferrimagnéticos.

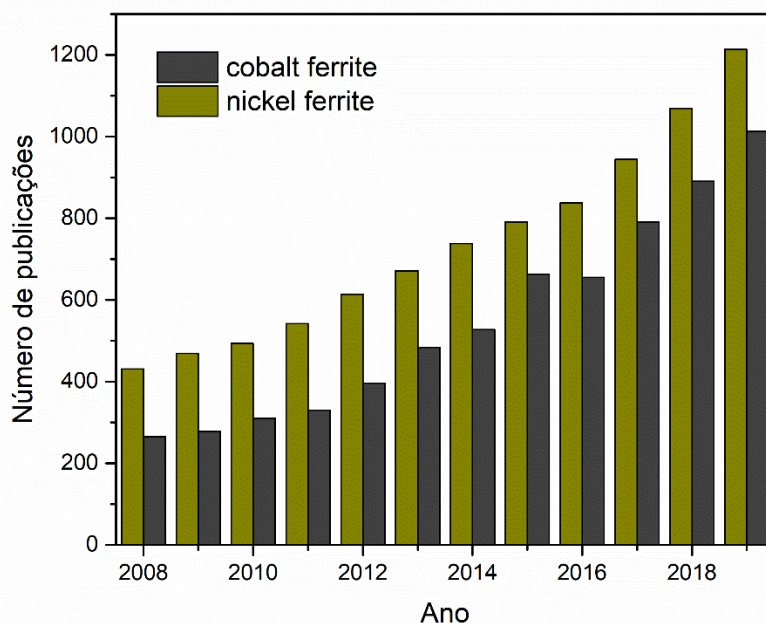


Figura 3.7 – Número de artigos científicos publicados entre 2008 e 2019 na base de dados Science Direct, utilizando os termos “*nickel ferrite*” e “*cobalt ferrite*”.

A ferrita de níquel (NiFe_2O_4) é um magneto macio com baixa anisotropia magnética ($-6,7 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$) [86] que possui alta resistividade elétrica (maior que $10^9 \Omega.\text{cm}$) [87], grande permeabilidade magnética em altas frequências, baixa perda por corrente parasita, potencial catalítico e alta estabilidade eletroquímica, tornando-a um material versátil e tecnologicamente importante para diversas aplicações em dispositivos elétricos, como em núcleos de indutores e transformadores [88–90]. Por outro lado, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um magneto duro com alta constante de anisotropia magnetocristalina ($+3,8 \times 10^5 \text{ J.m}^{-3}$) [91], coercividade relativamente alta (na ordem de kOe), alta estabilidade térmica e química, moderada magnetização e significativa dureza mecânica, que fazem do CoFe_2O_4 um material apropriado em aplicações que vão desde para armazenamento de informações (como discos de gravação digital de alta densidade) até aplicações clínicas e biológicas [92–95].

Ambas as ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) e níquel (NiFe_2O_4) exibem a estrutura de espinélio inverso no estado *bulk*, com as posições tetraédricas ocupadas pelos cátions trivalentes (Fe^{3+}) e as posições octaédricas ocupadas por ambos cátions divalentes ($\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$) e trivalentes (Fe^{3+}) [96]. Porém, é relatado que a maioria das ferritas nanoestruturadas exibe um grau de inversão intermediário, onde ambos os sítios A e B contém frações de cátions divalentes e trivalentes [97–99].

Em ferritas mistas de cobalto e níquel [$(\text{Co,Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$], uma substituição parcial entre Ni^{2+} e Co^{2+} pode efetivamente ajustar e controlar a estrutura, bem como suas propriedades magnéticas e optoeletrônicas [16]. A distribuição dos cátions em ambos sítios A e B depende fundamentalmente da natureza dos íons e dos tamanhos de parâmetro de rede, bem como do método de síntese, do tratamento térmico e da preferência orbital por coordenações específicas [17]. Em geral, íons divalentes são maiores que os íons trivalentes, para um mesmo elemento. Sendo os sítios octaédricos maiores que os tetraédricos, os íons divalentes tenderiam a ocupar os sítios octaédricos [100]. Estudos demonstram uma forte preferência do cátion Ni^{2+} pelos interstícios octaédricos em nanoferritas, sustentando a tese que as nanoferritas de níquel são arranjadas preferencialmente sob a estrutura de espinélio inverso [101–103]. Contudo, a literatura aponta que as ferritas de cobalto possuem tendência a uma inversão

parcial do espinélio, na qual os cátions Co^{2+} se distribuem entre ambos sítios A e B e os íons Fe^{3+} exibem uma maior população nos sítios octaédricos [104]. Assim, torna-se fundamental o estudo aprofundado dos mecanismos envolvidos na localização desses cátions em cada ambiente, bem como o efeito causado nas propriedades e nos potenciais de aplicação destes materiais.

3.1.7. Ferritas mistas em processos de semicondução

Recentemente, houve um interesse notável no uso de ferritas espinélio e seus compósitos em aplicações funcionais, como ambientais, devido ao seu comportamento magnético, estabilidade química e baixa toxicidade [105,106]. Sua natureza ferrimagnética permite a utilização de processos de filtragem e separação magnética, que são muito menos intensos energética e economicamente que processos utilizados na remoção de nanopartículas magneticamente inertes [106]. Trabalhos recentes relatam o uso de campo magnético de baixo gradiente ou mesmo um ímã manual na recuperação de NPMs em tratamentos de águas e efluentes [107–110]. Seja por meio de processos de adsorção ou degradação, essas nanopartículas são uma grande promessa para futuras aplicações, como em sistemas de tratamento de água [106].

As nanopartículas de ferritas mistas, especialmente de metais de transição, exibem características funcionais e microestruturais notáveis, além de alta área superficial, o que as tornam atrativas candidatas, por exemplo, aos processos de adsorção e de atividade catalítica [83,111–113]. Os sítios ativos e a alta área superficial facilitam os eventos de adsorção. A energia superficial dos materiais adsorventes é aumentada reduzindo-se o tamanho das partículas, assim introduzindo sítios ativos superficiais para que moléculas orgânicas interajam [114]. Desse modo, os nanomateriais apresentam melhor capacidade de adsorção em comparação com materiais *bulk* [114].

Na Figura 3.8, um exemplo da aplicação de nanoferritas espinélio em processo de adsorção com uma solução de vermelho Congo, em diferentes tempos, e posterior separação magnética [14]. Com base na cinética de

adsorção, termodinâmica e resultados experimentais, a adsorção eletroestática é o principal mecanismo de adsorção [14]. É importante a discussão em torno das fontes de cargas nas superfícies de ferritas, além de investigar a alteração do potencial zeta (PZ) com o pH de equilíbrio do adsorvente em meio eletrolítico. Abaixo do pH_{PZC} (o pH do ponto de carga zero), a superfície do adsorvente é carregada positivamente e ocorre a adsorção de ânions. Na faixa de pH acima do pH_{PZC} , as partículas estão carregadas negativamente, de modo que a adsorção de cátions é favorecida [14]. A determinação do potencial zeta é essencial para o entendimento da estabilidade dessas nanopartículas magnéticas quando em contato com um líquido polar. É necessário conhecer o ponto isostático (pH_{PZC}) das partículas, o ponto equivalente à neutralização de cargas positivas e negativas, buscando as melhores condições de suspensão do material em meio líquido [115].

As NPMs se agregam devido às forças de Van der Waals de longo alcance, o que desestabiliza suas dispersões coloidais e diminui sua área superficial e, conseqüentemente, sua reatividade [116]. Em sistemas envolvendo óxidos metálicos na água, as interações eletrostáticas são dominantes, de modo que o conhecimento do potencial da superfície relacionado às características físico-químicas das soluções (temperatura, pH, íons dissolvidos etc.) é um ponto-chave na compreensão e na previsão de seu comportamento (transporte, adesão de partículas nas paredes, agregação, etc.), bem como na cinética da reação [117,118]. A estabilidade das partículas quando em suspensão também é dependente da densidade de defeitos estruturais, de campos magnéticos externos e da concentração de partículas. Em regiões de instabilidade, mesmo pequenas flutuações na concentração de partículas podem provocar a rápida formação de agregados de partículas maiores [119]. Assim, a dispersão de NPMs é um fator vital ao considerar seu potencial de superfície, como em aplicações por adsorção. Para aumentar a dispersão de nanopartículas de magnetita, por exemplo, são utilizados compostos surfactantes (tensoativos) como amina [120], tiol [121] e naftalimida [122], além do controle do pH.



Figura 3.8 – Processo de adsorção de solução vermelho Congo em nanoferritas $MnFe_2O_4$ em diferentes tempos (2 min e 40 min), bem como sua posterior separação magnética. Adaptação Lixia Wang *et al.* [14].

A fotodegradação é considerada uma das abordagens mais ecológicas para a remoção dos poluentes orgânicos na água [114]. Possui várias vantagens, como o uso de fonte de energia renovável (energia solar) e a degradação de contaminantes orgânicos em compostos não-tóxicos. No entanto, a principal desvantagem do processo fotocatalítico é o uso de uma pequena faixa do espectro solar, ou seja, luz UV (5% do espectro solar), por semicondutores de óxido metálico [123]. Essa desvantagem pode ser superada a partir da manipulação das propriedades dos catalisadores, como o *band gap*, por meio de alterações químicas e estruturais, como na dopagem com heteroátomos e preparação de nanoestruturas [114]. Os fotocatalisadores de melhor desempenho absorvem a faixa visível do espectro solar de maneira eficiente, atrasando a recombinação de pares elétron-buraco [124–126].

Em geral, nanopartículas de ferritas podem servir como fotocatalisadores muito úteis devido a sua baixa energia de *band gap*, alta área superficial em relação ao volume, facilidade de separação pela aplicação de um campo magnético externo, e sua posterior reutilização, após utilização em processos de tratamentos de águas e efluentes, por exemplo [35,127]. A Figura 3.9 esquematiza a aplicação de ferritas mistas de Co-Ni como fotocatalisador em processos foto-Fenton, a partir da combinação com peróxido (H_2O_2) e radiação UV-Visível. Neste modelo, a partir das interações eletrônicas nas superfícies das estruturas do espinélio, principalmente nos sítios octaédricos [128], pode-se

ativar a decomposição do peróxido, formando espécies ativas do radical hidroxila (OH^\bullet) que prontamente oxidam moléculas orgânicas.

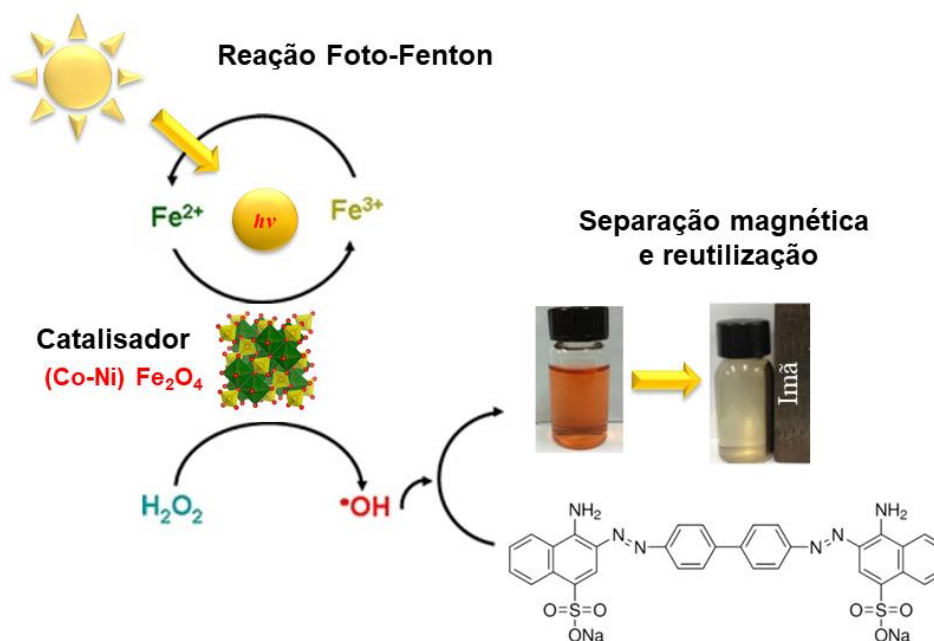


Figura 3.9 - Aplicação de ferritas $(\text{Co-Ni})\text{Fe}_2\text{O}_4$ em um processo foto-Fenton na degradação de moléculas orgânicas (no exemplo, vermelho congolado). Fonte: Autor.

Os óxidos de metais de transição e seus compósitos exibem excelentes atividades fotocatalíticas para a degradação de poluentes orgânicos [129]. O mecanismo fundamental da degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos é acionado pelo oxigênio na superfície dos nanomateriais semicondutores. A absorção de fótons pelo material semiconductor ativa o oxigênio e facilita a remediação das águas residuais, convertendo poluentes orgânicos em produtos menos tóxicos e, eventualmente, formando produtos como CO_2 , água e íons inorgânicos [129,130]. A coexistência de diferentes cátions e sua distribuição entre os sítios A e B afetam a atividade fotocatalítica de nanopartículas de ferritas mistas em processos de degradação [128,131–133]. Como os sítios octaédricos são quase sempre exclusivamente expostos na superfície dos cristalitos de espinélio, os íons metálicos presentes nos sítios

octaédricos desempenham um papel importante na catálise [134]. Além disso, a incorporação destes metais altera as propriedades da superfície das ferritas, como a quantidade de grupos hidroxila da superfície e a área superficial específica [135,136]. Tais fatores afetariam a interação da ferrita com o substrato ou oxidante, o que pode influenciar a atividade catalítica das nanopartículas de ferritas mistas nas reações de oxidação [128].

A atividade fotocatalítica dessas NPMs depende notavelmente de seu processamento, através do qual a cristalinidade, o tamanho do partícula e a área específica das ferritas espinélio podem ser ajustadas usando-se vários métodos de síntese e tratamentos térmicos [105,137,138].

3.2. Métodos de preparação de ferritas

A síntese e o tratamento de ferritas e de seus diversos compostos, bem como a análise de variações nas propriedades, representam grande parte das investigações em artigos científicos relacionados a estes materiais [17,21,142–151,22,152,49,74,81,112,139–141]. Além da composição, os métodos de preparação e os tratamentos térmicos subsequentes também desempenham um papel significativo na formação da estrutura cristalina e na obtenção das propriedades desejadas.

Vários métodos têm sido utilizados na síntese de ferritas espinélio, incluindo os métodos de coprecipitação [153,154], reação no estado-sólido [155], síntese eletroquímica [156], reação por combustão [157] e moagem de alta energia [97]. Recentes estudos utilizaram novas abordagens como o método de microemulsão [158,159], a sonoquímica [74,145] e o método hidrotermal [160]. No entanto, um dos métodos mais versáteis para a obtenção de ferritas é a síntese via sol-gel. O processo sol-gel é um método simples que permite um ótimo controle de vários parâmetros de síntese, como a estequiometria, o tamanho, a forma e o grau de aglomeração, fornecendo um produto extremamente fino e homogêneo [6,22,161–167]. Este controle no processo influi diretamente na manipulação dos produtos desejados.

3.2.1. O método Sol-Gel

Sol-gel é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (*sol*) que subsequentemente sofre uma transição para uma dispersão de um líquido em uma fase sólida (*gel*). A secagem por evaporação normal da fase líquida da suspensão coloidal provoca o surgimento de uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede do gel, resultando na formação de um produto sólido e poroso chamado *xerogel* [168].

Os materiais precursores do método sol-gel consistem em metais ou semimetais na forma de sais inorgânicos (nitratos, cloretos, sulfetos) ou compostos orgânicos, que passam por duas reações químicas na fase sol: hidrólise e condensação. Frequentemente usa-se um ácido, uma base, ou até mesmo compostos orgânicos para otimizar a transição sol-gel, na qual estes últimos geralmente atuam como agentes complexantes, criando uma espécie de rede que possibilite a estruturação dos íons durante o processo de gelificação [168,169].

A combinação de nitratos (enquanto fonte de cátions) com ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) como precursores, também conhecida como método nitrato-citrato, tem sido uma das alternativas mais simples e versáteis utilizadas nas sínteses de ferritas via sol-gel. Os cátions de interesse são disponibilizados por solubilização e combustão, em uma oxirredução induzida termicamente, na qual o íon citrato atua como redutor e o íon nitrato atua como oxidante na formação do produto [170]. Os íons nitratos fornecem um ambiente oxidante *in situ* para a decomposição do componente orgânico, aumentando relativamente a taxa da reação de oxidação [170].

O uso de outros aditivos (como amônia, por exemplo) e o controle de pH são exemplos de mecanismos que ajudam a controlar o balanço de oxigênio durante a reação e aumentar o potencial quelante do ácido cítrico na captura e no arranjo dos íons [171,172]. Xerogéis obtidos a partir de soluções com $pH > 7$ já demonstraram impedir o processo de ignição espontânea, conseguindo obter pós parcialmente cristalinos [173]. No entanto, na maioria das investigações para a síntese de ferritas espinélio a partir de géis de nitrato-citrato, é escolhido um pH neutro [171,174]. Em alguns casos, a não estequiometria entre valências

metálicas e complexantes é preferível. O ajuste da razão complexante/nitrato metálico permite o controle do tempo de chama e seu efeito na formação e crescimento da fase e nos estados de aglomeração de partículas [175].

Particularmente, o método sol-gel permite a obtenção de ferritas com altas cristalinidade, homogeneidade e pureza [176]. Além disso, um amplo número de parâmetros pode ser modificado neste método, como temperatura e proporções de solvente-soluto, aumentando assim os limites disponíveis na prática associada à preparação de diferentes óxidos [141,163].

3.2.2. Tratamentos Térmicos

O estudo do tratamento térmico engloba a análise da combinação de parâmetros como taxa de aquecimento, temperatura e tempo de patamar final, taxa e modo de resfriamento (ao forno, ao ar, têmpera, etc.) e sua correlação com a estrutura formada e, conseqüentemente, com as propriedades desejadas. As operações de aquecimento e resfriamento controlados nos permitem prever a estrutura a ser obtida, sendo um procedimento usual na obtenção de diversos produtos. Em se tratando de NPMs, o controle da temperatura de tratamento é fundamental para a obtenção de partículas em nanoescala e com elevada área superficial, que normalmente tendem ao oposto com o aumento do aporte térmico. A precipitação – ou a prevenção – de outras fases pode ser controlada com um tratamento térmico adequado. Prever como estes fatores podem ser controlados durante o estágio de preparação nos permite projetar as propriedades para qualquer aplicação desejada.

Muitos trabalhos reportam o efeito da temperatura e do tempo de tratamento térmico na morfologia, estrutura e diferentes propriedades de nanoferritas sintetizadas via sol-gel [21,22,140,177]. G. Chandra *et al.* [140] observaram que a variação no patamar de temperatura influencia a distribuição dos cátions de ferritas de cobalto e, conseqüentemente, sua ordenação magnética. Assim, por exemplo, o valor de saturação magnética aumenta com o aumento da temperatura de tratamento devido à migração de Fe^{3+} do sítio A para o sítio B. De maneira similar, Z. K. Karakas *et al.* [177] também verificaram uma

variação linear nos valores de magnetização da saturação associada à temperatura de tratamento térmico aplicada em nanoferritas de níquel. J. Venturini *et al.* [22] observaram a formação de fases mais oxidadas (hematita) em ferritas de cobalto tratadas entre as temperaturas de 750 e 850 °C. Muitos estudos também relatam a correlação entre a temperatura do tratamento térmico com a concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura formada, o que influencia diretamente em efeitos de absorção e transmissão da luz, por exemplo [178,179].

Em ferritas como a magnetita, transformações de fase a partir de diferentes estados de oxidação, como na formação de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), podem ocorrer em qualquer estágio durante a síntese (e.g., precipitação, decomposição térmica) ou no pós-processamento (tratamento térmico, reações adicionais, etc.) [8].

A maghemita pode ser considerada uma magnetita oxidada metaestável, uma vez que a presença de cátions Fe^{2+} nestas gera instabilidade contra a oxidação à pressão ambiente de oxigênio se não forem utilizados meios específicos para evitá-la, como o uso de uma atmosfera inerte (nitrogênio, argônio) durante a preparação ou revestimento antes da exposição ao ar [8]. A distribuição de cátions na estrutura da maghemita também é do tipo espinélio inverso, porém não há íons Fe^{2+} e um terço dos sítios octaédricos está vazio, o que tende a compensar o desequilíbrio de carga, garantindo uma estrutura neutra [72]. Devido às semelhanças cristalográficas, a distinção entre maghemita e magnetita não é uma questão trivial, especialmente em amostras com uma mistura de ambas as fases. Além disso, em meios particulados, essa transformação da magnetita é mais pronunciada e, portanto, é muito provável que esteja presente uma fração variável de maghemita [8].

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é outro óxido de ferro estável, que se configura no sistema cristalino trigonal. A hematita é essencialmente um material antiferromagnético, com ocorrência de uma transição metamagnética acima de 533 °C (Transição de Morin) que, por *spin canting*, resulta em um comportamento ferromagnético fraco devido ao acoplamento imperfeito dos íons Fe^{3+} em sítios alternados [180,181]. Assim, é necessário tomar precauções

extras para evitar sua formação, se a prioridade é obter um momento magnético mais alto do produto [8]. No caso de amostras nanoparticuladas, o processo de nucleação ocorre preferencialmente em sua superfície, de maneira heterogênea. Dado o alto número de átomos na superfície, os primeiros núcleos tendem a se estender rapidamente por toda a partícula enquanto a transformação prossegue [182].

3.3. Comportamento magnético

3.3.1. Curvas de magnetização

A magnetização M para um sólido como um todo é a soma vetorial das magnetizações de todos os seus domínios. A contribuição de cada domínio é ponderada de acordo com sua fração volumétrica [1]. Conforme um campo H é aplicado, os domínios mudam de forma e tamanho devido ao movimento das paredes dos domínios. Os domínios com vetores de magnetização orientados na direção do campo crescem à custa dos domínios que têm orientação desfavorável. Na situação de saturação total, os domínios ficam alinhados e orientados com a direção do campo [1].

Em termos simples, quando medimos as mudanças irreversíveis na magnetização (M) de uma amostra como resultado da aplicação de valores cíclicos positivos e negativos de campos magnéticos (H), obtemos um loop de histerese [8], como ilustrado na Figura 3.10. Uma magnetização inicial (linha pontilhada) varia de acordo com campo H , aumentando até se nivelar no ponto de saturação, onde o alinhamento dos domínios magnéticos é máximo e independente de H . A estrutura magnética do material é alterada irreversivelmente, impedindo que essa curva inicial seja repetida durante o experimento. Entre os diferentes parâmetros que podem ser extraídos deste gráfico, existem três que nos fornecem as informações básicas necessárias para descrever, de forma simplificada, o comportamento magnético de um determinado material [8]. A magnetização de saturação (M_s) é essencialmente o valor limite para o qual a curva tende dentro da região de campo alto e é atingida quando o máximo de momentos magnéticos do material está alinhado com o

campo externo. Ao diminuirmos o campo, a amostra não recupera seu estado não-magnetizado, mantendo uma certa magnetização no campo zero: a remanência ou magnetização remanescente (M_r). O terceiro parâmetro também é uma consequência do caráter irreversível da histerese magnética: a coercividade ou o campo coercitivo (H_c), que representa o campo que precisamos aplicar para desmagnetizar completamente a amostra [8].

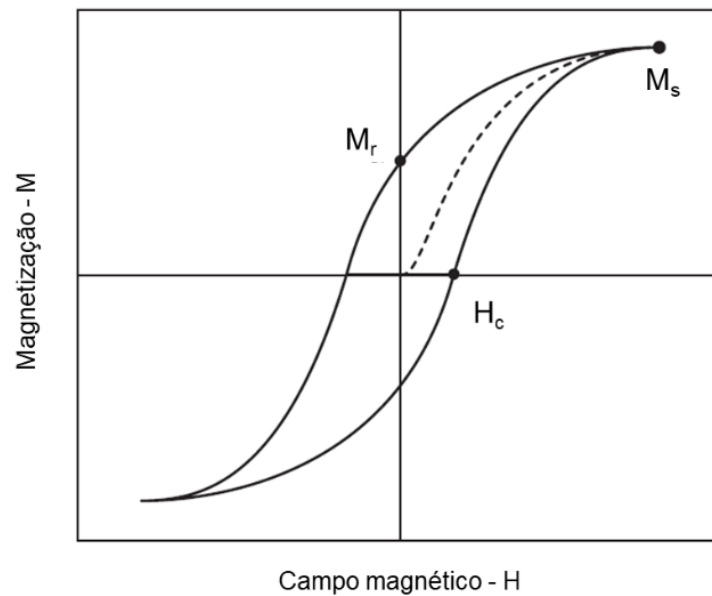


Figura 3.10 – Principais parâmetros de interesse em um ciclo de histerese genérico. Ciclo de histerese (linha contínua) e magnetização inicial (linha pontilhada). M_s – Remanência; H_c – Coercividade; M_s – Saturação. Adaptado de J. William D. Callister [1].

O tamanho e a forma da curva de histerese para os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos têm importância prática considerável. A área no interior de um ciclo representa uma perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização, que se manifesta como calor gerado no interior da amostra magnética [1]. Materiais magnéticos são classificados como macios ou duros com base em suas características de histerese. Nos magnéticos macios, o movimento das paredes dos domínios é fácil durante a magnetização e desmagnetização. Consequentemente, eles têm pequenos ciclos de histerese e baixas perdas de

energia (menor área). O movimento das paredes do domínio é muito mais difícil para os materiais magnéticos duros, o que resulta em maiores ciclos de histerese. Uma vez que são necessários campos maiores para a desmagnetização desses materiais, a magnetização é dita permanente [29].

A Figura 3.11 apresenta as distinções entre famílias de materiais magnéticos, magnetos macios e duros, segundos eixos de magnetização remanescente M_r e coercividade H_c . Para os magnetos macios, os valores de magnetização de saturação M_s são muito próximos aos valores de M_r ; logo, um gráfico $M_s \times H_c$ parece igual a este [183]. Diferentes famílias estão representadas coletivamente como elipses, identificadas pela liga/composto principal ou nomes/patentes comerciais. Os magnetos macios estão dispostos à esquerda e os magnetos duros à direita. É possível observar que as ferritas cúbicas (de espinélio) se encontram na parte de baixo à esquerda, com uma magnetização relativamente baixa, porém com coercividade igual e até maior que muitas ligas metálicas. Em muitas aplicações, a resistividade elétrica também é importante por causa das perdas por correntes parasitas. A alteração dos campos magnéticos induz correntes parasitas nos condutores, mas não nos dielétricos e semicondutores, como no caso das ferritas [183]. A Figura 3.12 apresenta a magnetização de saturação para magnetos macios em função da susceptibilidade magnética χ , que mede a facilidade com que o material pode ser magnetizado. Muitos textos também usam a indutância de saturação B_r e a permeabilidade relativa máxima μ_R , como mostrado nos outros eixos do gráfico [183]. Novamente, as ferritas cúbicas são classificadas como magnetos macios, em uma faixa relativa de fácil magnetização.

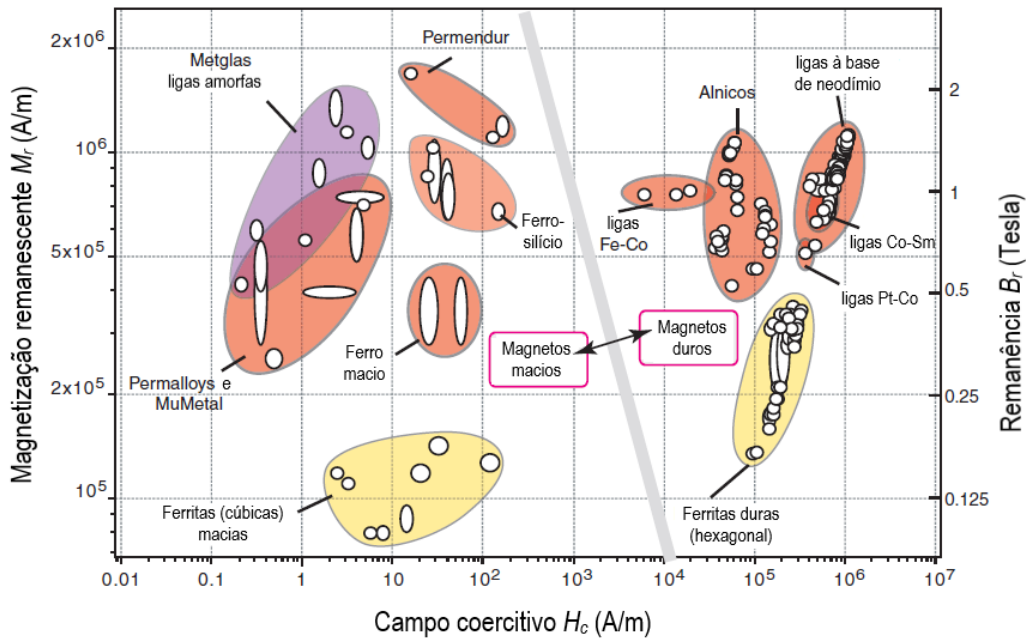


Figura 3.11 – Magnetização remanescente e coercividade de famílias de materiais magnéticos macios e duros. Adaptação de Michael Ashby *et al.* [183].

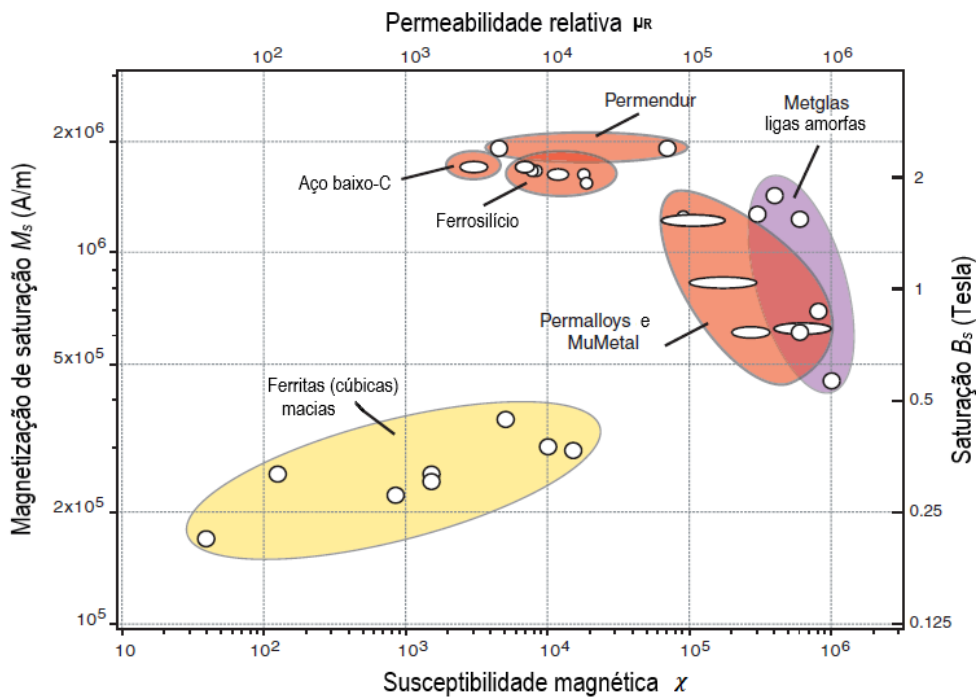


Figura 3.12 – Magnetização de saturação e susceptibilidade de materiais magnéticos macios. Adaptação de Michael Ashby *et al.* [183].

A Tabela 3.3 apresenta valores de H_c , M_s e M_r para nanoferritas espinélio puras (magnetita Fe_3O_4), nanoferritas de níquel ($NiFe_2O_4$), nanoferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) e nanoferritas mistas de níquel e cobalto ($(Ni,Co)Fe_2O_4$), sintetizadas por diferentes métodos, a partir de trabalhos científicos publicados. Os valores confirmam a tendência destas ferritas cúbicas de se comportarem como magnetos macios, com magnetização (M_r e M_s) relativamente baixa. Como esperado, as ferritas de ferro (magnetita) apresentam valores baixos de M_r , devido ao seu maior cancelamento de spins no acoplamento antiparalelo do espinélio inverso. As ferritas de cobalto exibem maiores valores de H_c devido ao aumento da anisotropia magnetocristalina causado pelo cobalto [16]. As ferritas mistas (Ni,Co) apresentam diferentes combinações de magnetização e coercividade em função da composição química.

Tabela 3.3 – Coercividade (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanescente (M_r) de nanoferritas de ferro (magnetita – Fe_3O_4), de níquel ($NiFe_2O_4$), de cobalto ($CoFe_2O_4$) e nanoferritas mistas de níquel e cobalto ($(Ni,Co)Fe_2O_4$).

Fórmula	Rota de síntese	H_c (Oe)	M_s (emu.g⁻¹)	M_r (emu.g⁻¹)	Referência
Fe_3O_4	Co-precipitação	11,8	58,45	1,3	[184]
Fe_3O_4	Combustão (micro-ondas)	180 - 190	64 - 70	11 - 14	[185]
Fe_3O_4	Hidrotermal	78	97	11	[186]
$NiFe_2O_4$	Hidrotermal	25,3	16,7	1	[187]
$NiFe_2O_4$	Sol-gel	153 - 485	27 - 35,6	5,1 - 8	[188]
$NiFe_2O_4$	Combustão (micro-ondas)	43,5 - 83,1	40,7 - 42,5	5,7 - 10,8	[111]
$CoFe_2O_4$	Hidrotermal	936	49,4	17,9	[189]
$CoFe_2O_4$	Sol-gel	1288	65,5	31	[112]
$CoFe_2O_4$	Sol-gel	1148	-	27,7	[162]
$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (x = 0,0 – 0,75)	Auto-combustão	600 - 1100	51,5 - 78,1	19,5 - 36	[62]
$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (x = 0,0 – 1)	Plasma térmico	88 - 705	35 - 56	5 - 19	[76]
$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (x = 0,0 – 1)	Sol-gel	50 - 650	50 - 93	7 - 23	[16]
$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (x = 0,0 – 1)	Auto-combustão	305 - 1305	25 - 60,5	10,8 - 36	[82]
$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (x = 0,0 – 0,9)	Sol-gel	321 - 1188	37,3 - 70,8	-	[19]
$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (x = 0,0 – 1)	Co-precipitação	51 - 778	31 - 78,6	15,8 - 40,1	[84]
$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (x = 0,0 – 1)	Sol-gel	110 - 850	6 - 23	0,28 - 5,32	[190]
$Co_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ (x = 0,0 – 1)	Combustão (microondas)	193-1037	22,4-33,5	5,1-15,6	[191]

3.3.2. Anisotropia magnetocristalina

As curvas de histerese magnética podem ser modificadas a depender da cristalinidade e pureza das partículas, além de fatores como o estado de tensão e se há qualquer orientação preferencial dos grãos [1]. Os estados de orientação que poderiam ser adotados pela magnetização em um material são separados por uma barreira energética imposta pela energia anisotrópica. Esta energia tende a manter a magnetização em uma direção cristalográfica específica, denominada direção fácil ou eixo fácil [8]. Mais precisamente, a direção fácil determina a direção para a qual a magnetização estará apontando espontaneamente na ausência de um campo externo, determinada principalmente por constantes intrínsecas ao material. Assim, é fácil entender que esse tipo de anisotropia está intimamente relacionado ao sistema cristalino, isto é, cúbico, hexagonal, triclinico, etc., motivo pelo qual é chamada anisotropia magnetocristalina [8].

Para um íon isolado, a anisotropia magnetocristalina também pode ser lida como o resultado da dependência direcional da energia de uma nuvem de carga d ou f no campo cristalino [61]. Variações na forma dessas nuvens eletrônicas se refletem em diferentes direções fáceis de magnetização entre materiais análogos, onde os íons experimentam o mesmo campo cristalino [61]. Para os metais de transição, por exemplo, o ferro cúbico de corpo centrado (CCC), o níquel cúbico de face centrada (CFC) e o cobalto hexagonal compacto (HC) apresentam diferentes direções de fácil magnetização de acordo com cada arranjo cristalino. A Figura 3.13 apresenta as curvas de magnetização para as direções de fácil e dura magnetização para Fe, Ni e Co metálicos. Os eixos de fácil magnetização são [100] para o Fe CCC, [111] para o Ni CFC e [0001] para o Co HC. De maneira contrária, as direções difíceis para Fe, Ni e Co são [111], [100] e plano basal, respectivamente [1,192].

A baixas temperaturas, a magnitude da constante anisotrópica magnetocristalina K do Ni é tipicamente negativa enquanto para Fe e Co ela é positiva [192]. Tal fato é devido ao níquel (CFC) apresentar menos direções de fácil magnetização. A Figura 3.14 apresenta os eixos de magnetização fácil e difícil para o ferro CCC (esquerda) e para o níquel CFC (direita). Considerando

as direções de magnetização similares, o Fe exibe três eixos de fácil magnetização e um eixo de difícil magnetização. Ao contrário, o Ni exibe uma direção de fácil e três de difícil magnetização [192].

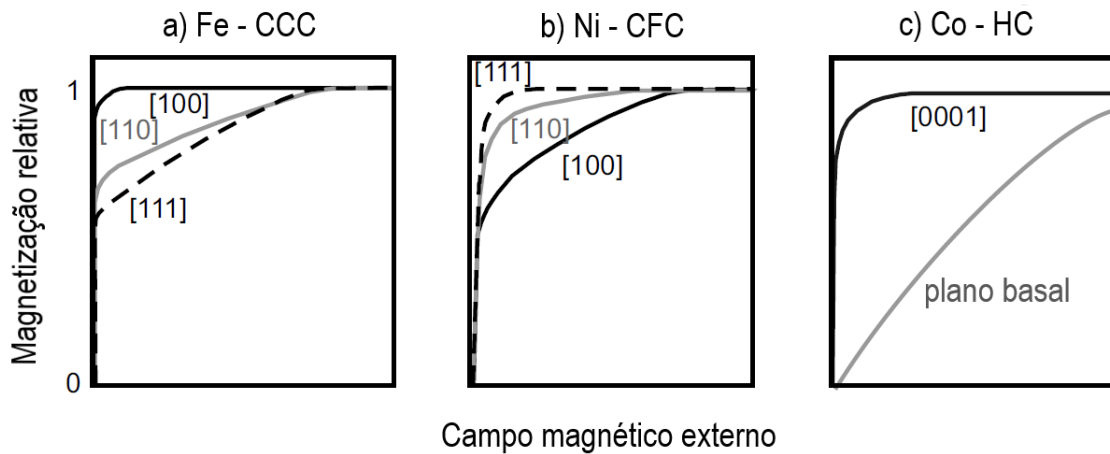


Figura 3.13 - Curvas de magnetização do (a) Fe CCC, (b) Ni CFC e (c) Co - HC. Adaptado de Mathias Getzlaff [192].

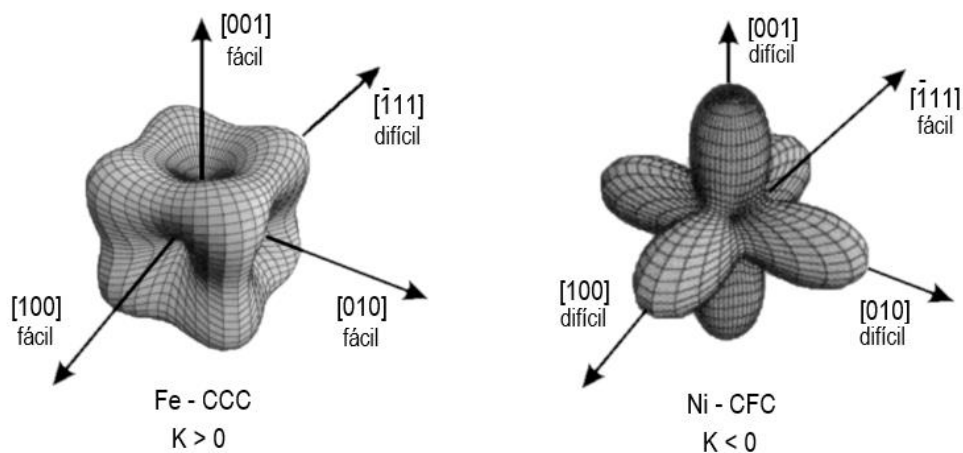


Figura 3.14 – Eixos de magnetização fácil e difícil para simetrias cúbicas com anisotropia magnetocristalina K positiva para o Fe – CCC (esquerda) e negativa para o Ni - CFC (direita). Adaptado de Mathias Getzlaff [192].

A anisotropia magnetocristalina afeta diretamente a barreira da energia magnética entre estados magnéticos estáveis, pois está relacionada à falta de simetria cristalográfica, redução no número de coordenação, rugosidade,

interação *spin*-órbita, fenômenos de transferência de carga e expansão ou contração da estrutura da rede [193,194]. A energia de anisotropia é um dos parâmetros principais na determinação do campo coercitivo em ferromagnetos. Portanto, é muito importante para aplicações com ímãs permanentes, por exemplo [61,192].

3.3.3. Espectroscopia Mössbauer

Desde o início dos anos 1960, a espectroscopia Mössbauer tem sido predominantemente usada para estudar o estado de valência e a coordenação dos átomos de ferro em minerais, sendo fundamentada no conceito de absorção ressonante de raios gama nucleares em sólidos [195].

A espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer é baseada no uso dos fótons gama emitidos pelos núcleos de uma fonte radioativa de ^{57}Co para estudar as interações entre os núcleos ^{57}Fe e seu ambiente [8]. Para estudar os níveis de energia nuclear associados aos diferentes ambientes cristalinos, a energia dos raios gama deve ser variada; isso é feito alternando a velocidade da fonte em relação ao absorvedor, em um movimento com aceleração constante ao longo dos valores positivos e negativos do eixo x, produzindo uma mudança de energia nos raios gama pelo efeito *Doppler*, que permitirá detectar os níveis de energia ressonante dos átomos de ferro na amostra de interesse. Em suma, os experimentos de Mössbauer visam estudar as interações hiperfinas nos núcleos de ferro resultantes da interação com os campos elétrico e magnético associados aos elétrons vizinhos e aos outros núcleos [8].

O espectro Mössbauer consiste em um gráfico da intensidade transmitida *versus* a velocidade da fonte de raios gama. De maneira simplificada, a aquisição de um espectro Mössbauer é esquematizada na Figura 3.15, que demonstra três tipos de espectros: o espectro de emissão (marrom) que representa a distribuição de energia dos fótons gama emitidos (E_γ), o espectro de absorção (vermelho) e o espectro de transmissão (azul) [195]. À medida que a velocidade da fonte é variada, o espectro de emissão vai se sobrepondo ao espectro de absorção. Onde a sobreposição é pequena, a taxa de contagem é grande, e

onde a sobreposição é grande, a taxa de contagem é pequena devido à absorção ressonante [195]. Quando seguimos a evolução do espectro de cima para baixo (Figura 3.15), o espectro de transmissão (azul) é gradualmente traçado conforme a velocidade varia de um valor negativo (fonte que se afasta do absorvedor), através de zero, até um valor positivo. Os vales ocorrem quando a energia do fóton incidente corresponde exatamente à de uma transição da amostra sendo investigada, conforme determinado pela interação hiperfina entre núcleo e seus elétrons circundantes, o que permite a caracterização do material hospedeiro [195].

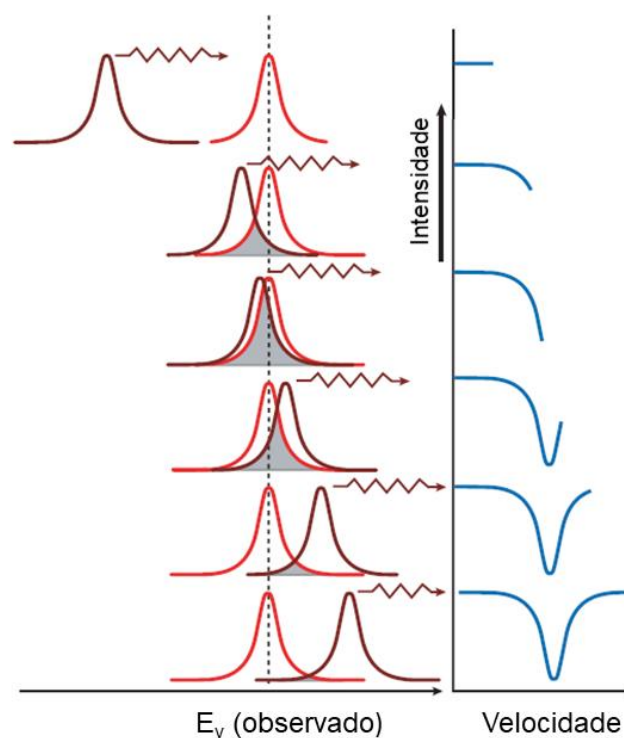


Figura 3.15 – Formação do espectro Mössbauer a partir dos espectros de emissão (marrom), que representam a distribuição de energia dos fótons gama emitidos E_γ e da absorção (vermelho). O nível do espectro de transmissão (azul) em cada valor de velocidade é determinado pelo quanto o espectro de emissão alterado se sobrepõe ao espectro de absorção, de modo que uma maior sobreposição resulta em transmissão reduzida devido à absorção ressonante. Adaptado de Dyar *et al.* [195].

O que torna a espectroscopia Mössbauer útil como ferramenta analítica é o fato de que os níveis de energia nuclear podem ser modificados, deslocados e divididos pelo ambiente eletrônico nuclear. Este fenômeno é conhecido como interação hiperfina. Os parâmetros envolvidos são produtos de propriedades nucleares fixas e eletrônicas variáveis [195]. Transições entre níveis de energia podem ocorrer, como mostrado na Figura 3.16, resultando em espectros de absorção geralmente mais complexos do que o padrão de linha única (Figura 3.15). Átomos de ferro em diferentes ambientes químicos e aqueles com diferentes estados de oxidação absorvem diferentes energias. Assim, um espectro Mössbauer típico consiste em diferentes conjuntos de picos (geralmente singletos (em azul), dubletos (vermelho) e sextetos (verde), Figura 3.16), com cada conjunto correspondendo a um núcleo de ferro em um ambiente específico da amostra [195].

O ambiente nuclear depende de vários fatores, incluindo o número de elétrons (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}), o número de ânions coordenados, a simetria do local e a presença/ausência de ordenamento magnético (que pode ser dependente da temperatura) [195]. Assim, um espectro à temperatura ambiente de um dado mineral pode consistir em uma superposição de dubletos e sextetos.

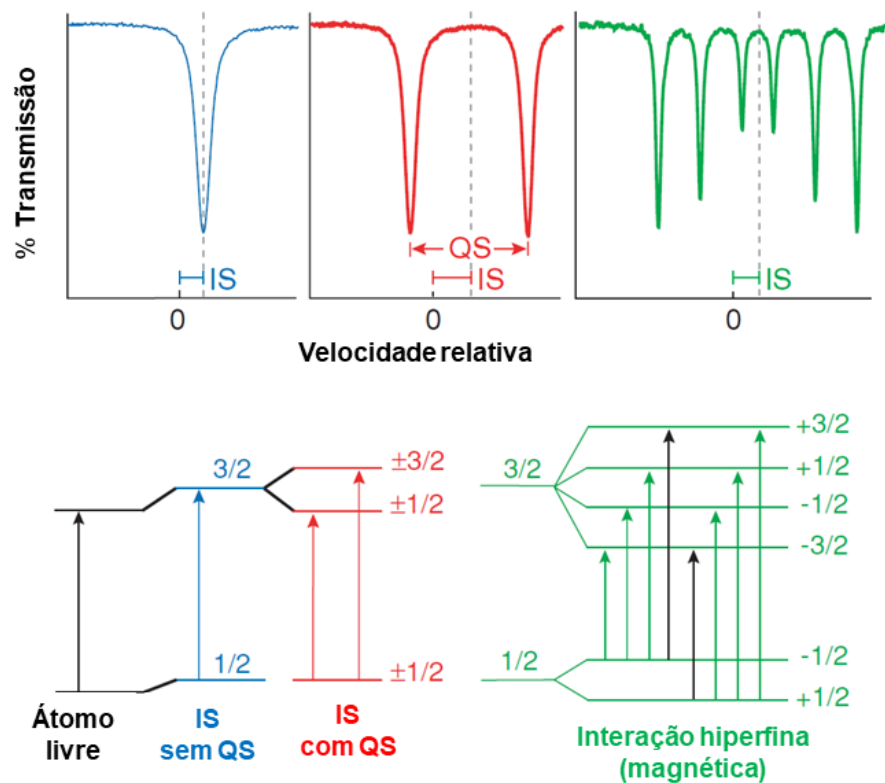


Figura 3.16 - Esquema de interações magnéticas quantizadas analisadas na espectroscopia Mössbauer. IS – Deslocamento isomérico; QS – Desdobramento quadrupolar. Adaptado de Dyar *et al.* [195].

Por conseguinte, os parâmetros relevantes de interesse em um espectro são os seguintes [8]:

- Deslocamento isomérico (IS): relacionado à distorção elétrica gerada nos níveis de energia nuclear como resultado da interação entre o núcleo e os elétrons que ocupam os orbitais *s* promovidos pela mudança no tamanho dos núcleos e nos estados excitados. IS fornece informações sobre o estado eletrônico e a ligação química dos átomos de ferro. O deslocamento isomérico na espectroscopia ^{57}Fe Mössbauer é dado em relação a uma amostra padrão de folha de $\alpha\text{-Fe}$.

- Desdobramento quadrupolar (QS): os elétrons de valência não emparelhados, bem como as cargas iônicas, contribuirão para a geração de um

gradiente elétrico no ^{57}Fe . Esse estado dará origem a uma divisão do espectro Mössbauer; essa separação entre linhas é chamada de desdobramento quadrupolar (QS).

- Campo magnético hiperfino (B_{hf}): Esse tipo de interação é baseado na divisão de Zeeman dos níveis de energia nuclear devido à presença de um campo magnético, que pode ser originado no interior do átomo, no restante da rede ou ser aplicado externamente.

As informações obtidas através da espectroscopia Mössbauer podem complementar e correlacionar resultados estruturais e magnéticos. Há muito se considera a espectroscopia Mössbauer importante na caracterização de partículas finas, sendo particularmente útil para caracterizar a composição de amostras multifásicas [196,197].

A Figura 3.17 apresenta espectros Mössbauer típicos de fases magnéticas de óxidos de ferro [198]. Em (a) e (b) tem-se, respectivamente, os espectros Mössbauer da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e da magnetita (Fe_3O_4), realizados em temperatura ambiente (300 K). Em ambos, os espectros consistem de diferentes sobreposições de sextetos que retratam a posição dos íons de ferro em dois sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), cristalograficamente distintos [199]. A Figura 3.17-c) exibe uma comparação entre os espectros Mössbauer de partículas grandes (>200 nm) e nanopartículas (~20 nm) de magnetita estequiométrica (Fe_3O_4) em temperaturas que variam da temperatura ambiente (298 K) até a temperatura de 13 K (-260 °C). Os espectros Mössbauer são altamente dependentes da temperatura e do tamanho de partícula, como pode ser observado pela mudança nas posições e intensidades dos picos [200]. À esquerda (Figura 3.17-c), para as partículas grandes de magnetita, existem dois domínios primários da temperatura ambiente até 121 K, em um espectro caracterizado por dois sextetos claramente definidos. Para a composição estequiométrica, esses dois sextetos correspondem ao Fe_A^{3+} em sítios tetraédricos e aos Fe_B^{3+} e Fe_B^{2+} em sítios octaédricos. A magnetita exibe um salto rápido de elétrons entre Fe_B^{3+} e Fe_B^{2+} na temperatura ambiente, que é mais rápido que o tempo característico de amostragem na espectroscopia Mössbauer (10^{-8} s), fazendo com que os cátions octaédricos (Fe_B) sejam

observados com um estado de valência médio de 2,5+, com o sexteto referido como $Fe_B^{2,5+}$ [200]. Em amostras parcialmente oxidadas, o sexteto Fe_B^{3+} se sobrepõe estreitamente ao sexteto Fe_A^{3+} . Quando um campo magnético externo é usado com a espectroscopia Mössbauer, os dois sinais (Fe_A^{3+} e Fe_B^{3+}) podem ser discernidos; no entanto, na ausência de um campo magnético externo, eles são normalmente modelados como um sítio [200–203]. Para a amostra de magnetita nanoparticulada (Figura 3.17-c à direita) os dois sextetos ainda estão visivelmente presentes, porém são significativamente mais amplos e se sobrepõem de forma considerável. Esta mudança se deve ao pequeno tamanho de partícula, que pode causar uma maior distribuição no comportamento magnético, devido a um maior teor de átomos na superfície, tensões adicionais entre os átomos e comportamento superparamagnético (SPM), devido aos pequenos tamanhos de domínio [204–207].

As características espectrais da magnetita, de partículas grandes e nanoparticuladas, mudam consideravelmente após o resfriamento da amostra (Figura 3.17-c). Em 200 K e 140 K, os espectros de magnetita em partículas grandes parecem semelhantes ao espectro de temperatura ambiente, no entanto, o sexteto interno ($Fe_B^{2,5+}$) se amplia. Para a amostra nanoparticulada, os espectros tornam-se mais bem resolvidos após o resfriamento, pois os efeitos dependentes do tamanho se tornam menos pronunciados. Os espectros de 200 K e 140 K parecem semelhantes aos das partículas grandes; no entanto, o sexteto $Fe_B^{2,5+}$ é mais amplo nas amostras nanoparticuladas [200]. Após resfriarmos ainda mais a amostra de magnetita, uma mudança distinta nas propriedades magnéticas ocorre a 121 K, que é conhecida como ponto de transição de Verwey (T_V). Abaixo dessa temperatura, a condutividade da magnetita é reduzida significativamente e o comportamento magnético muda drasticamente [208,209]. O efeito da transição pode ser visto claramente em ambos tamanhos de magnetita, na Figura 3.17-c, onde picos adicionais podem ser vistos nos espectros de 77 K e 13 K nas partículas grandes [200].

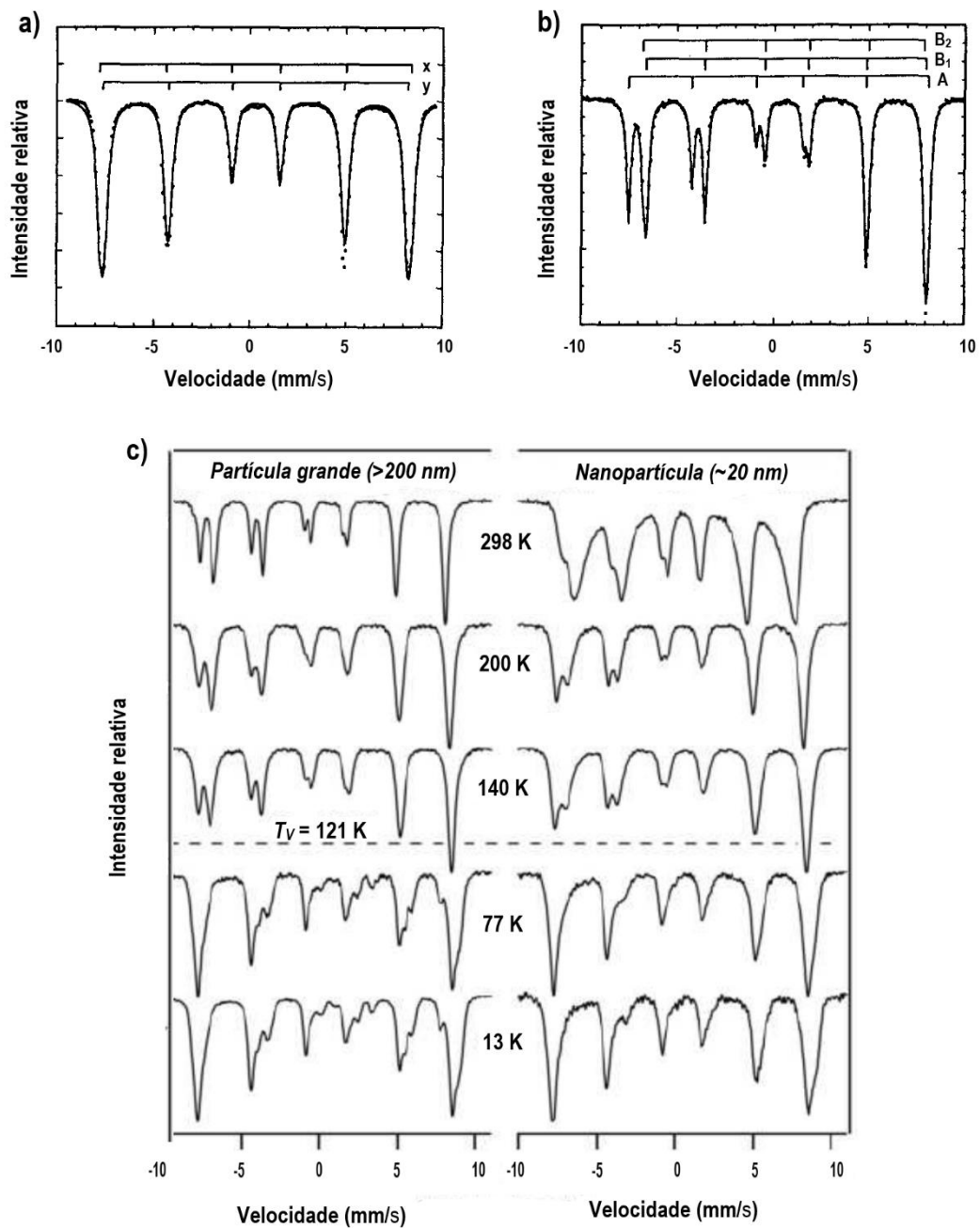


Figura 3.17 – Espectros Mössbauer (padrões) das fases de óxidos de ferro (a) Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e (b) Magnetita (Fe_3O_4), ambos realizados a temperatura ambiente (300 K). Adaptado de Sei J. Oh *et al.* [198]. Abaixo (c), espectros Mössbauer de partículas grandes e de nanopartículas de magnetita estequiométrica em diferentes temperaturas (298 K, 200 K, 140 K, 77 K e 13 K). Adaptado de Christopher A. Gorski e Michelle M. Scherer [200].

3.4. Comportamento óptico

Dentre as propriedades funcionais das NPMs, além do magnetismo, as propriedades ópticas são fundamentais para compreendermos as interações fotoelétricas entre diferentes tipos de materiais. Através da combinação de propriedades, pode-se idealizar sua utilização em aplicações específicas. Os óxidos ferrimagnéticos, como no caso das ferritas espinélio, podem apresentar diferentes condições dielétricas ou semicondutoras, a depender de fatores como composição química e tamanho de partícula. Em nanopartículas, por exemplo, devido ao seu confinamento eletrônico, as estruturas de bandas serão evidentemente distintas das de um material *bulk* de mesma composição.

Por propriedade óptica subentende-se a resposta de um material à exposição a uma radiação eletromagnética de natureza ondulatória, consistindo em componentes de campo elétrico e de campo magnético perpendiculares entre si e também à direção de propagação [1]. O espectro visível, ou simplesmente luz visível, é apenas uma pequena parte de todo o espectro da radiação eletromagnética possível, que compreende desde as ondas de rádio até os raios gama.

Algumas vezes, é mais conveniente visualizar a radiação eletromagnética de uma perspectiva quântico-mecânica, na qual a radiação, em vez de consistir de ondas, é composta por grupos ou pacotes de energia, denominados fótons [1]. A energia E de um fóton é quantizada, ou seja, ela pode ter apenas alguns valores específicos, definidos pela relação

$$E = h\nu = hc \cdot \lambda^{-1} \quad (2)$$

onde h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s); c é a velocidade da luz no vácuo ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹) e ν e λ são, respectivamente, a frequência e o comprimento de onda eletromagnética.

3.4.1. Propriedades de condução opto-elétricas

Os materiais semicondutores se diferem dos materiais metálicos em virtude de suas estruturas de bandas de energia eletrônica. Os semicondutores exibem um espaçamento mínimo (1 eV a 4 eV) entre os níveis de energia das bandas de valência e de condução, conhecido como banda proibida ou *band gap*, que é geralmente intermediário aos intervalos de condutores e dielétricos [210,211]. Em semicondutores, este intervalo de banda tem energias que podem ser sobrepostas por fótons na faixa entre o ultravioleta e o infravermelho.

A condutividade dos materiais semicondutores depende do número de elétrons livres na banda de condução e também do número de buracos na banda de valência [1,212]. A energia térmica associada às vibrações da rede pode promover excitações eletrônicas nas quais são criados elétrons livres ou buracos. Portadores de cargas adicionais podem ser gerados em consequência de transições eletrônicas induzidas por fótons, nas quais há absorção de luz; o consequente aumento na condutividade é denominado fotocondutividade [29].

Na região visível, a absorção óptica é causada pela transição de elétrons entre as bandas de valência e condução ou alguns estados excitados localizados próximos à borda da banda de condução. Uma absorção quase nula ocorre quando a energia do fóton é menor que a energia do *band gap*, E_g , ao passo que um aumento repentino na absorção é observado quando a energia do fóton supera a energia E_g nas nanopartículas [213]. O formato da seção transversal de absorção em relação à energia do fóton quando esta está acima da energia do *gap* E_g das nanopartículas difere para diferentes materiais [213].

A presença de qualquer desordem na cristalinidade de um semicondutor intrínseco afeta o formato e, consequente, a largura da banda proibida (E_g). Defeitos e imperfeições estruturais podem apresentar estados de energia que se estendem para a banda proibida do semicondutor imperfeito para formar as chamadas bandas contínuas (*band-tail*) de estados de energia localizados. Esses estados localizados geralmente atuam como centros de captura e recombinação para portadores de carga principais e secundários presentes no material [214]. A função densidade de estados (*Density of states* - DOS) descreve o número de estados quânticos disponíveis por unidade de volume por

unidade de energia [212]. Em semicondutores, sendo a condutividade determinada em parte pelo número de elétrons na banda de condução e o número de buracos na banda de valência, a função densidade de estados está relacionada à densidade dos orbitais destes portadores de carga [212]. A Figura 3.18 apresenta um diagrama esquemático (típico do silício) da densidade de estados (DOS) em função da energia (eV). Certamente, a densidade de estados é nula dentro do *band gap*.

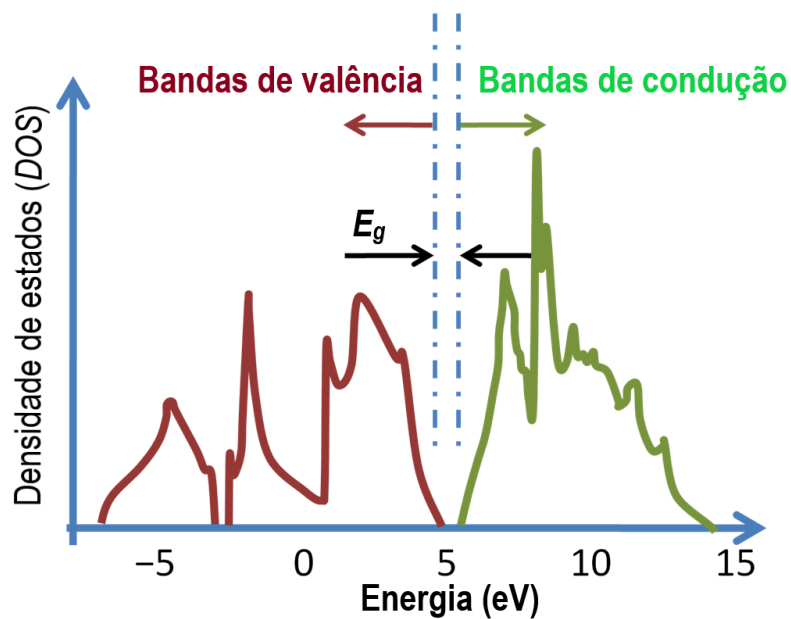


Figura 3.18 – Diagrama esquemático típico da densidade de estados (DOS) do silício em função da energia destes estados (eV). Adaptado de N. Medvedev e B. Rethfeld [215].

Na prática, não existe semicondutor cristalino verdadeiramente puro e perfeitamente intrínseco, pois estes geralmente contêm impurezas não intencionais e defeitos na rede estrutural e, no caso de semicondutores compósitos ou de compostos, formação de imperfeições não-estequiométricas, defeitos e *dangling bonds* [214]. A concentração de vacâncias de oxigênio na estrutura, por exemplo, modifica a região da banda de absorção e, conseqüentemente, a energia de *band gap* [178].

Basicamente, existem dois tipos de transições ópticas que podem ocorrer entre as bordas das bandas de condução e de valência de semicondutores cristalinos intrínsecos puros: transições diretas e indiretas [214]. Ambas envolvem a interação de uma onda eletromagnética com um elétron na banda de valência, que é excitado através da banda proibida para a banda de condução. A transição indireta envolve também uma interação simultânea com vibrações da rede cristalina (fônons) [214]. Assim, para que um elétron sofra uma transição entre bandas é preciso que haja uma mudança no seu vetor de onda, sendo a mudança de momento tomada dos fônons ou doada a estes [216,217].

Nos semicondutores diretos, a parte mais baixa da banda de condução e o limite superior da banda de valência (região de maior probabilidade de transição banda-a-banda) estão localizados no mesmo ponto e momento do espaço, e as transições eletrônicas podem ocorrer de forma direta [210]. Os semicondutores diretos são caracterizados pelo mínimo da banda de condução no espaço recíproco posicionado diretamente abaixo do máximo da banda de valência [218]. O coeficiente de absorção óptica (α) próximo à borda de absorção para transições diretas entre bandas é dado por [218,219]:

$$\alpha = A_d(h\nu - E_g)^{1/2} / h\nu \quad (3)$$

onde A_d é a constante de absorção para a transição direta, h é constante de Planck, ν é a frequência da onda eletromagnética e E_g é a energia do *band gap*.

Para semicondutores indiretos, o mínimo da banda de condução mais baixa é deslocado em relação ao máximo da banda de valência mais alta, e a transição entre bandas de menor energia deve ser acompanhada de excitação por fônon [218]. As transições indiretas entre bandas são caracterizadas pela maior dependência de energia do coeficiente de absorção óptica, mais próximo da borda da banda de condução do que seria o caso da transição direta, que pode ser expresso por [218,220].

$$\alpha = A_i(h\nu - E_g)^2 / h\nu \quad (4)$$

onde A_i é a constante de absorção para a transição indireta. As direções dessas duas transições eletrônicas, direta e indireta, são ilustradas na Figura 3.19.

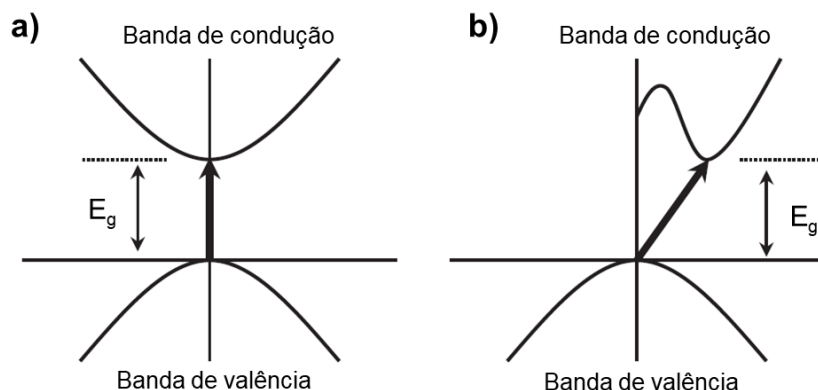


Figura 3.19 – Estruturas de banda em (a) semicondutor de gap direto e (b) semicondutor de gap indireto. Adaptado de M. Abdullah *et al.* [213].

Pode-se estimar a diferença da energia de bandas de nanopartículas a partir do coeficiente de absorção (α) através das Equações 3 e 4, também conhecidas como relações de Wood e Tauc [221]. A partir do rearranjo da equação de Tauc, é possível estimar o *band gap* óptico de um sistema, dado por [222,223]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

onde E_g é a energia da banda proibida, A é a constante para diferentes transições, $h\nu$ é a energia do fóton e n é o índice que caracteriza a natureza da transição óptica, sendo igual a 1/2 ou 2 para as transições permitidas diretas e indiretas e 3/2 ou 3 para as transições proibidas direta e indiretamente, respectivamente [223]. Assim, o intercepto do ajuste linear extrapolado aos dados experimentais de uma plotagem $(\alpha h\nu)^2$ versus a energia de fóton ($h\nu$) fornece o valor do *band gap* óptico direto enquanto a extrapolação da parte linear de uma plotagem $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus ($h\nu$) fornece o valor do *band gap* óptico indireto. O *band gap* direto representa o início da absorção intrínseca do material, enquanto o *gap* indireto representa o início de absorção envolvendo fônons [222]. Ao medir cuidadosamente a absorção dos dados na borda da banda, pode-se observar uma cauda que tende a desviar-se do cruzamento do eixo horizontal, conhecido como cauda de Urbach, cujo valor depende da temperatura e do tamanho de partícula [213].

Em NPMs semicondutoras, como em nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), a literatura reporta valores de *band gap* de 3,95 eV até 1,92 eV, entre *gaps* diretos e indiretos [116,184,224,225]. O alargamento da banda proibida nessas nanoferritas pode ser explicado pelos efeitos de confinamento quântico, observados em muitos outros materiais semicondutores, que possuem estados eletrônicos deslocados próximos ao nível de *Fermi*, o nível de energia correspondente ao estado preenchido mais elevado a 0 K [1,116,226]. O *band gap* em nanopartículas pode ser afetado, principalmente, por efeitos de superfície/interface, distorções de rede, mudança na estrutura cristalina por tratamento térmico e por dopagens e impurezas na amostra [227].

As ferritas espinélio mistas têm um intervalo de banda interessante (como mostrado na Tabela 3.4), o que as torna uma excelente opção para aprimorar a eficiência de processos funcionais, como fotodegradação, e em aplicações de remoção de metais pesados [35].

Tabela 3.4 – *Band gap* óptico para diferentes ferritas mistas de espinélio. Adaptado de M.I.A. Abdel Maksoud [35].

Ferritas mistas de espinélio	<i>Band gap</i> óptico	Referência
$\text{CoTm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	1,33 – 1,64	[145]
$\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	1,60 – 1,89	[228]
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Gd/La}_x\text{Fe}_{1,98-x}\text{O}_4$	1,69 – 1,85	[144]
$\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,4}\text{Tm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	1,78 – 1,94	[229]
$\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	2,14 – 2,59	[230]
$\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	1,39 – 2,00	[231]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,90 – 1,99	[232]
$\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Nb}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	0,37 – 0,54	[146]
$\text{Li}_{2x}\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$	1,89 – 2,10	[3]
$\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,50 – 1,67	[233]
$\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,57 – 2,62	[234]
$\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1,15 – 1,62	[76]

Em ferritas mistas de Ni-Co, por exemplo, B. S. Holinsworth *et al.* [235]. descobriram que o valor de *band gap* indireto para as ferritas de cobalto é quase

0,5 eV menor que para as ferritas de níquel para transições em canal minoritário. A forte hibridização entre os cátions Co-Ni e o oxigênio no limite superior da banda de valência permitem tanto a transferência de carga entre os estados p dos oxigênios com os estados d dos metais de transição ($O-p \rightarrow M-d$), quanto a transferência de carga entre metais de transição pelos sub-níveis d [235]. Com a localização de Co^{2+} no topo da banda de valência, a excitação metal-metal ($M-d \rightarrow M-d$) se torna relativamente mais intensa, onde as transições nos canais minoritários (spin contrário) $Co-d + O-p \rightarrow Fe_B-d$ definem o limiar de absorção e o *band gap* indireto fundamental, sendo semelhante ao $NiFe_2O_4$ [235]. Em uma comparação análoga, as diferenças de banda são significativamente menores no $CoFe_2O_4$, uma tendência que pode ser atribuída principalmente aos efeitos de tamanho iônico [235]. Em trabalhos semelhantes, Dileep *et al.* [236] demonstram que as ferritas de cobalto tendem a ter menor *band gap* que as ferritas de níquel para as configurações inversas e parcialmente (50%) inversas.

4 METODOLOGIA

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma referente às etapas dos procedimentos experimentais – síntese e tratamentos térmicos –, bem como as técnicas de caracterização estrutural e funcional realizadas no presente trabalho.

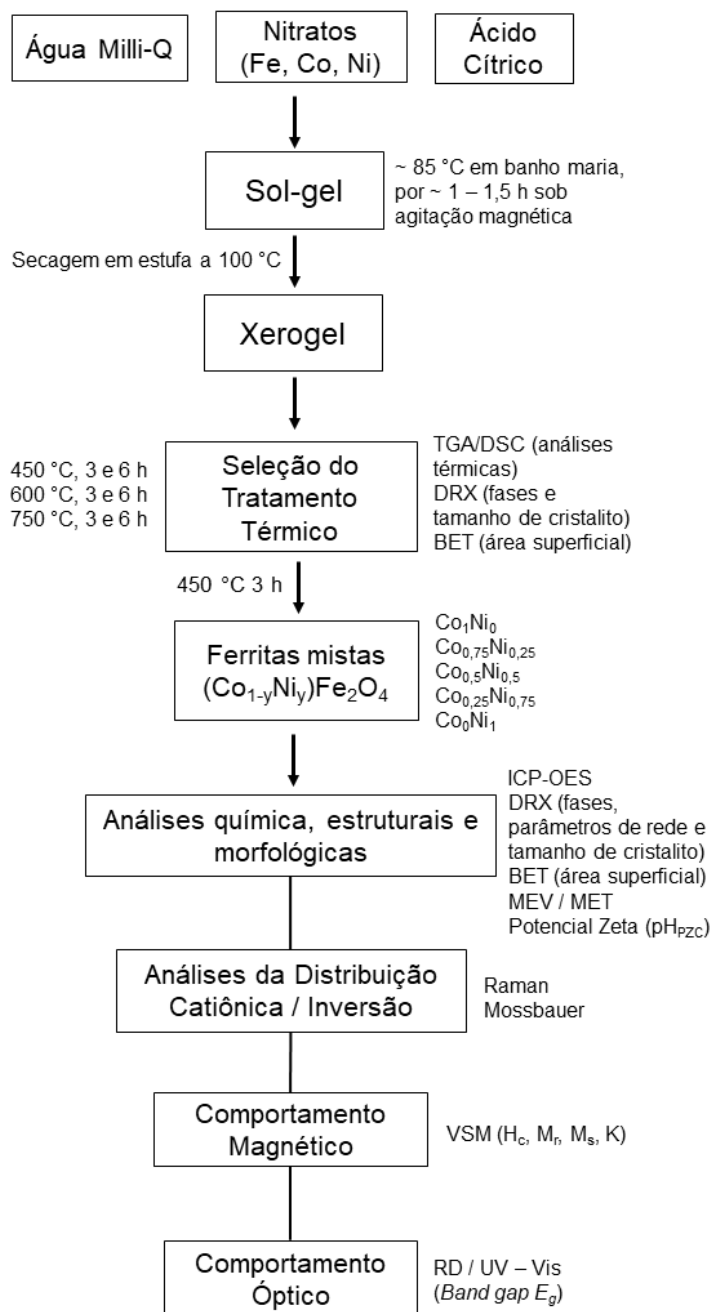


Figura 4.1 - Fluxograma do procedimento experimental executado neste trabalho.

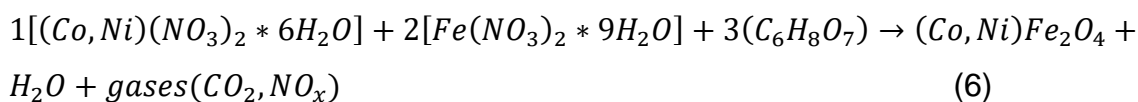
4.1. Materiais

Nitrato de ferro nonahidratado p.a. $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de níquel hexahidratado p.a. $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de cobalto hexahidratado $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ como precursores de cátions e o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) como agente complexante e combustível foram os materiais de partida utilizados na síntese de ferritas mistas de níquel e cobalto.

4.2. Métodos de obtenção

4.2.1. Síntese por sol-gel das ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$

Os nitratos em cinco estequiometrias, (Co_1Ni_0) , $(\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})$, $(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})$, $(\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})$ e (Co_0Ni_1) , e ácido cítrico foram diluídos em água ultrapura (Milli-Q), na razão molar de 1:2:3 para os íons $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y$, os íons de ferro e o ácido cítrico, respectivamente, como demonstrado na equação 6. O sistema foi mantido na temperatura de 85 °C em banho-maria sob agitação magnética, como demonstrado na Figura 4.2a, por cerca de 1,5 h até a dissolução completa dos precursores e a formação de um gel vermelho escuro (Figura 4.2b), pelo processo de gelificação. Na síntese sol-gel, os nitratos atuam como oxidantes e o ácido cítrico atua não somente como agente quelante, mas também como combustível [139]. O gel escuro foi então seco em uma estufa a 100 °C por 12 h para formar um xerogel poroso de aparência esponjosa (Figura 4.2c).



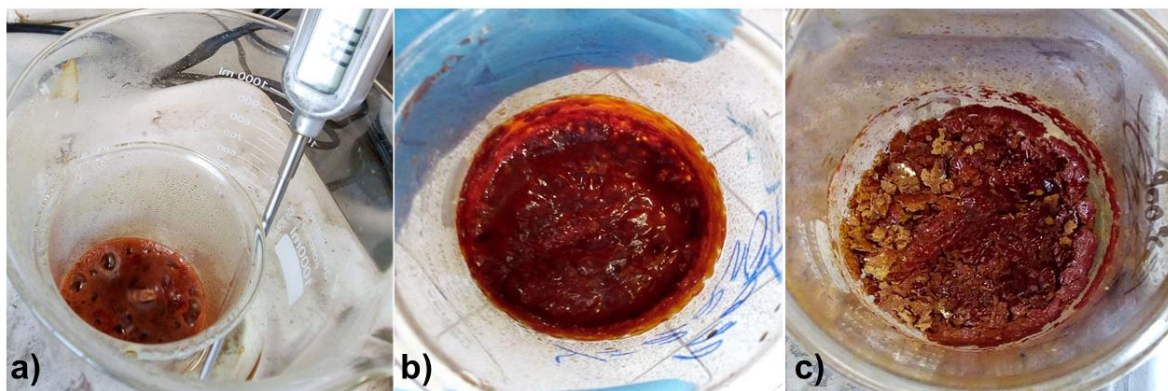


Figura 4.2 – Síntese de ferritas pelo método sol-gel. a) Os precursores em banho-maria e sob agitação magnética; b) o gel escuro formado; c) o xerogel obtido após secagem em estufa.

4.2.2. Tratamento térmico

Posteriormente, o xerogel de cada composição escolhida foi tratado termicamente em três patamares (450 °C, 600 °C e 750 °C) por dois tempos (3 h e 6 h). Todos os tratamentos foram feitos em um forno tipo mufla sob uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e resfriamento natural. O pó obtido foi então sujeito a caracterização.

4.3. Métodos de caracterização

4.3.1. Análise térmica - TGA/DSC

No intuito de estabelecer qual o tratamento térmico mais viável após a síntese sol-gel, o comportamento térmico do xerogel de cada composição estudada foi analisado. Assim, a decomposição térmica de cada xerogel foi examinada simultaneamente por análises termogravimétrica (TGA) e termodiferencial (DSC) em um equipamento STD (modelo Q600, TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em uma atmosfera de ar sintético até a temperatura de 900 °C.

4.3.2. Análise química – ICP-OES

A análise elementar de cada composição foi realizada para quantificar as proporções entre cátions de ferro (Fe^{3+}), cobalto (Co^{2+}) e níquel (Ni^{2+}), a fim de sustentação analítica na estimativa da distribuição destes íons na sub-rede de cátions. O conteúdo real de incorporação destes metais foi medido usando espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em um instrumento Perkin Elmer – 7300.

4.3.3. Análise estrutural - DRX

Para a investigação da formação da fase cúbica espinélio nas amostras, a estrutura cristalina de cada composição nos diferentes tratamentos térmicos foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX) em um equipamento Philips modelo X'pert MPD, equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 40 mA. Os dados foram coletados entre o intervalo angular 2θ de $10\text{-}70^\circ$. Para a identificação das fases cristalinas resultantes foi utilizado o banco de dados ICDD-PDF.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado pelas reflexões mais intensas, utilizando a fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = (0,9 * \lambda) \div (B * \cos\theta_B) \quad (7)$$

onde λ representa o comprimento de onda, B é a largura total a meia-altura da intensidade máxima (FWHM - *full width at half maximum*) da linha de difração observada em radianos e θ_B é o ângulo de Bragg [237]. O método de refinamento de Rietveld [238,239] dos padrões de raios X foi realizado pelo software X'Pert HighScore Plus® (Philips, Holanda). O parâmetro de rede a de cada amostra foi estimado em função do espaçamento interplanar (d_{hkl}) e dos índices de Miller (h , k e l) da reflexão mais intensa (311), segundo a equação de Bragg para as estruturas cristalinas com simetria cúbica [1,237]:

$$d_{hkl} = a * \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (8)$$

4.3.4. Análise morfológica – MET/MEV/BET

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi empregado para o estudo da forma e tamanho de partículas. O equipamento utilizado foi o JEOL (modelo JEM-1200 EX11). A amostra em pó para cada composição foi previamente dispersada em acetona utilizando ultrassom. Uma alíquota de cada dispersão foi depositada em um *grid* e secada às condições ambientes.

As imagens de MET foram analisadas pelo programa ImageJ. Os tamanhos das partículas foram medidos diretamente nas imagens. O diâmetro médio das partículas foi estimado pelo método do Diâmetro de Feret, de acordo com a média dos comprimentos máximo e mínimo da partícula a partir da representação do seu formato em cobertura de pixels [240]. Foram medidas ao menos cem partículas para cada composição, a fim de comparação com os valores de cristalitos obtidos via difração. Os valores medidos foram plotados em histogramas de distribuição de tamanho para a análise dos modos em que as partículas se distribuem.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada na análise da morfologia da superfície das ferritas após tratamento térmico. Foi utilizado um microscópio ZEISS (modelo EVO MA10). A amostra em pó de cada composição escolhida foi depositada em fita de carbono sobre um porta-amostras de alumínio.

A área superficial dos pós foi determinada pelo modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio [241]. O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1200). Este instrumento calcula a área da superfície total da amostra através da área de nitrogênio adsorvida (m^2), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P_0). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica ($m^2.g^{-1}$) [242].

4.3.5. Medidas de Potencial Zeta (pH_{PZC})

Com o propósito de avaliar o potencial eletrocinético das nanopartículas de ferritas em dispersão, o potencial elétrico da superfície foi estudado. Os valores de potencial zeta das amostras foram determinados com o uso do equipamento Zetasizer Nano Z, Malvern. As medidas foram realizadas nas amostras de composições extremas (Co₀Ni₁) e (Co₁Ni₀) em uma concentração de 0,5 g.L⁻¹ em água deionizada, usando como eletrólito inerte soluções de HCl 1 M e NaOH 1 M para ajustar o pH. A partir da curva resultante do ensaio, foi possível definir o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), ou seja, o ponto onde as cargas superficiais se anulam e se criam piores condições de suspensão das partículas [118].

4.3.6. Estudos da distribuição catiônica – Raman/Mössbauer

As técnicas de espectroscopia Raman e Mössbauer foram utilizadas a fim de se identificar e confirmar as fases nas amostras de ferrita e estimar a distribuição entre os cátions de cada ambiente (octaédrico e tetraédrico) das ferritas.

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um micro Raman RENISHAW inVia Spectrometer, com um laser de comprimento de onda de 785 nm, focalizado na amostra por uma lente objetiva de 50x, em temperatura ambiente. O intervalo de medida analisado foi de 140 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹. Os modos foram adequadamente decompostos em funções lorentzianas pelo programa Fityk.

Os estudos hiperfinos foram realizados através da espectroscopia Mössbauer ⁵⁷Fe no modo de transmissão. As medições foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro convencional operando em modo de aceleração constante com uma fonte de ⁵⁷Co (Rh) com atividade nominal de 50 mCi. Os espectros foram ajustados segundo as formas discretas das linhas lorentzianas para cada campo hiperfino, usando um programa de ajuste mínimo desenvolvido pelo Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha no Laboratório de

Espectroscopia Mössbauer do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (não publicado).

4.3.7. Estudos magnéticos - VSM

Curvas de histerese magnética foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM - *vibrating sample magnetometer*), modelo EZ9 da MicroSense. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em um campo de aplicação entre -20 kOe e 20 kOe, com tempos de leitura (loop de histerese completo) de 52 min.

Os ensaios de VSM foram realizados com o apoio do Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física da UFRGS.

4.3.8. Estudos ópticos - UV-Vis e Determinação *Band gap*

A energia da banda proibida (*band gap*) das amostras foi determinada pela aplicação da teoria de Kubelka-Munk [243] nas curvas de reflectância de luz UV-Visível obtidas por espectroscopia de reflectância difusa (equipamento Cary 5000 - Agilent) com uma esfera integradora (DRA – 1800).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análises Térmicas

Inicialmente, para avaliar o tratamento térmico mais adequado após a síntese sol-gel, o comportamento térmico dos xerogéis das composições estudadas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi analisado. As curvas de TGA (linha preta) e DSC (linha azul) dos xerogéis das cinco composições são mostradas na Figura 5.1. Um comportamento térmico muito semelhante pode ser observado em todas as amostras. A primeira perda de massa, de ~ 10%, aparece na faixa entre a temperatura ambiente e 180 °C. Este evento está relacionado à evaporação da água residual no xerogel. Entre as temperaturas de 190 °C - 290 °C, ocorre uma segunda perda de massa de ~ 25%. Este evento pode ser associado à decomposição de grupos funcionais não complexados (hidroxila, carboxila) do ácido cítrico [162,244,245]. Um notável fenômeno exotérmico ocorre a aproximadamente 310 °C. Na síntese sol-gel, os nitratos atuam como oxidantes enquanto o ácido cítrico, além de seu caráter gelificante, também atua como mineralizador e combustível [139]. Este evento exotérmico com forte liberação de calor está relacionado à decomposição do citrato na presença de nitratos, como evidenciado por uma perda de massa significativa (~ 30%). Gases como H_2O , CO , CO_2 e NO são gerados durante a decomposição de constituintes orgânicos. Essa liberação de gases influencia a porosidade e a área superficial do material obtido, enquanto a aglomeração e o tamanho dos cristalitos são controlados pela temperatura da chama (adiabática) [169,246].

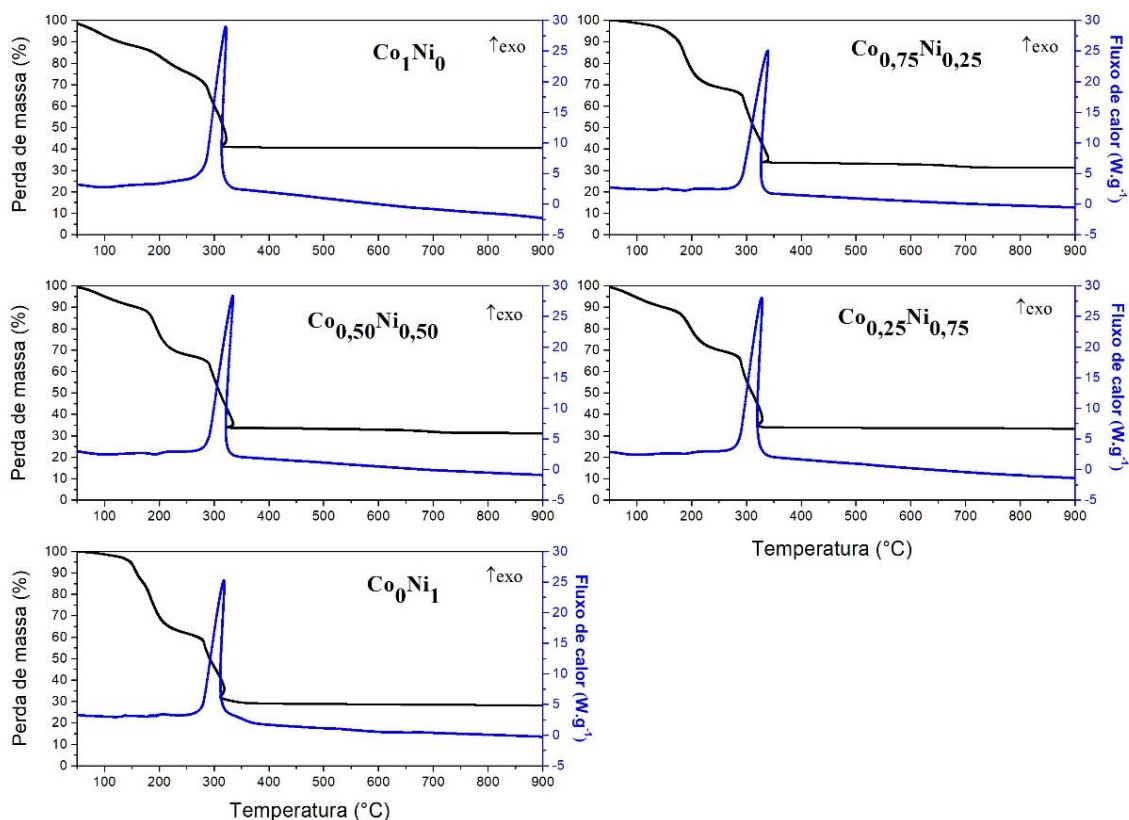


Figura 5.1 – Curvas de análise termogravimétrica (TGA, linhas pretas) e calorimetria diferencial (DSC, linhas azuis) dos xerogéis $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1.

Os parâmetros obtidos por TGA e DSC (Figura 5.1) indicam que as reações de autoignição ocorrem abaixo de 350 °C para todas as formulações, liberando uma grande quantidade de energia em um único evento exotérmico acentuado, acompanhado de uma perda de massa total de 60-70%. Nenhuma perda adicional foi observada em temperaturas acima de 350 °C, o que implica na formação de ferritas com a decomposição completa dos constituintes orgânicos. Assim, é possível obter uma reação de combustão para a formação destas ferritas a partir de tratamentos térmicos em patamares de temperatura acima de 350 °C.

Sendo assim, optou-se por realizar diferentes combinações de tratamento térmico, entre patamares de temperatura e tempo, analisando a estrutura e morfologia formada em cada amostra. Foram escolhidas as temperaturas de 450 °C, 600 °C e 750 °C, nos tempos de 3 h e 6 h, para as cinco composições de xerogel sintetizadas. Todas as amostras foram caracterizadas inicialmente segundo as fases presentes, tamanho de cristalito e área superficial.

5.2. Seleção do Tratamento Térmico

Os padrões normalizados de difração de raios X (DRX) das nanopartículas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizadas e tratadas termicamente são mostrados nas Figuras 5.2. Para cada composição escolhida (Co_1Ni_0 , $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ e Co_0Ni_1) são apresentados os tratamentos térmicos segundo os patamares de temperatura de 450 °C, 600 °C e 750 °C em 3 h e 6 h.

Os difratogramas de todas as amostras confirmam a formação da estrutura cúbica de espinélio. As reflexões principais podem ser indexadas à ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 , $Fd\bar{3}m$, nº 227, ICDD-PDF 22-1086) e à ferrita de níquel (NiFe_2O_4 , $Fd\bar{3}m$, nº 227, ICDD-PDF 44-1485). É observado que, a partir do patamar de 600 °C e em todas as composições, ocorre a formação de outra fase, uma estrutura trigonal relacionada à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $R\bar{3}c$, nº 167, ICDD-PDF 03-0800). As intensidades relativas das reflexões desta segunda fase aumentam com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico. É natural a ocorrência desta fase na obtenção de ferritas, fenômeno reportado na literatura [247,248]. Ainda, evidências de uma quantidade muito pequena de uma outra fase – associada ao níquel e seus óxidos [249,250] – pode ser observada entre as reflexões (400) e (422) nas amostras com alta proporção de níquel ($\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ e Co_0Ni_1).

Além da formação de segunda fase (hematita), à medida que o patamar de temperatura e de tempo aumentam, as reflexões se tornam mais nítidas e estreitas, e sua intensidade aumenta. Este fenômeno possivelmente indica uma intensificação na cristalinidade, que se origina do incremento da razão do volume cristalino devido ao aumento do tamanho de grão dos núcleos [248,251]. Tal

aumento implica em variações na rede e no tamanho de cristalito de acordo os diferentes tratamentos térmicos, para todas as composições estudadas. Além disso, a formação de uma segunda fase com o aumento da temperatura leva a outros fenômenos de redistribuição de cátions com a nova fase (hematita), aumentando a criação e a mobilidade de defeitos na rede cristalina do espinélio [252,253].

A reflexão mais intensa (311) foi usada para estimar-se os tamanhos de cristalito através da aplicação da equação de Debye-Scherrer (eq. 7). A Figura 5.3 apresenta a variação dos tamanhos de cristalito em função do tratamento térmico. Os tamanhos medidos aumentaram de forma linear com a temperatura de tratamento. Este aumento pode ser explicado pela difusão de átomos entre grãos vizinhos que coalescem para aumentar o tamanho de cristalito, sob menor condição de energia interna [254,255]. Um aumento do tamanho de cristalito a temperaturas mais altas de queima foi observado anteriormente nos sistemas de ferrita de níquel [256] e ferrita de cobalto [257]. Entretanto, não se observou uma variação de tamanho significativa entre os patamares de tempo de 3 h e 6 h.

Todos os lotes de amostra exibiram valores de ordem nanométrica, considerando as limitações da própria técnica aplicada de forma indireta e seus efeitos de alargamento nos difratogramas. As amostras de ferritas tratadas a 450 °C exibiram tamanho de cristalito na faixa de 11 nm - 17 nm, a 600 °C, na faixa de 36 nm – 46 nm, e a 750 °C, entre 54 nm – 67 nm. Este resultado sugere que a síntese via sol-gel é um método consistente e efetivo na produção de ferritas espinélio em uma estreita faixa de tamanho de cristalito. Os diferentes tratamentos térmicos realizados permitiram a manutenção desta curta faixa de tamanhos.

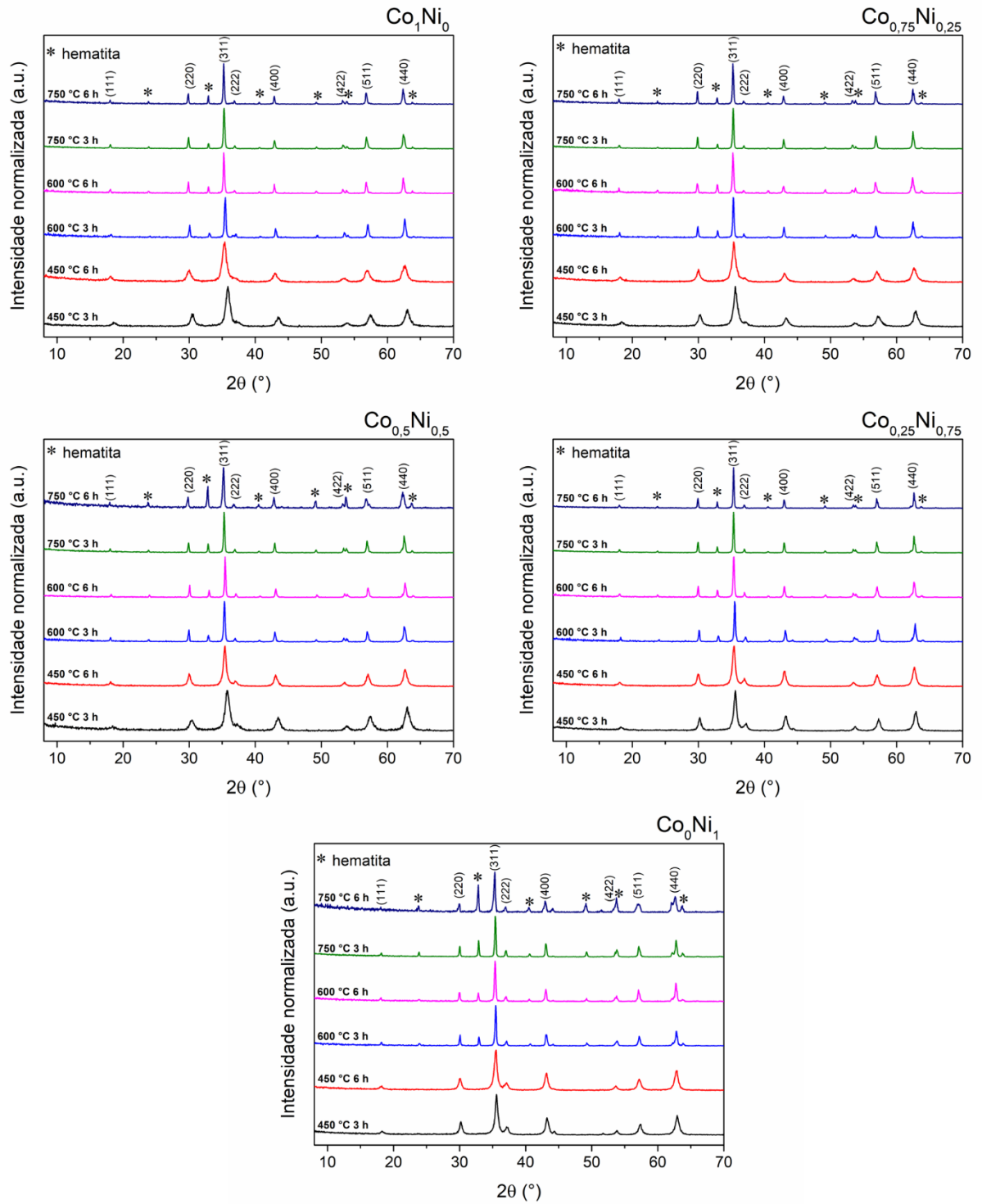


Figura 5.2 - Padrões de difração de raios X (DRX) das amostras Co_1Ni_0 , $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ e Co_0Ni_1 , em função dos diferentes tratamentos térmicos utilizados – 450 °C, 600 °C e 750 °C por 3 h e 6 h.

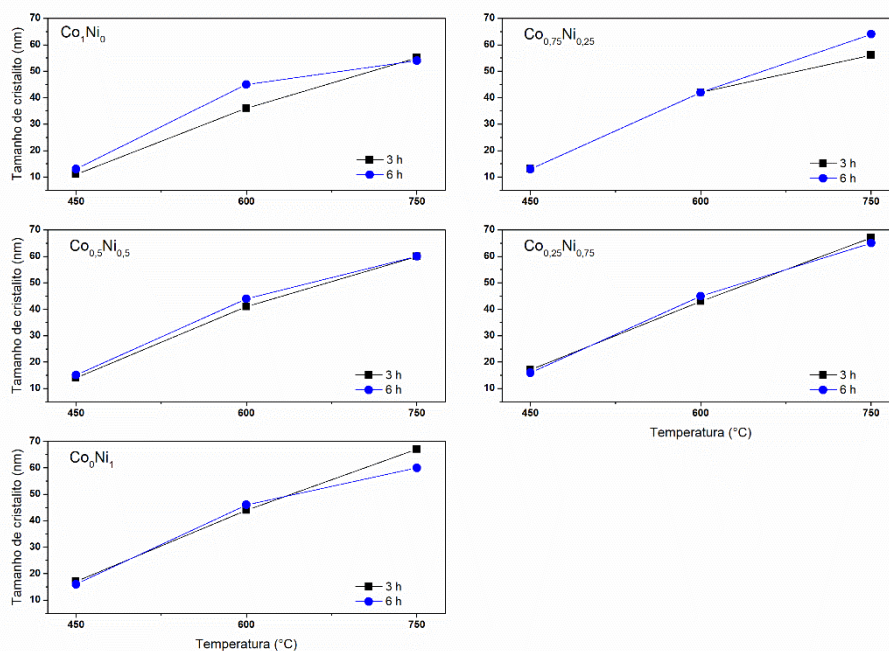


Figura 5.3 - Tamanho médio de cristalito em função do tratamento térmico de ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

As medidas de área superficial de todas as amostras, determinadas pelas isotermas de adsorção via método BET, são apresentadas na Figura 5.4, dispostas em função do tratamento térmico. Para as cinco composições estudadas, os resultados indicaram uma maior área superficial para a menor temperatura, de 450 °C, na faixa de $42 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ - $56 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. De forma distinta, as temperaturas de 600 °C e 750 °C exibiram área superficial na faixa de $7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ - $11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ - $7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Tais valores de área superficial estão de acordo com os tamanhos de cristalitos estimados via DRX. Novamente, a mudança no tempo de patamar não acarretou em variações significativas entre as composições analisadas. Provavelmente ambos os patamares de tempo escolhidos (3 h e 6 h) são relativamente longos para que se observe distinções relevantes entre os produtos formados.

Diante das análises térmicas e morfológicas realizadas sobre os diferentes tratamentos térmicos adotados e visando futuras aplicações funcionais, as amostras tratadas a 450 °C e 3 h foram escolhidas para

seguimento em uma análise mais completa quanto à influência da composição química na estrutura e nas propriedades magnéticas e ópticas dessas ferritas mistas. Na temperatura de 450 °C, já é possível a obtenção da fase espinélio com a eliminação completa de compostos orgânicos, mantendo uma estrutura mais pura, sem a formação de hematita. A hematita é uma fase fracamente magnética e sua formação leva, por exemplo, à diminuição da magnetização de saturação em ferritas espinélio [22,247]. Esta temperatura também garante a obtenção de partículas nanométricas e de maior potencial de superfície. Como não houve diferenças significativas entre os patamares de tempo (3 h e 6 h) nas análises realizadas, optou-se pelo menor tempo (3 h), por economia de energia.

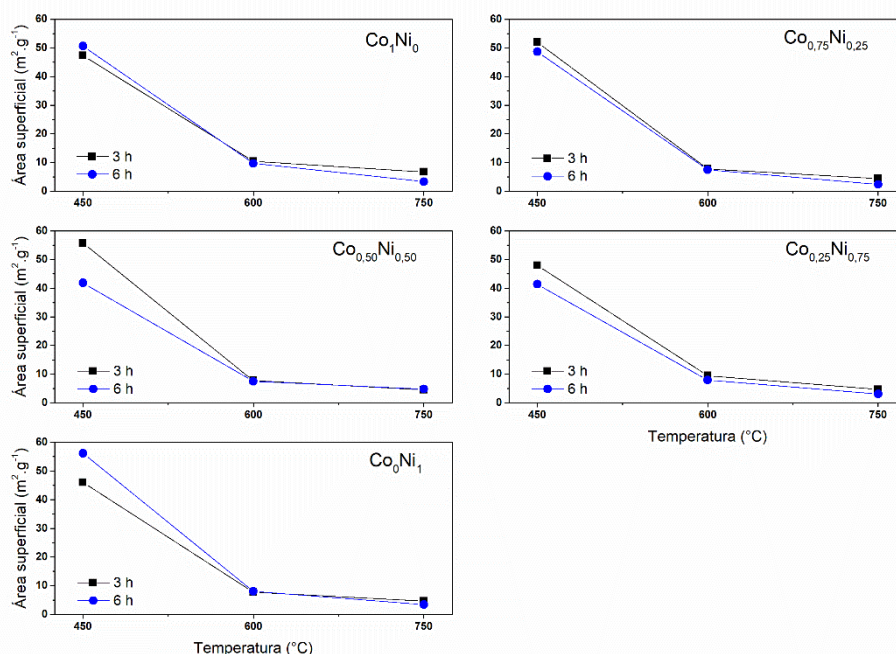


Figura 5.4 - Área superficial em função do tratamento térmico de ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

5.3. Análise química, estrutural e morfológica

As modificações estruturais foram então investigadas de acordo com a variação na composição química, visando um controle das propriedades magnéticas e ópticas. As nanopartículas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas

termicamente a 450 °C por 3 h foram analisadas em função da substituição estequiométrica entre níquel e cobalto, nas composições escolhidas (Co_1Ni_0 , $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$; $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$; $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ e Co_0Ni_1).

Primeiramente, uma análise elementar via ICP-OES foi utilizada na confirmação da composição química das amostras obtidas. A Tabela 5.1 apresenta o teor mássico (%m) dos cátions Co, Ni e Fe para cada composição estudada, e os respectivos valores teóricos esperados. Os resultados quantitativos da análise demonstram que a proporção de íons metálicos em cada amostra está de acordo com a estequiometria teórica, com valores próximos aos esperados. Os resultados permitem, assim, estudos mais confiáveis sobre a distribuição de cátions. Portanto, juntamente com as análises térmicas (TGA / DSC), pode-se argumentar que a síntese via sol-gel permite uma homogeneização eficiente dos precursores e a obtenção da estequiometria (teórica) desejada.

Tabela 5.1 – Resultado da análise elementar (ICP-OES) de pós de ferritas ($\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y$) Fe_2O_4 obtidos, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 ; em parênteses apresentam-se os valores teóricos esperados.

Amostra	%m Fe	%m Co	%m Ni
$(\text{Co}_1\text{Ni}_0)\text{Fe}_2\text{O}_4$	66,58 (65,46)	33,42 (34,54)	0 (0)
$(\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})\text{Fe}_2\text{O}_4$	66,36 (65,49)	25,03 (25,91)	8,61 (8,6)
$(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{Fe}_2\text{O}_4$	64,87 (65,51)	17,69 (17,28)	17,44 (17,21)
$(\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})\text{Fe}_2\text{O}_4$	64,89 (65,53)	9,66 (8,64)	25,45 (25,82)
$(\text{Co}_0\text{Ni}_1)\text{Fe}_2\text{O}_4$	68,15 (65,56)	0 (0)	31,85 (34,4)

Os padrões de difração de raios X (DRX) das nanopartículas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizadas e tratadas termicamente a 450 °C por 3 h foram analisados em função da composição (Co_1Ni_0 , $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$; $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$; $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ e Co_0Ni_1). Os resultados são mostrados na Figura 5.5. Os difratogramas indicam que a substituição entre níquel e cobalto não afeta a formação da estrutura espinélio (* Fe_3O_4 – referência), nem gera reflexões referentes à fase da

hematita. Novamente, a reflexão mais intensa (311) foi utilizada para estimar-se os tamanhos de cristalitos e os parâmetros de rede.

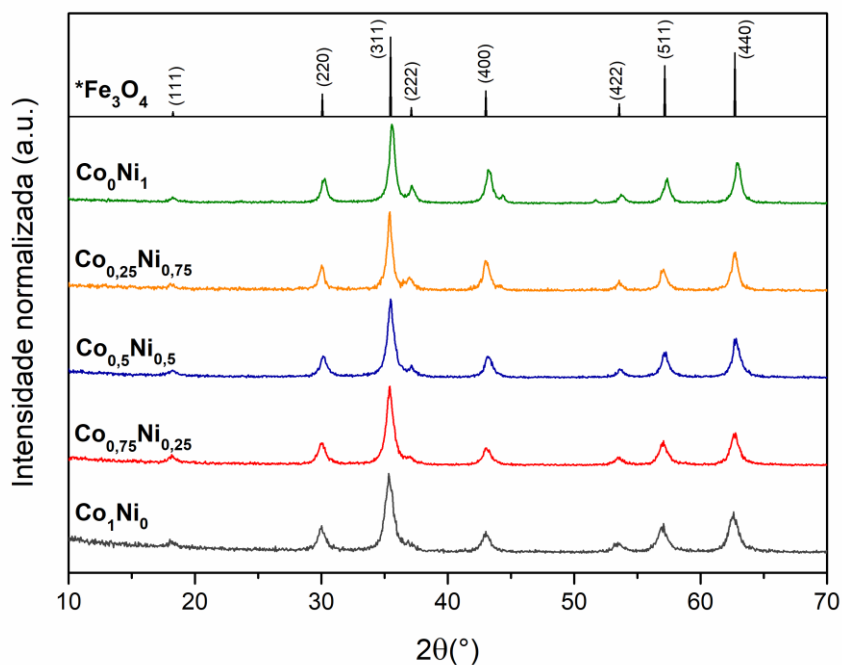


Figura 5.5 - Padrões de difração de raios X (DRX) das nanopartículas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h . - $^*\text{Fe}_3\text{O}_4$ – padrão (branco) da magnetita ICDD-PDF 001-1111.

Os parâmetros obtidos por DRX das amostras são apresentados na Tabela 5.2 e estão de acordo com os valores relatados na literatura [16,62,77,81–84,140,143]. Também são apresentados os valores dos parâmetros de perfil instrumental obtidos pelo refinamento Rietveld. Os tamanhos de cristalito de todas as amostras foram estimados entre a estreita faixa de 11 nm e 16 nm . Uma tendência para aumento no tamanho é observada com o incremento no teor de níquel. Este efeito pode ser relacionado ao reposicionamento de íons Co^{2+} nos contornos de grãos durante a cristalização, levando à redução no tamanho de cristalito [16].

Tabela 5.2 – Parâmetros cristalográficos das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

Amostra	Parâmetro de rede (Å)	Posição da reflexão (311) (°)	Tamanho de cristalito (nm) DRX	Indicadores numéricos (%) – Rietveld
Co_1Ni_0	8,413	35,36	11	$R_{wp} = 22,65$ $R_p = 17,85$ GOF = 1,77
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$	8,405	35,39	12	$R_{wp} = 19,81$ $R_p = 13,81$ GOF = 1,68
$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$	8,378	35,51	14	$R_{wp} = 19,72$ $R_p = 14,45$ GOF = 1,76
$\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$	8,369	35,55	16	$R_{wp} = 29,62$ $R_p = 22,2$ GOF = 1,92
Co_0Ni_1	8,364	35,57	16	$R_{wp} = 23,74$ $R_p = 18,2$ GOF = 1,97

*GOF (*goodness of fit*): índice equivalente ao qui-quadrado estatístico; R_p : índice de Bragg; R_{wp} : índice ponderado.

Em todas as amostras, a reflexão de maior intensidade da fase espinélio (311) foi utilizada para estimar-se o parâmetro de rede em função do espaçamento interatômico gerado pelos difratogramas (*profile fitting*), segundo a lei de Bragg (eq. 8). O parâmetro de rede das amostras de ferritas foi estimado em um intervalo entre 8,364 e 8,413 Å. Verificou-se que esse valor aumenta com o aumento da fração de cobalto, em concordância com o deslocamento nos ângulos da reflexão (311), como mostra a Figura 5.6. A adição de cobalto leva a menores ângulos de difração. Este fenômeno pode ser atribuído ao maior raio dos íons Co^{2+} (0,74 Å) em comparação com o raio dos íons Ni^{2+} (0,69 Å) [62].

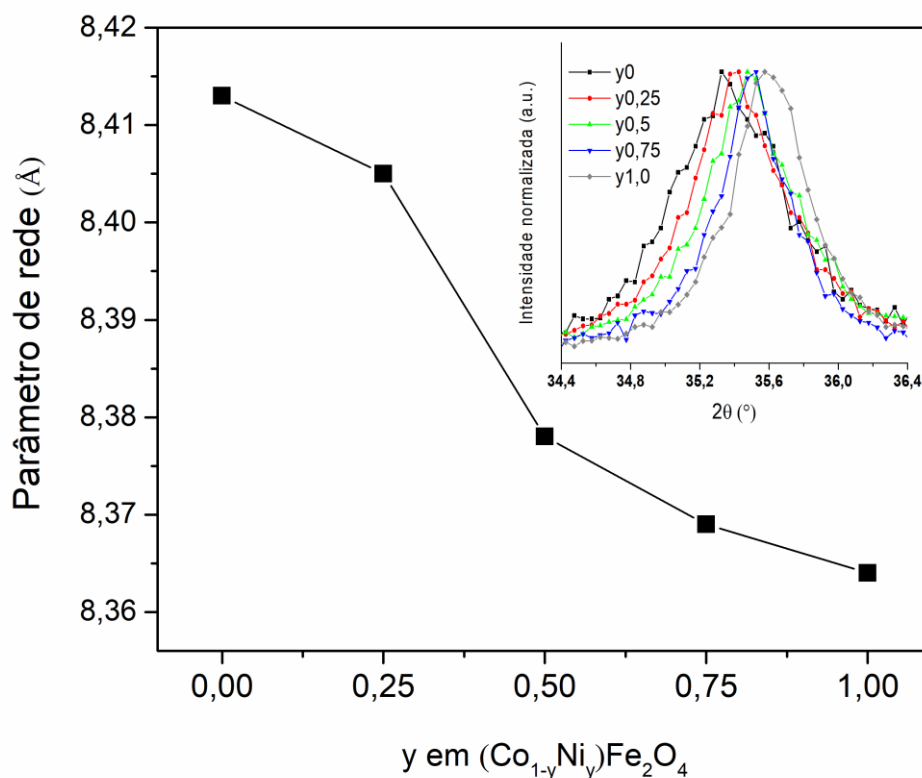


Figura 5.6 – Parâmetro de rede das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 ; tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h . A inserção representa o deslocamento da reflexão (311) com a mudança na composição.

A análise BET das amostras de nanoferritas sintetizadas pelo método sol-gel e tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h indica uma área superficial na faixa de $40\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $56\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os resultados obtidos, como demonstrado na Figura 5.7, estão de acordo com os tamanhos de cristalito estimados anteriormente pela análise de DRX. Os valores obtidos de área superficial são relativamente altos para nanopartículas magnéticas, nas quais um alto grau de agregação não pode ser evitado sem a ausência de separadores [258].

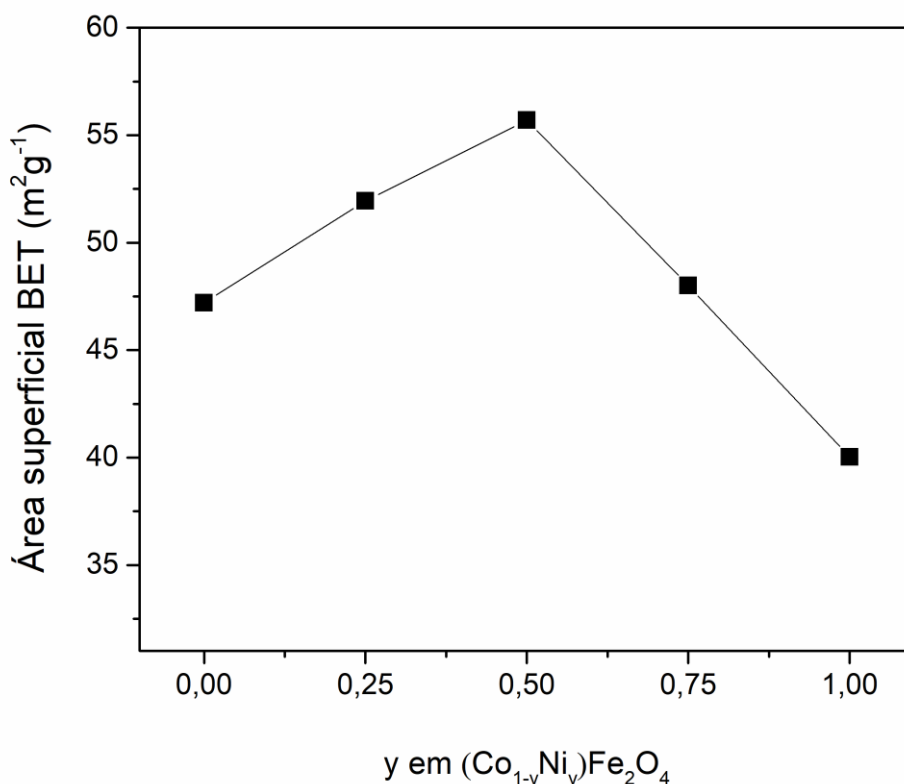


Figura 5.7 – Área superficial das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h .

Os xerogéis, com sua evidente porosidade, apresentam alta área de superfície, adquirida pelas fortes reações exotérmicas (Figura 5.1) durante o tratamento térmico. O patamar de temperatura a $450\text{ }^\circ\text{C}$ permite a manutenção de grande parte dessa área superficial e, conseqüentemente, do seu potencial de superfície. As amostras de composição intermediária (ferritas mistas) apresentaram uma tendência de maior valor de área superficial que as ferritas puras de níquel ou cobalto.

Para uma observação direta da morfologia das partículas de ferritas sintetizadas via sol-gel e tratadas termicamente em $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h , foram utilizadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A Figura 5.8 apresenta as imagens de MEV obtidas em função da composição química das amostras. As micrografias de todas as formulações

revelam uma morfologia porosa de partículas aglomeradas, onde se observam sinais de cavidade côncavas e poros, além de bolhas solidificadas, possivelmente formadas durante as fortes reações exotérmicas no seu processamento. A porosidade dessas amostras, com a formação de “alvéolos”, surge da liberação de espécies gasosas que ocorre ao longo da combustão do ácido cítrico [139]. O tratamento térmico de 450 °C por 3 h mantém esta estrutura inicial devido à energia insuficiente para gerar coalescimento e crescimento de grãos nestas condições. A morfologia porosa também é condizente com a relativa alta área superficial obtida para estas amostras (Figura 5.7). Nenhum efeito significativo foi observado nas micrografias com a variação da composição química.

A Figura 5.9 apresenta as micrografias de transmissão (MET) para as amostras de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas a 450 °C por 3 h. Inseridos em cada imagem estão os histogramas da distribuição de tamanhos de partícula, mensurados pelo programa ImageJ. Nas imagens de MET, é possível notar uma tendência para uma forma esférica das partículas, agrupadas em pequenos e grandes aglomerados. As propriedades magnéticas destas partículas levam à alta aglomeração, dificultando sua dispersão [62]. Os histogramas indicam uma distribuição estreita e unimodal do tamanho de partícula em todas as amostras. A diferença no contraste de cores (transparência) entre as partículas está relacionada à variação de espessura e/ou sobreposição entre elas.

O tamanho médio das partículas está na faixa de 11 nm (Co_1Ni_0) a 16 nm (Co_0Ni_1), semelhante aos resultados de DRX para tamanho de cristalito, como mostrado na Figura 5.10. A regularidade no tamanho, na forma e na distribuição das partículas sugere, novamente, que a síntese sol-gel é um método consistente e eficaz para produzir ferritas espinélio com cristais homogêneos. Não se observa nenhum efeito adicional da substituição catiônica na morfologia das partículas.

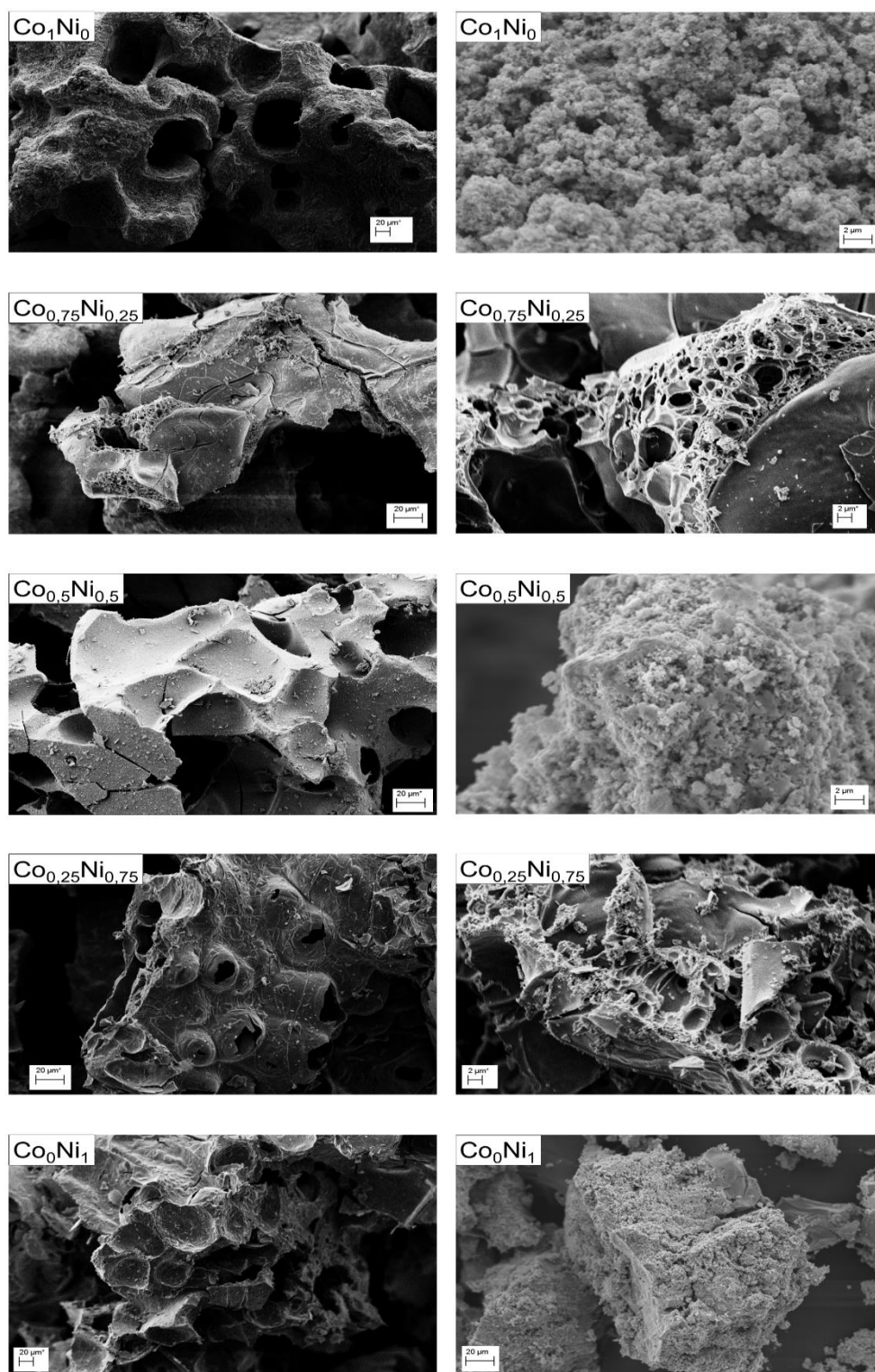


Figura 5.8 - Micrografias de MEV da morfologia dos pós de ferrita mista $(\text{Co}_1\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizados via sol-gel e tratados termicamente a 450 °C por 3 h. As imagens estão distribuídas em pares, de cima pra baixo, em função da composição química das amostras Co_1Ni_0 , $\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$, $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ e Co_0Ni_1 .

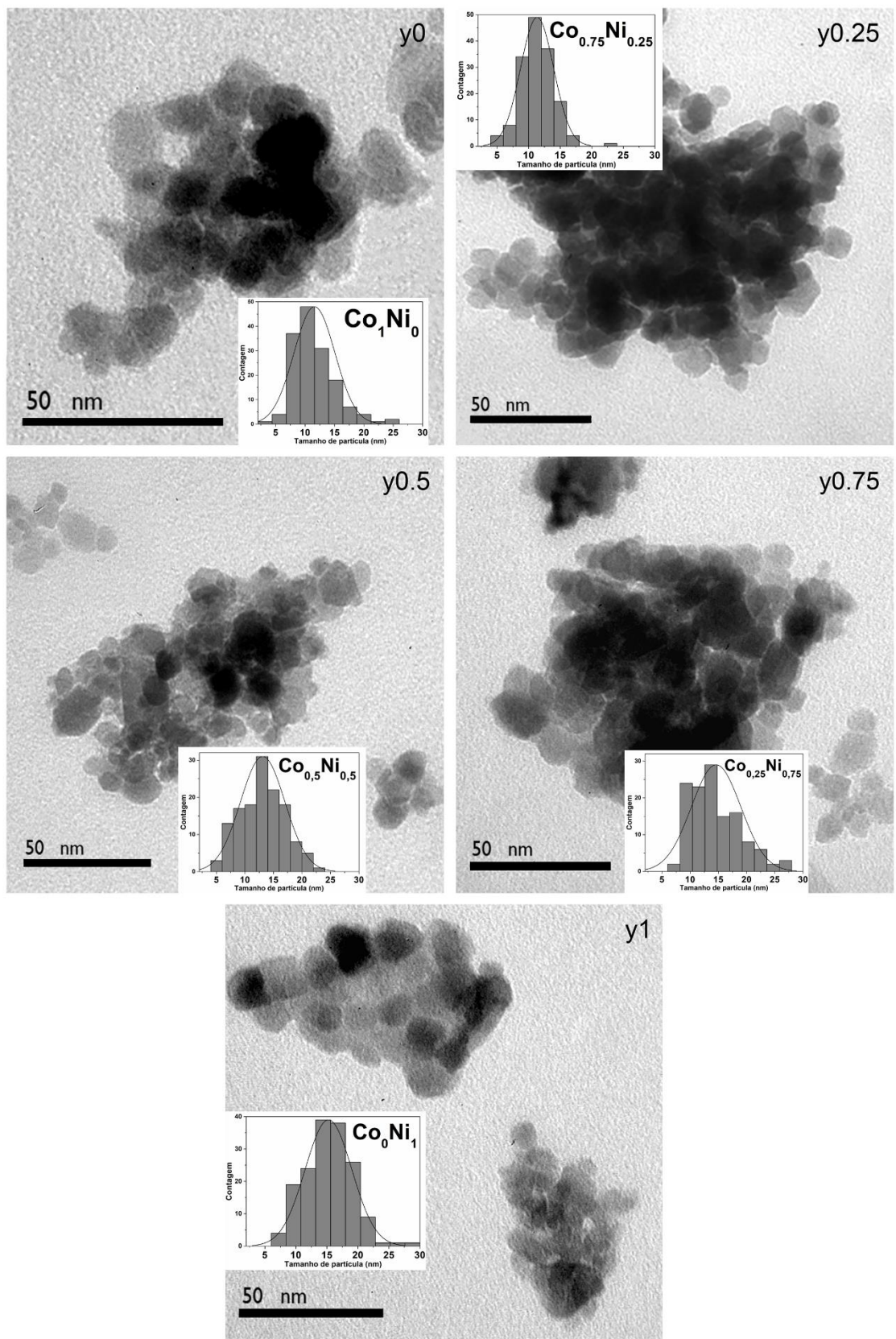


Figura 5.9 – Imagens de MET das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1.

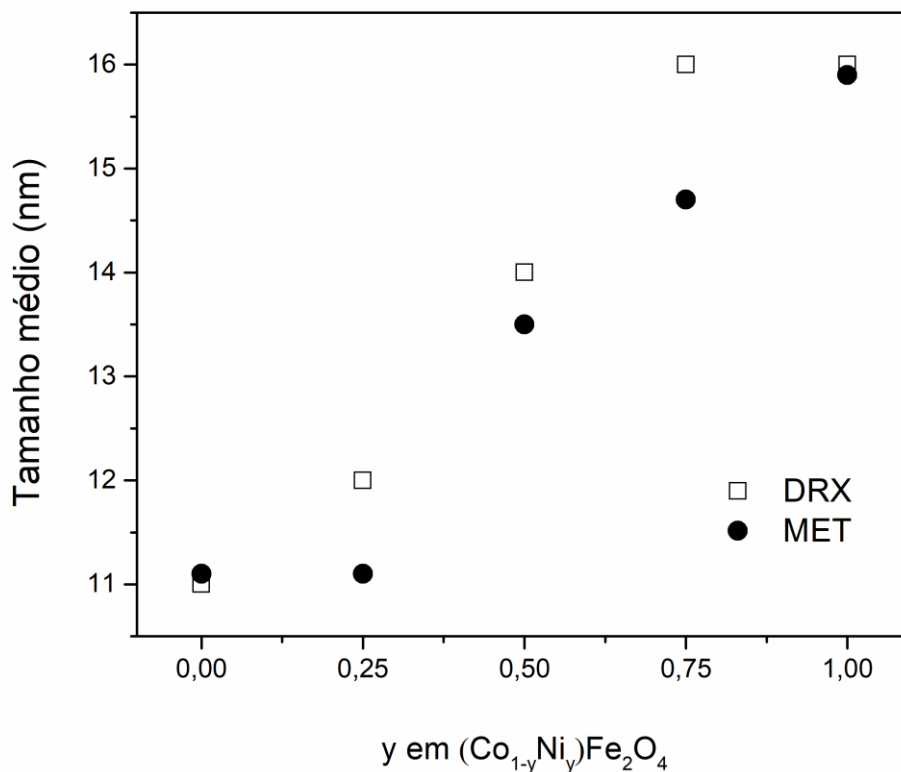


Figura 5.10 – Tamanho médio das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , pelas análises de MET e DRX.

5.4. Potencial eletrocinético em meio aquoso

A Figura 5.11 apresenta os valores de potencial zeta (PZ) em função do pH, para as ferritas de níquel ($\text{Co}_0\text{Ni}_1, \text{NiFe}_2\text{O}_4$) e de cobalto ($\text{Co}_1\text{Ni}_0, \text{CoFe}_2\text{O}_4$) tratadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Os valores encontrados para o ponto de carga zero (pH_{PZC} - *point of zero charge*), também conhecido como ponto isoelétrico, ficaram em torno do pH 6, estando de acordo com a literatura que aponta valores de pH_{PZC} entre 6,5 e 6,6 para as ferritas de cobalto [117,259] e entre 6,6 e 6,8 para as ferritas de níquel [118,119]. É observado um comportamento similar entre as duas amostras. A repulsão entre as partículas é mínima quando o pH é próximo de 6, em uma região de baixa estabilidade na suspensão das partículas, e aumenta à medida que se avança para valores mais ácidos ou mais básicos.

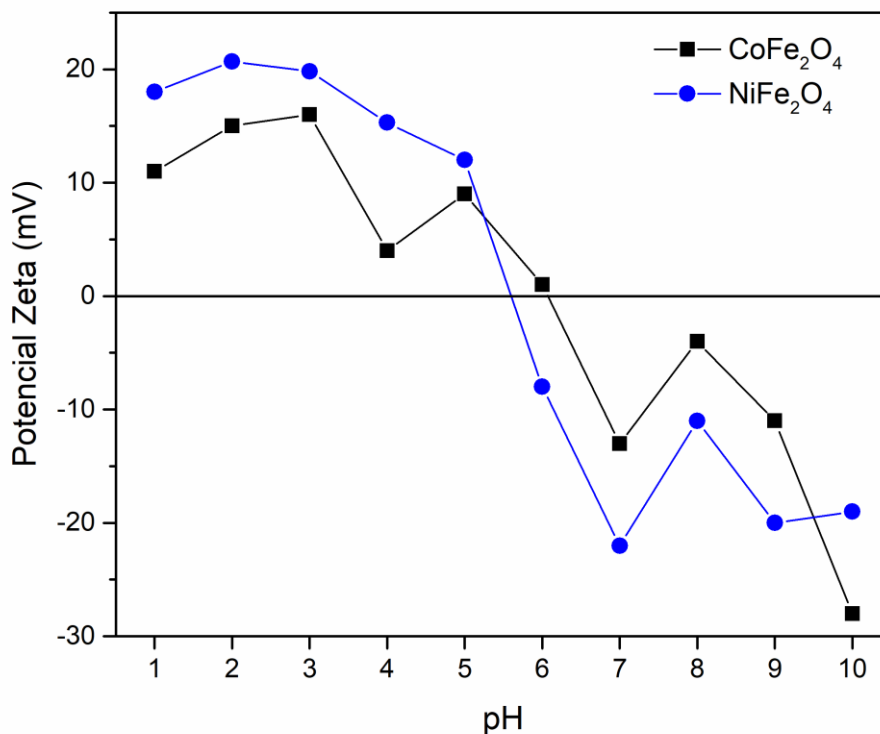


Figura 5.11 - Medidas do potencial zeta das amostras de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) e de ferrita de níquel (NiFe₂O₄), produzidas via sol-gel e tratadas termicamente a 450 °C por 3 h.

5.5. Distribuição catiônica

5.5.1. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi aplicada para confirmar a fase espinélio das amostras e analisar a ocupação catiônica nos diferentes ambientes, estimando o grau de inversão com a substituição estequiométrica de Co²⁺ por Ni²⁺. A intensidade integrada sob cada sub-pico é um reflexo da população dos cátions correspondentes a cada estiramento na célula unitária. Os resultados são mostrados na Figura 5.12, juntamente com o padrão de referência da magnetita Fe₃O₄ ($\lambda = 785$ nm) retirado do banco de dados Rruff.

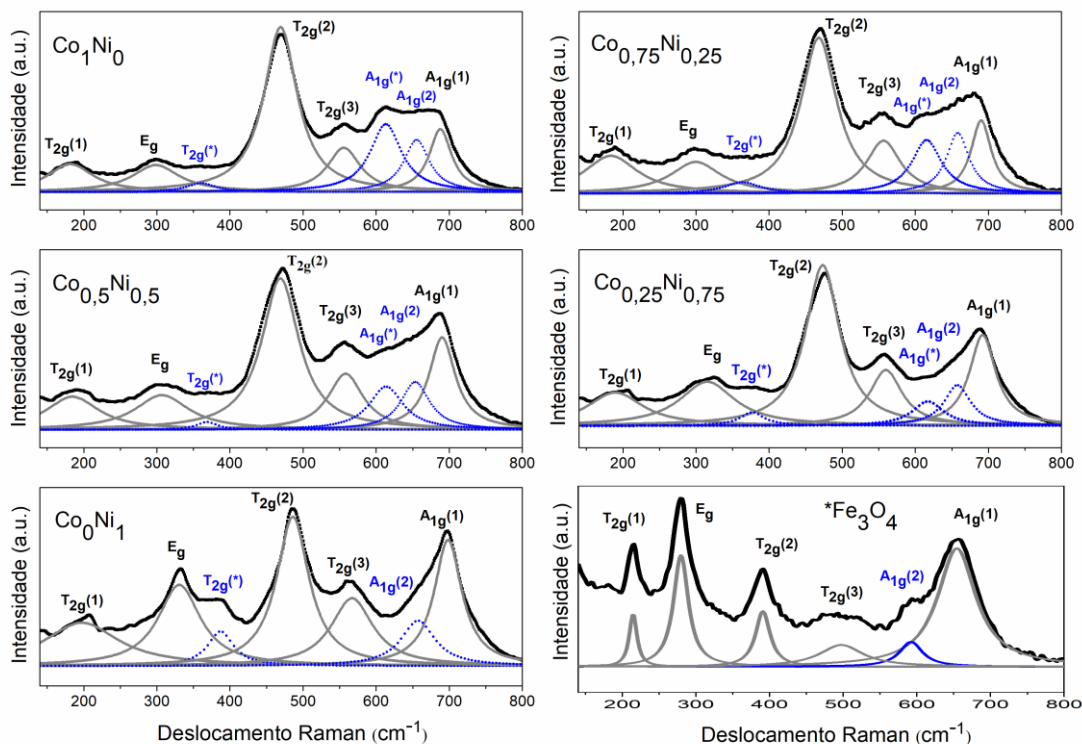


Figura 5.12 – Espectroscopia Raman das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 . $^*\text{Fe}_3\text{O}_4$ – padrão (referência) da magnetita ($\lambda = 785$ nm) retirado do banco de dados *Ruff*.

Conforme previsto na teoria de grupos, os cinco modos de primeira ordem ativos em Raman (um modo A_{1g} , um modo E_g e três modos T_{2g}), representados pelas linhas sólidas (cinza), confirmam a formação da fase espinélio em todas as amostras [260,261]. Os modos abaixo de 600 cm^{-1} ($T_{2g}(3) \sim 185\text{ cm}^{-1}$; $E_g \sim 308\text{ cm}^{-1}$; $T_{2g}(2) \sim 462\text{ cm}^{-1}$ e $T_{2g}(1) \sim 558\text{ cm}^{-1}$) estão associados às vibrações nos ambientes octaédricos (B), enquanto os modos acima desse número de onda ($A_{1g}(1) \sim 691\text{ cm}^{-1}$) estão relacionados aos fônons na sub-rede tetraédrica (A) [103,262–264]. A decomposição dos espectros Raman das amostras apresenta modos inesperados para espinélios normais. Três novos modos observados – nomeados aqui como $T_{2g}(*), A_{1g}(*), A_{1g}(2)$ – são marcados com linhas tracejadas azuis. As posições de todos os sinais estão tabuladas na Tabela 5.3. Os espectros mostram que todos os modos ativos apresentam um deslocamento para o azul (*blue shift*) com o aumento do teor de níquel. Esta

mudança no número de onda pode ser associada à pequena diferença de peso atômico entre cobalto (58,93 u) e níquel (58,69 u) [265].

Tabela 5.3 – Parâmetros dos modos Raman das amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 , e a relação entre as áreas dos modos $T_{2g}(2)/A_{1g}(1)$.

Amostra	Modos Raman (cm^{-1})								Relação área $T_{2g}(2)/A_{1g}(1)$
	$T_{2g}(3)$	E_g	$T_{2g}(*)$	$T_{2g}(2)$	$T_{2g}(1)$	$A_{1g}(*)$	$A_{1g}(2)$	$A_{1g}(1)$	
Co_1Ni_0	182	299	-	468	555	613	655	687	2,6
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$	184	300	363	467	556	614	657	690	2,1
$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$	185	308	368	468	558	614	655	691	1,6
$\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$	189	315	375	472	561	614	654	692	1,5
Co_0Ni_1	195	330	387	486	566	-	657	699	1,2

A coexistência de diferentes cátions resulta no alargamento dos modos principais devido às contribuições de diferentes espécies na mesma simetria [103]. Os modos ativos mais intensos $A_{1g}(1)$ e $T_{2g}(2)$ dividem-se em doubletos, dadas as diferentes contribuições de Co^{2+} e Ni^{2+} . Este efeito já foi observado por outros autores em estudos com ferritas de Co-Ni e foi explicado considerando a distribuição local dos cátions e uma forte correlação das frequências dos modos com o raio iônico e a massa atômica dos compostos misturados [76,263,265,266]. A presença de um terceiro cátion pode aumentar o número de possíveis distribuições. Esse número maior de microestados se traduz em aumento da entropia, de acordo com a terceira lei da termodinâmica. Nas amostras obtidas, em geral, o modo $A_{1g}(1)$ é deconvoluído em outros dois modos, em $\sim 655 \text{ cm}^{-1}$ e 614 cm^{-1} , atribuídos aos modos $A_{1g}(2)$ e $A_{1g}(*)$, respectivamente. Os modos $A_{1g}(1)$ e $A_{1g}(2)$ refletem as vibrações da ligação $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ em posição tetraédrica, enquanto o modo $A_{1g}(*)$ representa a vibração dos íons $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$, também em sítios tetraédricos. O pico em torno de 368 cm^{-1} – atribuído ao modo $T_{2g}(*)$ – corresponde ao doubleto do modo $T_{2g}(2)$ e pode estar associado à vibração dos íons Ni^{2+} e O^{2-} em posições octaédricas [76,103].

As amostras ricas em cobalto (Co_1Ni_0) apresentaram uma intensidade expressiva no modo $T_{2g}(2)$, indicando uma maior distribuição de íons Fe^{3+} nos

locais octaédricos (B) para esta composição. As intensidades relativas entre os modos $A_{1g}(1)$ e $A_{1g}(*)$ sugerem uma distribuição semelhante de Fe^{3+} e Co^{2+} , respectivamente, em sítios tetraédricos (A). Assim, a distribuição de cátions nas amostras de ferritas de cobalto indica uma estrutura de espinélio parcialmente inverso, onde ambos Co^{2+} e Fe^{3+} são distribuídos entre os ambientes A e B [103]. Por outro lado, as amostras ricas em níquel (Co_0Ni_1) apresentam um aumento significativo na intensidade dos modos $A_{1g}(1)$, o que pode indicar uma inversão da estrutura, onde os íons Fe^{3+} ocupam totalmente os sítios tetraédricos, similar ao observado no padrão da magnetita. A intensidade do sinal $T_{2g}(*)$ aumenta com o aumento da concentração de níquel, demonstrando a preferência de Ni^{2+} pelo sítio octaédrico [101,267].

Para uma avaliação mais minuciosa do grau de inversão das amostras, foi medida uma relação $T_{2g}(2)/A_{1g}(1)$ das áreas relativas dos modos $T_{2g}(2)$ e $A_{1g}(1)$, considerando a população de cátions Fe^{3+} nos sítios octaédrico (B) e tetraédrico (A), respectivamente. Os resultados apresentados na Tabela 5.3 demonstram uma ordem decrescente com a substituição de Ni^{2+} . A ocupação de sítios tetraédricos por cátions Fe^{3+} aumenta com o aumento do teor de Ni^{2+} , indicando uma tendência à distribuição inversa nessas estruturas de espinélio.

5.5.2. Espectroscopia Mössbauer

Com a finalidade de confirmar a estequiometria e a distribuição de cátions postuladas nos resultados anteriores, todas as amostras foram sujeitas à espectroscopia Mössbauer. A variação no grau de inversão foi analisada a partir da ocupação local de cada um dos ambientes de ferro, sendo estimada assim a distribuição dos cátions (Co, Ni, Fe) nas composições estudadas. A Figura 5.13 apresenta os espectros de Mössbauer registrados à temperatura ambiente para todas as amostras tratadas termicamente. Um ajuste aceitável dos espectros foi obtido apenas quando os dados foram ajustados com três sextetos e um dubleto.

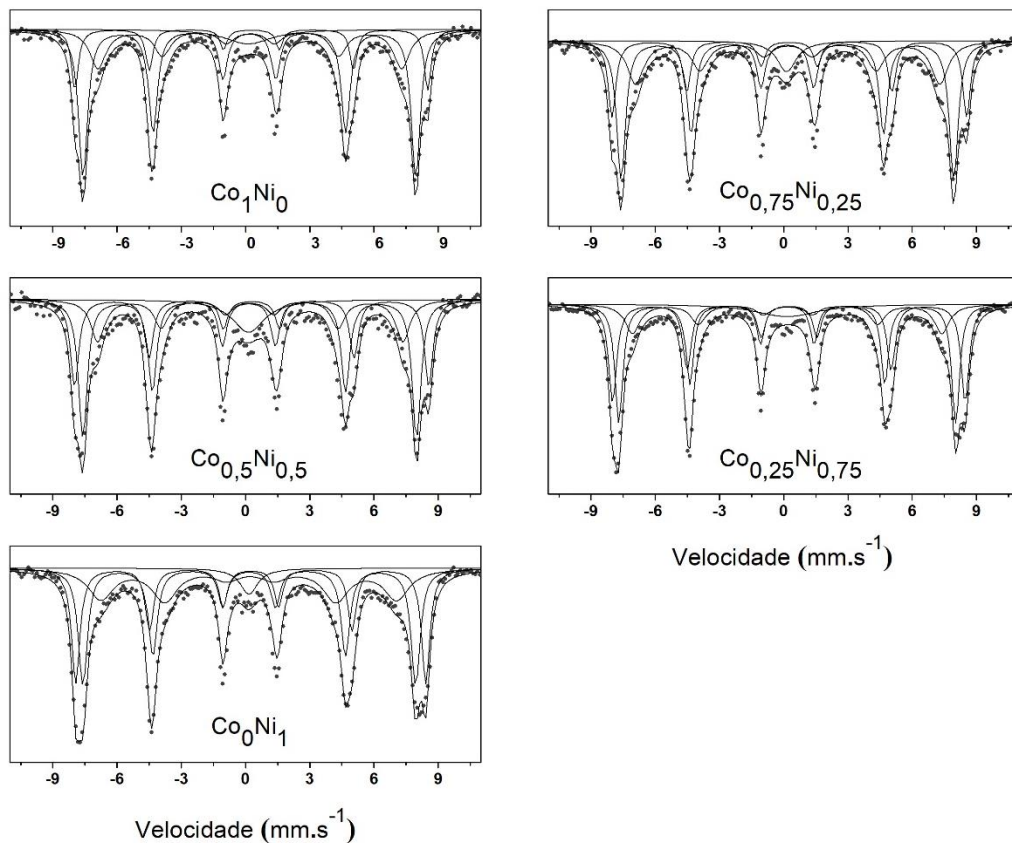


Figura 5.13 – Espectros ^{57}Fe -Mössbauer das ferritas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

Os espectros Mössbauer de nanopartículas de ferrita são tipicamente uma superposição de padrões magnéticos (sextetos) e padrões quadrupolares (dubletos centrais). Isso ocorre devido à natureza superparamagnética de pequenas partículas, conforme esperado [268]. Na temperatura ambiente, o padrão de sextetos e o dubleto central representam partículas com tempo de relaxamento superparamagnético longo e curto, respectivamente, em comparação com a escala de tempo da espectroscopia Mössbauer [269].

De acordo com a distribuição nanométrica das amostras analisadas à temperatura ambiente, alguns grãos de tamanho intermediário estão dando origem a uma componente com relaxação superparamagnética: o grão não é pequeno o suficiente para que a absorção ressonante tenha um campo hiperfino médio nulo devido à agitação da energia térmica, nem grande o suficiente para

sentir o campo saturado no valor máximo ($T \sim 0K$), onde a interação magnética é mais forte que a energia térmica e o momento magnético é bloqueado. Neste caso intermediário, a oscilação não é suficiente para resultar em campo médio nulo nem a interação magnética forte suficiente para resultar no momento magnético bloqueado.

Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer são mostrados na Tabela 5.4. Para identificar o estado de valência e o número de coordenação do Fe, foi utilizada a combinação dos parâmetros de campo hiperfino magnético (B_{hf}) juntamente com o desdobramento quadrupolar (QS), o deslocamento isomérico (IS) e a largura de linha (LW). Dyar *et al.* [195] mostram que o Fe^{3+} ocorre principalmente na coordenação 4 ou 6 com o oxigênio, enquanto o Fe^{2+} raramente apresenta coordenação 4 ou 5, sendo comum com 6 e, ocasionalmente, 8 coordenações com oxigênio. Os valores de deslocamento isomérico entre 0 e $0,5 \text{ mm.s}^{-1}$ e o desdobramento quadrupolar próximo de zero são atribuídos à ocupação de Fe^{3+} em coordenação 4 (tetraédrica) e 6 (octaédrica) na estrutura cristalina cúbica [195,270]. Assim, os parâmetros Mössbauer obtidos para todas as amostras confirmam o estado de oxidação trivalente do ferro (Fe^{3+}), atribuído às ocupações tetraédrica e octaédrica, em todos os locais ajustados.

Tabela 5.4 – Parâmetros hiperfinos de Mössbauer das amostras $(Co_{1-y}Ni_y)Fe_2O_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 . B_{hf} – campo hiperfino magnético (T); QS – desdobramento quadrupolar (mm.s^{-1}); IS – deslocamento isomérico (mm.s^{-1}), relativo ao Fe- α ; LW – largura de linha (mm.s^{-1}).

Amostra	Fe_S				Fe_B				Fe_A				Fe_{SPM}			
	B_{hf}	QS	IS	LW	B_{hf}	QS	IS	LW	B_{hf}	QS	IS	LW	B_{hf}	QS	IS	LW
Co_1Ni_0	51,2	0,00	0,38	0,39	48,3	0,00	0,29	0,51	44,1	-0,03	0,33	0,91	0,00	0,00	0,24	2,63
$Co_{0,75}Ni_{0,25}$	51,5	0,00	0,37	0,44	48,3	0,00	0,27	0,49	44,2	-0,02	0,30	0,94	0,00	0,00	0,24	1,10
$Co_{0,5}Ni_{0,5}$	51,5	0,00	0,40	0,48	48,4	0,04	0,39	0,50	44,3	0,03	0,32	0,78	0,00	0,00	0,25	1,84
$Co_{0,25}Ni_{0,75}$	51,1	0,00	0,36	0,46	48,9	0,00	0,28	0,44	44,9	-0,03	0,29	0,83	0,00	0,00	0,24	3,47
Co_0Ni_1	50,8	0,00	0,36	0,48	48,3	0,00	0,28	0,52	42,9	-0,07	0,30	1,40	0,00	0,00	0,27	1,00

O ferro em posições tetraédricas (A) e octaédricas (B) no espinélio foi encontrado em campos hiperfinos de aproximadamente 42,9 - 44,9 T e 48,3 - 48,9 T, respectivamente. Também foram empregadas outras duas contribuições não relacionadas às posições originais do espinélio. A presença de íons Fe^{3+} em regiões de contorno de grão ou na superfície (S) das nanopartículas dá origem a um sexteto em um intervalo aproximado de 50,8 - 51,5 T, enquanto uma pequena contribuição do ferro superparamagnético (SPM) cria um sinal no campo zero. Comportamento semelhante já foi relatado na literatura e pode ser relacionado às regiões de superfície nas nanopartículas ou a uma estrutura de morfologia núcleo-casca (*core-shell*) [97,262,269,271–273]. U. Klekotka *et al.* [271] concluíram que a composição do núcleo tem afinidade diferente pela oxidação da superfície e indiretamente à funcionalização da superfície. De acordo com da Costa *et al.* [274], efeitos comuns, como distribuições de tamanho de partículas pequenas e substituição parcial do ferro por outro cátion, tendem a causar alargamentos de linha e assimetria nas formas de linha e, em muitos casos, o espectro deve ser ajustado a uma distribuição de campos hiperfinos.

As possíveis ocupações de sítios obtidas a partir dos ajustes dos espectros Mössbauer, usando este modelo, e a distribuição estimada dos cátions são mostradas na Tabela 5.5, que exhibe a fração de ferro (Fe^{3+}) presente nos sítios tetraédrico (Fe_A) e octaédrico (Fe_B) do espinélio, bem como as contribuições das regiões de superfície/contornos de grão (Fe_S) e partículas superparamagnéticas (Fe_{SPM}). A razão de área I_B/I_A , relativa à distribuição local do cátion Fe^{3+} nos ambientes B e A, respectivamente, utilizada para estimar-se o grau de inversão da rede de espinélio (λ), também é exibida na Tabela 5.5. O parâmetro de inversão λ especifica a fração de sítios tetraédricos (A) ocupados por cátions Fe^{3+} , e seu valor numérico está entre 0 (normal) e 1 (inverso). A razão da área sob a curva para o subespectro B (I_B) e A (I_A) pode ser escrita pela equação [76,102]:

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{(2-\lambda)}{\lambda} * \frac{f_B}{f_A} \quad (9)$$

onde f_A e f_B representam os fatores f livres de recuo - *recoilless f-factors* (f_B/f_A) entre os ambientes tetraédrico (A) e octaédrico (B), respectivamente.

Neste trabalho, assumimos que a razão f_B/f_A para nanoferritas de Co-Ni à temperatura ambiente é $f_{Fe^{3+}B}/f_{Fe^{3+}A} = 1,09$ [102].

Tabela 5.5 – Ocupação de sítios para diferentes ambientes para o Fe^{3+} de acordo com os parâmetros Mössbauer. Fe_A – sítio tetraédrico, Fe_B – sítio octaédrico, Fe_S – ferro na superfície/contorno de grão, Fe_{SPM} – ferro em partículas superparamagnéticas, a razão área I_B/I_A , o grau de inversão λ calculado e a distribuição catiônica das amostras $(Co_{1-y}Ni_y)Fe_2O_4$, com $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 .

Amostra	Fe_S	Fe_B	Fe_A	Fe_{SPM}	I_B/I_A	λ	Distribuição catiônica
Co_1Ni_0	0,17	0,52	0,25	0,07	2,08	0,68	$(Co_{0,32}Fe_{0,68})[Co_{0,68}Fe_{1,32}]O_4$
$Co_{0,75}Ni_{0,25}$	0,22	0,45	0,27	0,06	1,67	0,78	$((Co,Ni)_{0,22}Fe_{0,78})[(Co,Ni)_{0,78}Fe_{1,22}]O_4$
$Co_{0,5}Ni_{0,5}$	0,27	0,43	0,21	0,10	2,04	0,70	$((Co,Ni)_{0,30}Fe_{0,70})[(Co,Ni)_{0,70}Fe_{1,30}]O_4$
$Co_{0,25}Ni_{0,75}$	0,34	0,39	0,18	0,08	2,16	0,67	$((Co,Ni)_{0,33}Fe_{0,67})[(Co,Ni)_{0,67}Fe_{1,33}]O_4$
Co_0Ni_1	0,30	0,36	0,30	0,04	1,20	0,95	$(Ni_{0,05}Fe_{0,95})[Ni_{0,95}Fe_{1,05}]O_4$

A presente análise de espectroscopia Mössbauer mostra uma tendência ao grau de inversão λ parcial com a adição de cobalto, confirmando a tendência do Ni^{2+} de ocupar os interstícios octaédricos, enquanto o íon Co^{2+} ocupa ambos os sítios A e B. A amostra rica em níquel (Co_0Ni_1) apresenta um parâmetro de inversão próximo a 1 (0,95) indicando um alto grau de inversão, próximo à configuração ideal de espinélio inverso. Por outro lado, a amostra de ferrita de cobalto (Co_1Ni_0) apresenta menor valor de λ (0,68), indicando um espinélio parcialmente inverso. As amostras de composições mistas apresentam valores de inversão entre 0,67 e 0,78. A Figura 5.14.a) compara a área relativa entre os sextetos octaédricos (I_B) e tetraédricos (I_A) dos espectros Mössbauer, de acordo com a composição das amostras. Observa-se uma tendência dos íons Fe^{3+} em ocupar sítios octaédricos com o aumento do teor de cobalto. Como esperado, os íons Ni^{2+} têm preferência acentuada pelas posições octaédricas, enquanto Co^{2+} e Fe^{3+} ocupam os sítios A e B [97,102,103,140,191,262]. A Figura 5.14.b) compara os valores de área superficial BET com a contribuição superparamagnética (I_{SPM}) nos espectros Mössbauer. A incongruência na razão

de área I_B/I_A para as amostras mistas $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$ pode estar associada a maior área superficial dessas amostras, o que pode aumentar os efeitos dos mecanismos de relaxamento da superfície, como refletido no aumento da área relativa do I_{SPM} .

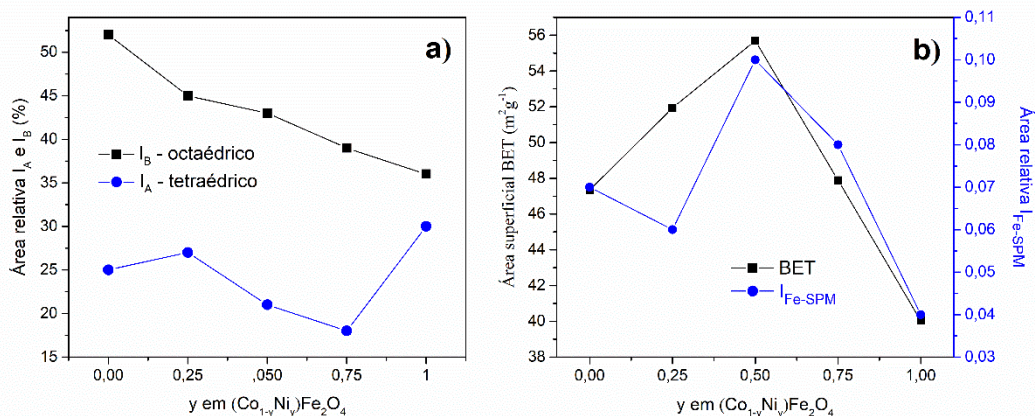
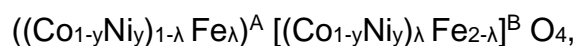


Figura 5.14 – a) Área relativa de Fe^{3+} nas posições octaédrica (I_B) e tetraédrica (I_A) obtidas dos espectros Mössbauer; b) Área relativa de Fe^{3+} em ambientes superparamagnéticos (I_{SPM}) e área específica de nanoferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Assim, a distribuição estimada de cátions por espectroscopia Mössbauer (Tabela 5.5) confirma que as amostras de ferrita ricas em níquel têm uma estrutura de espinélio inverso quase ideal, enquanto as amostras de ferrita de cobalto se configuram em uma estrutura parcialmente invertida de espinélio. A fórmula química geral desta família de materiais pode ser escrita na forma:



considerando dois tipos de sub-redes (modelo ferrimagnético de duas sub-redes de Néel [275,276]) com seus cátions magnéticos, onde os parênteses () representam os cátions que ocupam os locais tetraédricos A, enquanto os colchetes [] denotam os cátions que ocupam os sítios octaédricos B na estrutura do espinélio. Os estados ferrimagnéticos de Néel das ferritas NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 possuem os momentos magnéticos das sub-redes A e B orientados antiparalelos entre si, de forma que pequenas alterações em λ podem levar a modificações significativas na magnetização [277].

5.6. Comportamento magnético

Com o propósito de correlacionar e explicar os efeitos de inversão nas propriedades magnéticas das estruturas mistas obtidas, a caracterização magnética das nanopartículas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h foi conduzida medindo-se as curvas de histerese M-H, mostradas na Figura 5.15. Com a aplicação de um campo magnético na faixa entre -20 kOe e +20 kOe à temperatura ambiente, todas as amostras exibem *loops* de histerese em um comportamento ferrimagnético típico, sem atingir a saturação magnética completa. A Tabela 5.6 fornece os dados derivados das curvas de histerese: H_c – Coercividade (Oe), M_r - Remanência magnética (emu.g^{-1}), M_s - saturação magnética (emu.g^{-1}) e K - anisotropia magnetocristalina (J.m^{-3}), calculada usando a relação:

$$K = \frac{\mu_0 H_c M_s}{2} \quad (10)$$

onde μ_0 é a permeabilidade ao vácuo e assumindo-se uma estrutura cúbica da ferrita, para as partículas nanométricas em forma esférica com orientação multiaxial [82,190]. A saturação magnética (M_s) é interpretada aqui como a magnetização máxima medida, uma vez que nenhuma amostra apresentou saturação completa na faixa de campo aplicada.

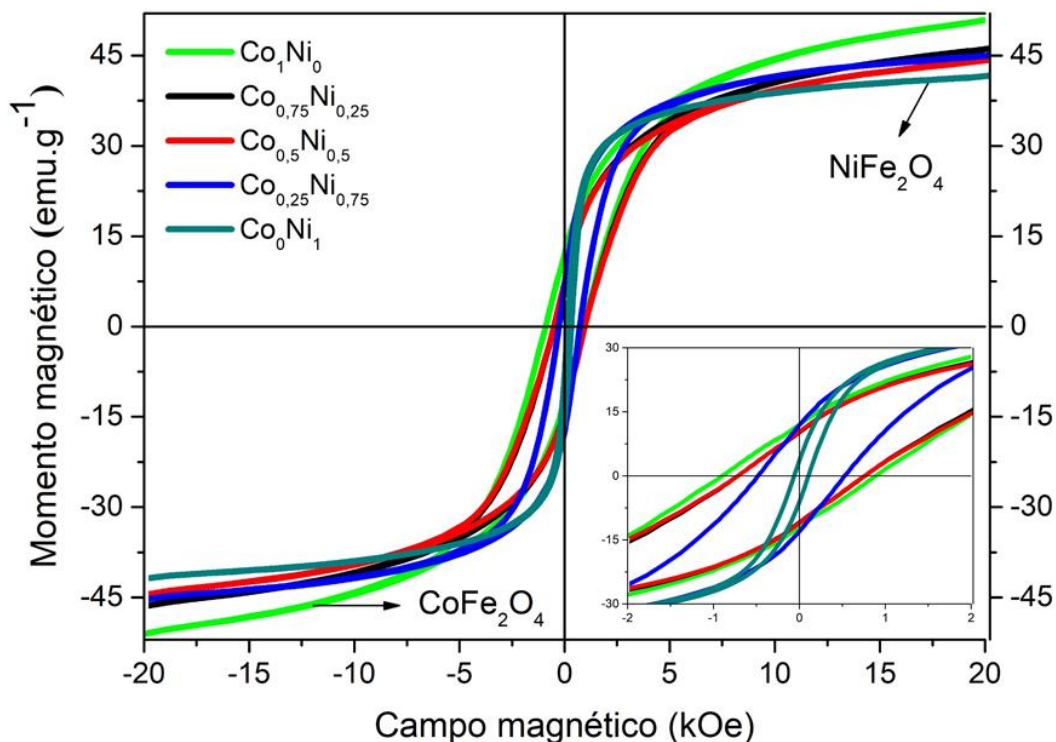


Figura 5.15 – Curvas de histerese das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ - $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 .

Tabela 5.6 – Parâmetros de histerese (H_c , M_r , M_s) e a anisotropia magnetocristalina (K) das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 .

Composição	H_c (Oe)	M_r (emu.g^{-1})	M_s (emu.g^{-1})	K (10^{-4}J.m^{-3})
Co_1Ni_0	894	11,93	51,13	30
$\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$	740	11,05	46,28	21
$\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$	739	9,64	44,42	20
$\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$	505	11,16	45,17	14
Co_0Ni_1	83	4,86	41,72	02

A energia coercitiva diminui com o aumento do teor de Ni^{2+} . A amostra de ferrita de níquel (Co_0Ni_1) apresenta um comportamento magnético macio singular, com baixo H_c (83 Oe) e baixa M_r (5 emu.g^{-1}). Foi observado um endurecimento magnético desproporcional após a substituição por Co^{2+} . A amostra $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$, com a substituição de um quarto do níquel pelo cobalto, mostra um aumento acentuado (mais de 6x) na coercividade (505 Oe),

acompanhado por mais que o dobro da remanência ($11,16 \text{ emu.g}^{-1}$). A ferrita de cobalto (Co_1Ni_0) apresenta o comportamento magnético mais duro, atingindo 894 Oe de coercividade. Essa variação não-linear na coercividade, mostrada na Figura 5.16, pode ser atribuída à grande diferença entre a anisotropia magnética dos cátions ($\text{Co}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+}$). Com a substituição por Co^{2+} , a anisotropia magnetocristalina (K) aumenta, o que aumenta a energia necessária para movimentar as paredes de domínios magnéticos [16,278]. Além disso, o aumento da coercividade também pode resultar da variação da anisotropia devido a desordem do *spin*, *spin canting* e maior potencial de barreira da superfície nas camadas superficiais devido a átomos deslocados de sua posição normal, resultando em uma rede cristalina distorcida [279,280].

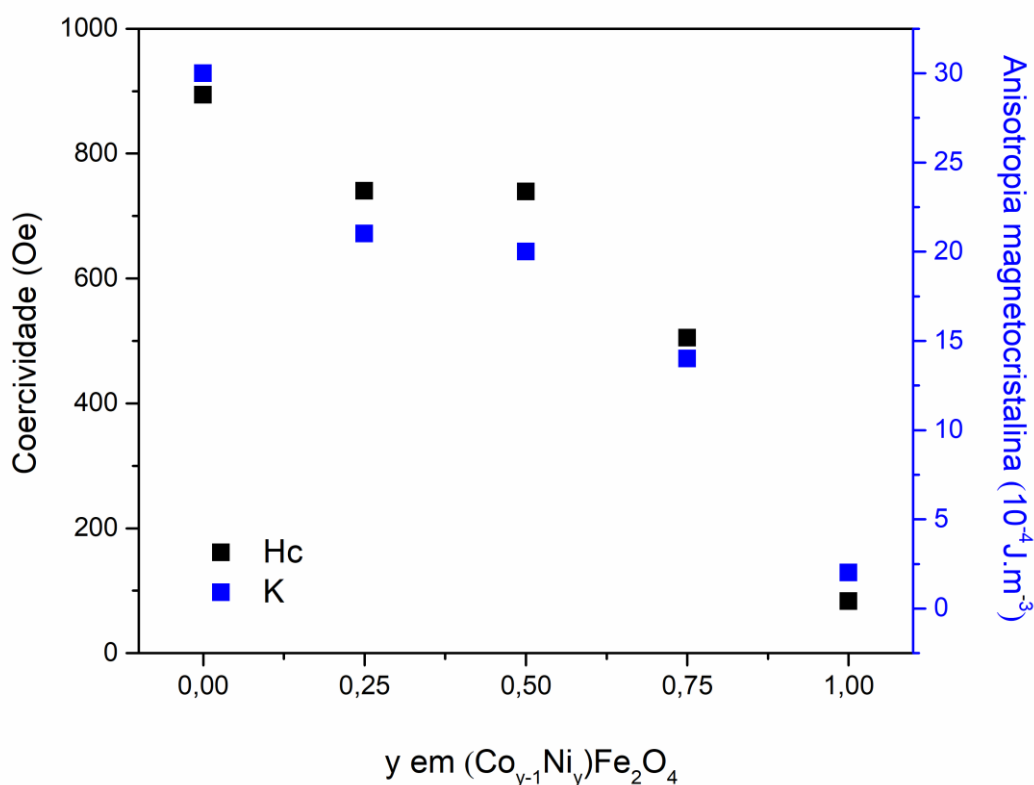


Figura 5.16 – Coercividade (H_c) e anisotropia magnetocristalina (K) das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 .

Além da baixa anisotropia, as amostras de ferrita de níquel (Co_0Ni_1) exibem saturação magnética quase completa (M_s), enquanto as amostras

contendo cobalto não atingiram valores de saturação no campo analisado. Essa não-saturação magnética das amostras de ferritas com o aumento do teor de cobalto pode ser explicada considerando os maiores momentos magnéticos de Co^{2+} ($3 \mu_B$) do que os íons Ni^{2+} ($2 \mu_B$) e a magnitude insuficiente do campo magnético aplicado [62,82].

O momento magnético resultante no sistema da ferrita espinélio é dominado pela distribuição catiônica, devido às interações de super-troca entre diferentes coordenações (A e B), que envolvem o acoplamento de spins pela rede cristalina [281,282]. A Figura 5.17 ilustra uma estrutura simplificada de ferrita espinélio, onde os momentos magnéticos dos cátions tetraédricos e octaédricos exibem alinhamentos antiparalelos. A amostra de ferrita de níquel ($\text{Co}_0\text{Ni}_1 \equiv \text{NiFe}_2\text{O}_4$), mais próxima de uma estrutura de espinélio inverso, apresenta um cancelamento mútuo de spin entre os cátions Fe^{3+} ($5 \mu_B$), igualmente distribuídos entre as sub-redes A e B. A preferência do cátion Ni^{2+} por posições octaédricas leva à redistribuição de Fe^{3+} para sítios tetraédricos, o que gera um cancelamento mútuo com os spins de Fe^{3+} octaédricos. A diminuição do grau de inversão, estimada pelas espectroscopias Mössbauer e Raman, se traduz em um maior alinhamento dos momentos magnéticos octaédricos de Fe^{3+} , com menor anulação dos spins desses átomos. Assim, a amostra de ferrita de cobalto ($\text{Co}_1\text{Ni}_0 \equiv \text{CoFe}_2\text{O}_4$), enquanto um espinélio parcialmente inverso, exibe um momento magnético líquido maior, o que leva ao aumento de magnetizações de saturação, como esquematizado na Figura 5.17.

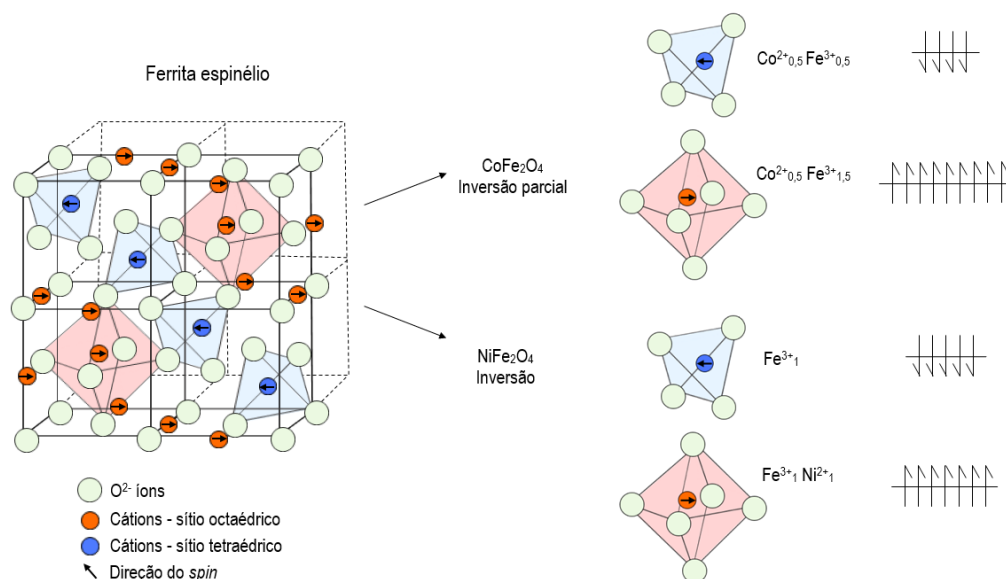


Figura 5.17 – Estrutura da ferrita espinélio (célula unitária simplificada): o momento magnético dos cátions tetraédricos e octaédricos se alinham de modo antiparalelo. Os momentos líquidos em cada subestrutura foram estimados usando parâmetros extraídos dos espectros de Mössbauer.

Além disso, as baixas magnetizações relativas podem ser relacionadas ao tamanho das pequenas partículas formadas devido à baixa temperatura de tratamento térmico (450 °C), que leva à formação de estados de superfície geometricamente desarranjados (*frustrated states*) com possível manifestação de superparamagnetismo [140,282,283], conforme indicado pelos resultados Mössbauer.

5.7. Comportamento óptico

A Figura 5.18 apresenta a aparência visual das amostras tratadas no patamar de 450 °C e 3 h. É observada uma variação na cor do pó em função da composição: as amostras ricas em cobalto apresentaram uma coloração mais acinzentada, enquanto as amostras ricas em níquel, um tom mais marrom. Esta variação na cor é perceptível entre todas as amostras para os diferentes tratamentos térmicos realizados.



Figura 5.18 – Fotografia dos pós de ferritas obtidos após tratamento térmico a 450 °C e 3 h em função da composição química.

Para estudar a influência do grau de inversão nas propriedades semicondutoras das amostras de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratadas a 450 °C por 3 h, foram realizadas investigações ópticas a partir dos espectros de refletância difusa (RD) obtidos por um espectrofotômetro UV-Vis. Os espectros de RD foram registrados na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 1700 nm e estão representados na Figura 5.19 de acordo com as composições químicas estudadas. Os valores obtidos demonstram uma tendência crescente da refletância com o aumento do teor de níquel nas amostras ou, em outras palavras, um aumento na absorção com o aumento do teor de cobalto, principalmente entre 600 nm e 1700 nm. A amostra de ferrita de níquel (Co_0Ni_1) apresenta uma refletância singularmente evidenciada nos comprimentos de onda acima de 600 nm, sendo observada uma curvatura típica em torno de 750 nm, que pode ser atribuída ao aumento da densidade de estados intermediários com o aumento do conteúdo de níquel [76,187]. Em conjunto, os perfis de RD sofrem um deslocamento para o azul com o aumento do teor de níquel. A análise visual (Figura 5.18) permite observar-se um tom de cor mais escuro para as amostras ricas em cobalto, o que pode prever macroscopicamente uma maior faixa de absorção de luz para estas composições. A refletância afeta diretamente a cor percebida das amostras na faixa visível [178]. Assim, é possível inferir, para todas as amostras, que em todos os espectros grande parte da faixa de luz UV-visível é absorvida, o que era esperado devido à cor dos pós obtidos de ferritas.

Os intervalos de banda – energia de *band gap* (E_g) – de todas as amostras foram estimados usando métodos estabelecidos para semicondutores tradicionais [243], conforme discutido anteriormente no texto, correspondente à transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Neste trabalho considerou-se as transições ópticas calculadas como sendo indiretas (utilizando $n = 2$ na Equação 5), tendo em conta o mecanismo de acoplamento com fônons da estrutura cristalina, na temperatura ambiente, e desconsiderando demais efeitos em função da natureza de transição [223,284].

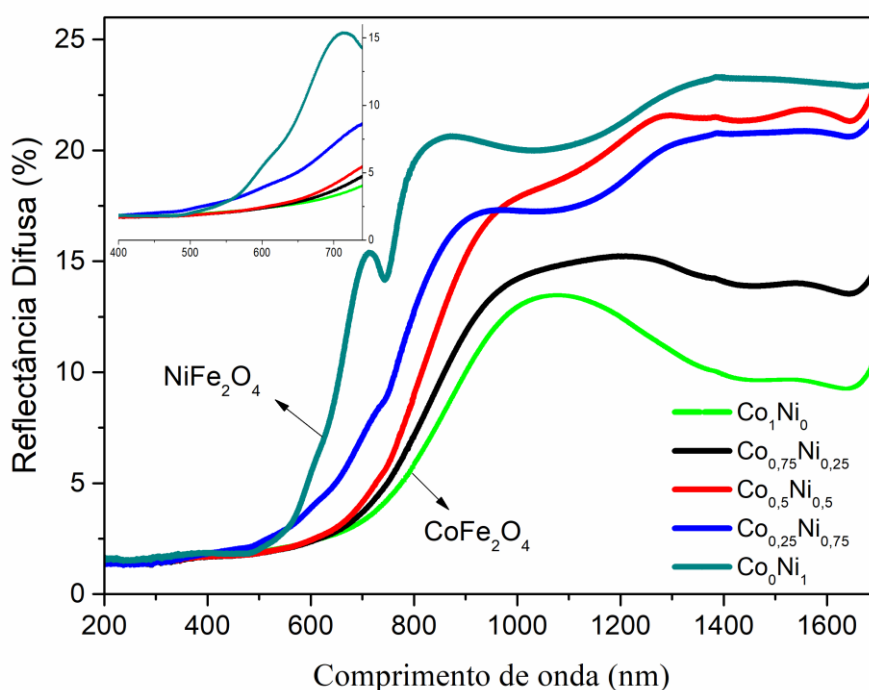


Figura 5.19 – Espectro da refletância difusa (%) das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1. Na inserção, a refletância difusa no comprimento da luz visível (400 nm - 740 nm).

Assim, os valores de *band gap* óptico (E_g) foram estimados a partir dos gráficos de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus a energia do fóton ($h\nu$), também chamados de gráfico de Tauc [3,83,143], onde α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação UV-Vis incidida. Os valores de absorção

são apresentados em função da refletância difusa medida, como valor $F(R)$ obtido pela aplicação do método Kubelka-Munk [285]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (11)$$

onde R é a fração refletida da radiação incidente. Como demonstrado na Figura 5.20, o cálculo do *band gap* envolve a extrapolação do ajuste linear da curva obtida pela plotagem de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $(h\nu)$. Nesses gráficos, as linhas tracejadas são extrapoladas para interceptar o eixo de energia do fóton $(h\nu)$, determinando a energia de *band gap* óptico (E_g) das amostras.

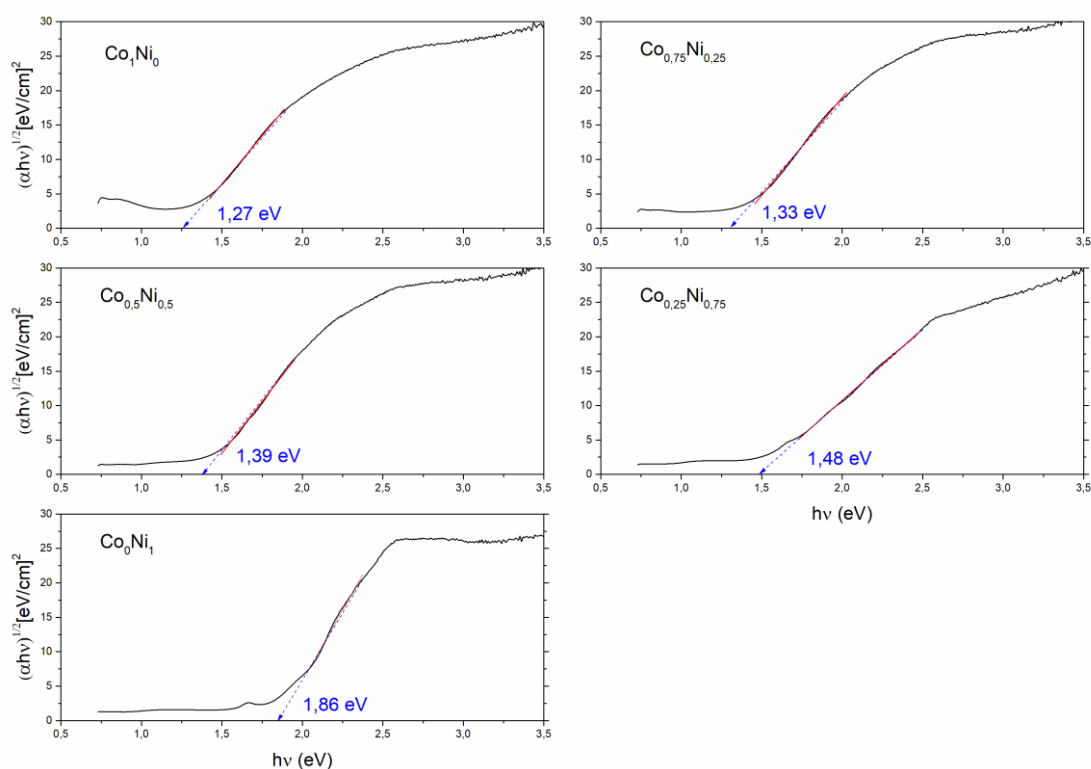


Figura 5.20 – Gráficos $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $(h\nu)$, para a estimação do *band gap* E_g das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 .

Os valores de *band gap* óptico estimados para as amostras $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram 1,27; 1,33; 1,39; 1,48 e 1,86 eV para $y = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$, respectivamente. É evidente a drástica diminuição de E_g com a adição de cobalto, como ilustrado na Figura 5.21, conforme previsto pelos espectros de RD

e pela aparência visual dos próprios pós. Este efeito pode ser atribuído à formação de diferentes estados intermediários permitidos na banda proibida, com conseqüente aumento na densidade desses estados de energia como resultado da substituição por Co^{2+} , além da presença de defeitos de interface e alta energia superficial das nanopartículas [76,83]. Em geral, os valores de *band gap* óptico estimados estão em concordância com valores já reportados na literatura para sistemas semelhantes [76,83,111,112,286].

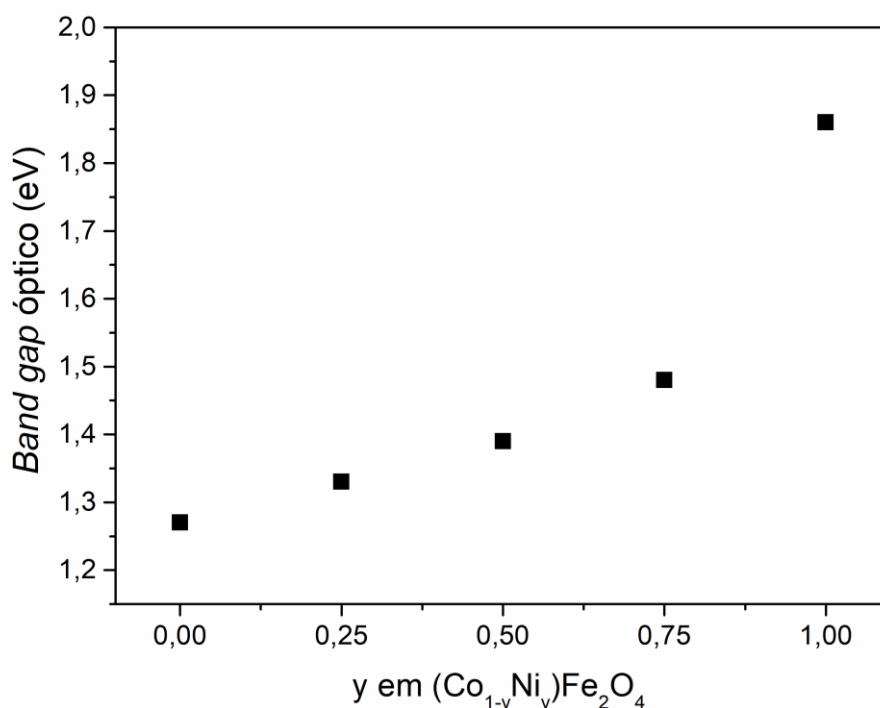


Figura 5.21 – Valores de *band gap* óptico (E_g) das amostras de ferritas mistas de $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $y = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1 .

Os valores de E_g também podem ser relacionados inversamente com os valores de parâmetro de rede [235,287], uma vez que maiores valores (Figura 5.6) refletem numa diminuição do *band gap* para as amostras ricas em cobalto. Nesse sentido, B. S. Holinsworth *et al.* [235] concluíram que a principal diferença no comportamento óptico/eletrônico entre CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 é a forte presença de estados $\text{Co-}d$ localizados no topo da banda de valência, enquanto na ferrita de níquel os estados $\text{Ni-}d$ estão mais hibridizados com o oxigênio

(provavelmente em orbitais híbridos sp^3d^2 para o Ni em ligações octaédricas). Uma menor célula unitária da ferrita de níquel comparada à ferrita de cobalto resulta em um menor comprimento de ligação Ni–O que promove covalência e, conseqüentemente, maiores interações de hibridização e super-troca [235,288]. Sobre o efeito de diferentes tamanhos iônicos (Co-Ni), a tendência do *band gap* pode ser atribuída ao fato de que o íon Ni^{2+} ($3d^8$) é menor que o íon Co^{2+} ($3d^7$), o que gera estados mais profundos de Ni^{2+} na banda de valência devido à interação eletrostática mais forte [235]. Assim, a maior dificuldade de se disponibilizar portadores de carga para as ferritas de níquel aumenta a diferença de energia E_g entre os níveis ocupados (valência) e desocupados (condução) nestas estruturas.

Em estudo similar, D. Fritsch e C. Ederer [277] investigaram a influência do grau de inversão λ na estrutura eletrônica em ambas ferritas $NiFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$, não observando diferenças significativas entre os diferentes arranjos de cátions com o mesmo λ . Porém, em ambas ferritas de níquel e cobalto, é observada a forte tendência de aumento do *band gap* com o aumento do grau de inversão [277]. Assim como em nossos experimentos, D. Fritsch e C. Ederer [277] também observaram uma forte preferência pela estrutura totalmente inversa na ferrita de níquel e uma tendência mais fraca à inversão de cátions na ferrita de cobalto. Dileep *et al.* [236] reportam os mecanismos teóricos de transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (segundo os princípios de densidade de estados - DOS), também para ferritas $NiFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ a partir de diferentes configurações de inversão e de teor de defeitos. Uma adaptação destes modelos para a ferritas de níquel inversa ($\lambda = 1$) e para a ferrita de cobalto parcialmente inversa ($\lambda = 0,5$) é esquematizada na Figura 5.22. Considerando a ferrita de níquel (Co_0Ni_1) inversa e ideal, o topo da banda de valência é formado pelos estados octaédricos *Ni-d* para os canais majoritário e minoritário, e a base da banda de condução é formada pelos estados octaédricos *Fe-d* no canal minoritário e pelos estados tetraédricos de *Fe-d* no canal majoritário. Para as ferritas de cobalto, em um modelo de inversão parcial (50%) do espinélio e sem defeitos, os estados tetraédrico e octaédrico *Fe-d* formam a base da banda de condução nos canais majoritário e minoritário, respectivamente. Já os estados octaédricos *Co-d*, que formam o topo da banda

de valência, sofrem divisão do campo cristalino assumindo uma estrutura de baixa rotação que empurra a banda de valência para cima no canal majoritário, resultando em um menor intervalo de banda [236]. Ainda, a inversão parcial em CoFe_2O_4 introduz estados Co-d tetraédricos no topo da banda de valência, o que contribui na redução do *band gap* [235].

Assim, como suposto, a substituição nas ferritas por cobalto fornece estados octaédricos Co-d com sub-níveis de energia permitidos dentro da banda proibida, diferentemente dos estados octaédricos Ni-d , facilitando a transmissão dos elétrons para a banda de condução por um intervalo de *band gap* menor.

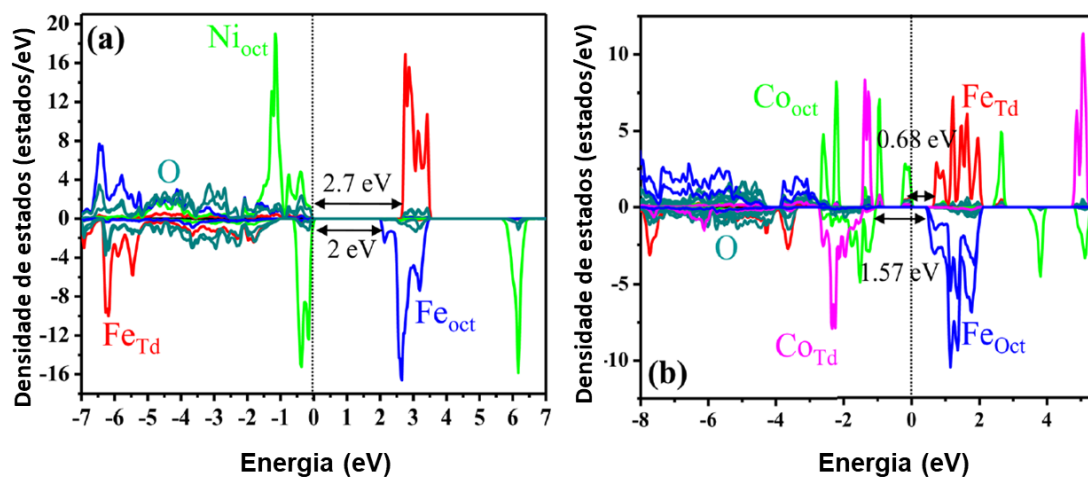


Figura 5.22 – Simulação teórica da densidade de estados (*DOS*) em modelamento ferrimagnético para (a) ferrita inversa de níquel – NiFe_2O_4 e (b) ferrita parcialmente inversa (50%) de cobalto – CoFe_2O_4 . Adaptado de K. Dileep *et al.* [236].

Apesar deste comportamento semicondutor óptico, tais nanoferritas espinélio Ni-Co apresentam alta resistividade elétrica, já que os principais mecanismos de condução nestes materiais são por *electron hopping* entre pares $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e por tunelamento de polarons [289,290]. O comportamento elétrico dessas nanoferritas depende do tamanho de partícula, da estrutura cristalina, da porosidade e da distribuição catiônica entre locais da rede [291]. A microestrutura

da amostra nanoparticulada por si impossibilita a condução elétrica devido à elevada resistência de superfície entre seus grãos.

Este trabalho apresentou métodos simples para a modificação da simetria geral em ferritas mistas através de mudanças na distribuição de cátions (Co-Ni). A síntese via sol-gel seguida de tratamento térmico de baixa energia provou ser um método eficaz na produção e no controle estequiométrico de ferritas nanoestruturadas homogêneas com alta área superficial. Nas ferritas mistas obtidas, a fácil manipulação no grau de inversão permite uma ampla gama de propriedades magnéticas e ópticas sendo, portanto, materiais de grande potencial para diferentes aplicações industriais avançadas.

6 CONCLUSÕES

A partir da realização do trabalho investigativo, é possível inferir as seguintes conclusões:

Foi possível obter ferritas mistas $(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$ por síntese via sol-gel. Este método de síntese mostrou-se consistente, efetivo e de fácil manuseio na produção de ferritas espinélio com variada concentração dos cátions cobalto e níquel, com cristalitos homogêneos e regularidade de tamanho, forma e distribuição de cátions na rede cristalina.

As análises cristalográficas nos diferentes tratamentos térmicos confirmaram a formação da fase espinélio para todas as amostras e indicaram a tendência à formação de segunda fase (hematita) com o aumento da temperatura de patamar, para todas as composições. Também foi observada a tendência ao aumento no tamanho de grão com o aumento da temperatura e do tempo de patamar. Os maiores valores de área superficial foram medidos nas amostras tratadas na menor temperatura de 450 °C, na faixa entre 46 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ – 56 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Visando aplicações funcionais, as amostras tratadas em 450 °C e 3 h foram analisadas em função da composição química, por apresentarem maior área superficial, menor tamanho de cristalito e ausência de fases secundárias.

As análises cristalográficas e morfológicas em função da composição química confirmaram o aumento do parâmetro de rede com o aumento no teor de cobalto, o que se justifica a partir dos diferentes raios iônicos das espécies. Tanto o tamanho médio de cristalito estimado via DRX quanto o tamanho de partícula medido via MET confirmaram a natureza nanométrica para todas as composições, na estreita faixa entre 11 nm e 16 nm.

As análises de Raman e Mössbauer confirmaram a estrutura cúbica de espinélio e estimaram a distribuição catiônica das amostras. A ocupação dos sítios octaédricos pelos cátions Fe^{3+} diminui com o aumento do teor de Ni^{2+} . A amostra de ferritas de níquel (Co_0Ni_1) exibiram estruturas de espinélio inversas, enquanto as ferritas de cobalto (Co_1Ni_0) uma tendência à inversão parcial. Com a substituição de Ni^{2+} por Co^{2+} , uma diminuição no grau de inversão se traduz

em um maior alinhamento dos momentos magnéticos octaédricos de Fe^{3+} , o que aumenta substancialmente a magnetização, mesmo em pequenas substituições.

A coercividade das ferritas mais ricas em cobalto aumentou proporcionalmente à energia da anisotropia magnetocristalina. A amostra Co_1Ni_0 exibe o comportamento magnético mais duro ($H_c = 894 \text{ Oe}$; $M_s = 51,13 \text{ emu.g}^{-1}$) e as amostras de ferrita de níquel Co_0Ni_1 são as mais macias ($H_c = 83 \text{ Oe}$; $M_s = 41,72 \text{ emu.g}^{-1}$).

Na caracterização óptica, foi possível estimar a natureza semicondutora para todas as composições de ferritas. Foi observada uma drástica redução na energia de *band gap* com a substituição por Co^{2+} , considerando que a inversão parcial nessas ferritas fornece estados octaédricos *Co-d* que formam o topo da banda de valência e introduzem sub-níveis de energia permitidos dentro da banda proibida.

Este trabalho apresentou métodos simples para modificar a simetria geral dessas ferritas, levando a uma maior compreensão dos mecanismos por trás dos comportamentos ferrimagnéticos e ópticos exibidos por esses materiais. Os resultados indicam que as amostras de nanoferritas de composições mistas, como $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ e $\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}$, apresentam diferentes combinações de propriedades, como menor E_g que a ferrita de níquel (Co_0Ni_1) associado a valores de H_c mais baixos que na ferrita de cobalto (Co_1Ni_0), que as tornam ainda mais promissoras para aplicações funcionais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, sugere-se os seguintes temas para trabalhos futuros:

- Sintetizar e caracterizar ferritas espinélio mistas com outros compostos de Ni e Co, a partir da introdução de novos elementos e pelo desenvolvimento de compósitos como revestimentos (*coatings*);
- A partir de diferentes técnicas, como manipulação do tratamento térmico, reproduzir este estudo para estruturas *bulk*, comparando as variações entre as propriedades magnéticas e ópticas, bem como o grau de inversão;
- Aplicar e avaliar o potencial de nanoferritas mistas de níquel-cobalto em processos fotocatalíticos, como nos processos de fotodegradação de poluentes orgânicos emergentes;

8 TRABALHO PUBLICADO EM PERIÓDICO

P.A.M. Vitor, J. Venturini, J.B.M. da Cunha, C.P. Bergmann, The influence of cation distribution on the magnetic properties of mixed $\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoferrites produced by the sol-gel method, J. Alloys Compd. (2021). doi:10.1016/j.jallcom.2020.156799. [292]

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. William D. Callister, *Materials Science and Engineering 7th Ed. : An Introduction*, 2007. doi:10.1007/BF01184995.
- [2] C. Himcinschi, I. Vrejoiu, G. Salvan, M. Fronk, A. Talkenberger, D.R.T. Zahn, D. Rafaja, J. Kortus, Optical and magneto-optical study of nickel and cobalt ferrite epitaxial thin films and submicron structures, *J. Appl. Phys.* (2013). doi:10.1063/1.4792749.
- [3] Y. Slimani, H. Güngüneş, M. Nawaz, A. Manikandan, H.S. El Sayed, M.A. Almessiere, H. Sözeri, S.E. Shirsath, I. Ercan, A. Baykal, Magneto-optical and microstructural properties of spinel cubic copper ferrites with Li-Al co-substitution, *Ceram. Int.* (2018). doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.028.
- [4] V. Marghussian, *Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics*, in: *Nano-Glass Ceram.*, 2015. doi:10.1016/b978-0-323-35386-1.00004-9.
- [5] S.A. Saafan, S.T. Assar, S.F. Mansour, Magnetic and electrical properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by the auto combustion method, *J. Alloys Compd.* (2012). doi:10.1016/j.jallcom.2012.07.050.
- [6] T.A. Taha, A.A. Azab, M.A. Sebak, Glycerol-assisted sol-gel synthesis, optical, and magnetic properties of NiFe_2O_4 nanoparticles, *J. Mol. Struct.* (2019). doi:10.1016/j.molstruc.2018.12.075.
- [7] J. Chomoucka, J. Drbohlavova, D. Huska, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek, Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering, *Pharmacol. Res.* (2010). doi:10.1016/j.phrs.2010.01.014.
- [8] N.T. Thanh, *Magnetic Nanoparticles From Fabrication to Clinical Applications*, CRC Press. (2012). doi:10.1002/ddr.
- [9] Z. Zi, Y. Sun, X. Zhu, Z. Yang, J. Dai, W. Song, Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 ferrite nanoparticles, *J. Magn. Mater.* (2009). doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.004.
- [10] S.C.N. Tang, I.M.C. Lo, Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications, *Water Res.* (2013). doi:10.1016/j.watres.2013.02.039.
- [11] R.D. Ambashta, M. Sillanpää, Water purification using magnetic assistance: A review, *J. Hazard. Mater.* (2010). doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.105.
- [12] S. Talukdar, D. Mandal, K. Mandal, Surface modification of Cobalt ferrite nanohollowspheres for inherent multiple photoluminescence and enhanced photocatalytic activities, *Chem. Phys. Lett.* (2017). doi:10.1016/j.cplett.2017.01.062.
- [13] I. Fatimah, E. Zunita Pratiwi, W. Prio Wicaksono, Synthesis of magnetic nanoparticles using *Parkia speciosa* Hassk pod extract and photocatalytic activity for Bromophenol blue degradation, *Egypt. J. Aquat. Res.* (2020). doi:10.1016/j.ejar.2020.01.001.
- [14] L. Wang, J. Li, Y. Wang, L. Zhao, Q. Jiang, Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites, *Chem. Eng. J.* (2012). doi:10.1016/j.cej.2011.10.088.
- [15] C. Martinez-Boubeta, K. Simeonidis, *Magnetic Nanoparticles for Water Purification*, in: *Nanoscale Mater. Water Purif.*, 2018. doi:10.1016/B978-0-12-813926-4.00026-4.
- [16] S. Torkian, A. Ghasemi, R. Shoja Razavi, Cation distribution and magnetic analysis of wideband microwave absorptive $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites, *Ceram. Int.* (2017). doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.124.
- [17] B.B.V.S. Vara Prasad, K. V. Ramesh, A. Srinivas, Structural and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4) synthesized in sol-gel and combustion routes, *Solid State Sci.* (2018). doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.10.008.
- [18] D. Carta, M.F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias, A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4

- 2 O 4 (M = Mn, Co, Ni), *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 8606–8615. doi:10.1021/jp901077c.
- [19] M. Mozaffari, J. Amighian, E. Darsheshdar, Magnetic and structural studies of nickel-substituted cobalt ferrite nanoparticles, synthesized by the sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* (2014). doi:10.1016/j.jmmm.2013.08.008.
- [20] P.P. Hankare, K.R. Sanadi, K.M. Garadkar, D.R. Patil, I.S. Mulla, Synthesis and characterization of nickel substituted cobalt ferrite nanoparticles by sol-gel auto-combustion method, *J. Alloys Compd.* (2013). doi:10.1016/j.jallcom.2012.11.181.
- [21] T. Dippong, O. Cadar, E.A. Levei, C. Leostean, L. Barbu Tudoran, Effect of annealing on the structure and magnetic properties of CoFe₂O₄:SiO₂ nanocomposites, *Ceram. Int.* (2017). doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.063.
- [22] J. Venturini, D.H. Piva, J.B.M. Cunha, C.P. Bergmann, Effect of the thermal treatment on the magnetic and structural properties of cobalt ferrite particles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 15183–15188. doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.120.
- [23] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 427–556. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.08.003.
- [24] G.Z. Voyiadjis, B. Deliktas, Modeling of strengthening and softening in inelastic nanocrystalline materials with reference to the triple junction and grain boundaries using strain gradient plasticity, in: *Acta Mech.*, 2010. doi:10.1007/s00707-010-0338-1.
- [25] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* (1989). doi:10.1016/0079-6425(89)90001-7.
- [26] S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* (2004). doi:10.1016/j.mser.2004.07.001.
- [27] K.J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D.G. Park, S. Decker, Y. Jiang, I. Lagadic, D. Zhang, Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry, *J. Phys. Chem.* (1996). doi:10.1021/jp960224x.
- [28] K.J. Klabunde, R.M. Richards, *Nanoscale Materials in Chemistry: Second Edition*, 2009. doi:10.1002/9780470523674.
- [29] W.D. Callister, *Wiley: Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8th Edition - William D. Callister, David G. Rethwisch, 2010.
- [30] M. Farré, J. Sanchís, D. Barceló, Analysis and assessment of the occurrence, the fate and the behavior of nanomaterials in the environment, *TrAC - Trends Anal. Chem.* (2011). doi:10.1016/j.trac.2010.11.014.
- [31] L.J. Johnston, N. Gonzalez-Rojano, K.J. Wilkinson, B. Xing, Key challenges for evaluation of the safety of engineered nanomaterials, *NanoImpact.* (2020). doi:10.1016/j.impact.2020.100219.
- [32] A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application, *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2007). doi:10.1002/anie.200602866.
- [33] E. Francisquini, J. Schoenmaker, J.A. Souza, Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações, *Química Supramol. e Nanotecnologia.* (2012) 269–289.
- [34] G.Y. Guo, Y.K. Wang, Y.Y. Chen, Ab initio studies of the electronic structure and magnetic properties of bulk and nano-particle CeCo₂, in: *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004. doi:10.1016/j.jmmm.2003.12.689.
- [35] M.I.A. Abdel Maksoud, A.M. Elgarahy, C. Farrell, A.H. Al-Muhtaseb, D.W. Rooney, A.I. Osman, Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents, *Coord. Chem. Rev.* (2020). doi:10.1016/j.ccr.2019.213096.
- [36] M. Bennet, L. Bertinetti, R.K. Neely, A. Schertel, A. Körnig, C. Flors, F.D. Müller, D. Schüler, S. Klumpp, D. Faivre, Biologically controlled synthesis and assembly of magnetite nanoparticles, *Faraday Discuss.* (2015). doi:10.1039/c4fd00240g.
- [37] S. Chikazumi, *Magnetism of Ferrimagnetic Oxides*, in: *Phys. Ferromagn.*, 2005.

doi:10.1007/978-3-642-25583-0.

- [38] M. Kumari, M. Widdrat, É. Tompa, R. Uebe, D. Schüler, M. Pósfai, D. Faivre, A.M. Hirt, Distinguishing magnetic particle size of iron oxide nanoparticles with first-order reversal curves, *J. Appl. Phys.* (2014). doi:10.1063/1.4896481.
- [39] J.D.A. Piper, DUNLOP, D. J. & ÖZDEMIR, Ö. 1997. *Rock Magnetism. Fundamentals and Frontiers*. Cambridge Studies in Magnetism Series. xxi + 573 pp. Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney: Cambridge University Press. Price £80.00, US \$125.00 (hard covers)., *Geol. Mag.* (1998). doi:10.1017/s0016756898218437.
- [40] A.R. Muxworthy, W. Williams, Critical single-domain/multidomain grain sizes in noninteracting and interacting elongated magnetite particles: Implications for magnetosomes, *J. Geophys. Res. Solid Earth.* (2006). doi:10.1029/2006JB004588.
- [41] M. Widdrat, M. Kumari, É. Tompa, M. Pósfai, A.M. Hirt, D. Faivre, Keeping nanoparticles fully functional: Long-term storage and alteration of magnetite, *Chempluschem.* (2014). doi:10.1002/cplu.201402032.
- [42] A.R. Muxworthy, W. Williams, Critical superparamagnetic/single-domain grain sizes in interacting magnetite particles: Implications for magnetosome crystals, *J. R. Soc. Interface.* (2009). doi:10.1098/rsif.2008.0462.
- [43] A. Ahniyaz, Y. Sakamoto, L. Bergström, Indecon s.a.s., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2007).
- [44] C.G.C.M. Netto, H.E. Toma, L.H. Andrade, Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes, *J. Mol. Catal. B Enzym.* (2013). doi:10.1016/j.molcatb.2012.08.010.
- [45] N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, Magnetic nanoparticles: Synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, *Chem. Soc. Rev.* (2009). doi:10.1039/b815548h.
- [46] S. Wang, R. Niu, Y. Yang, X. Zhou, S. Luo, C. Zhang, Y. Wang, Aptamer-functionalized chitosan magnetic nanoparticles as a novel adsorbent for selective extraction of ochratoxin A, *Int. J. Biol. Macromol.* (2020). doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.03.035.
- [47] M. Unni, J. Zhang, T.J. George, M.S. Segal, Z.H. Fan, C. Rinaldi, Engineering magnetic nanoparticles and their integration with microfluidics for cell isolation, *J. Colloid Interface Sci.* (2020). doi:10.1016/j.jcis.2019.12.092.
- [48] D. Zablotsky, S. Kralj, G. Kitenbergs, M.M. Maiorov, Relating magnetization, structure and rheology in ferrofluids with multi-core magnetic nanoparticles, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* (2020). doi:10.1016/j.jnnfm.2020.104248.
- [49] M.M. Rashad, D.A. Rayan, M. EL-Gendy, M.M. El Kholy, T.A. Taha, Structural and Magnetic Characteristics of Ferroxplana Co₂Y Nanoferrites Synthesized via Two Chemical Routes, *J. Supercond. Nov. Magn.* (2018). doi:10.1007/s10948-018-4674-z.
- [50] T. Prabhakaran, J. Hemalatha, Chemical control on the size and properties of nano NiFe₂O₄ synthesized by sol-gel autocombustion method, *Ceram. Int.* (2014). doi:10.1016/j.ceramint.2013.09.103.
- [51] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, S. Seraphin, A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using egg white, *Scr. Mater.* (2007). doi:10.1016/j.scriptamat.2006.09.033.
- [52] T.A.P. Rocha-Santos, Sensors and biosensors based on magnetic nanoparticles, *TrAC - Trends Anal. Chem.* (2014). doi:10.1016/j.trac.2014.06.016.
- [53] S.B. Somvanshi, S.A. Jadhav, M. V. Khedkar, P.B. Kharat, S.D. More, K.M. Jadhav, Structural, thermal, spectral, optical and surface analysis of rare earth metal ion (Gd³⁺) doped mixed Zn–Mg nano-spinel ferrites, *Ceram. Int.* (2020). doi:10.1016/j.ceramint.2020.02.091.
- [54] K. Pubby, S.S. Meena, S.M. Yusuf, S. Bindra Narang, Cobalt substituted nickel ferrites via Pechini's sol–gel citrate route: X-band electromagnetic characterization, *J. Magn. Magn.*

- Mater. (2018). doi:10.1016/j.jmmm.2018.07.038.
- [55] D.S. Mathew, R.S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chem. Eng. J.* (2007). doi:10.1016/j.cej.2006.11.001.
- [56] S.B. Somvanshi, M. V. Khedkar, P.B. Kharat, K.M. Jadhav, Influential diamagnetic magnesium (Mg²⁺) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite (ZnFe₂O₄): Thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis, *Ceram. Int.* (2020). doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.097.
- [57] R. Valenzuela, Novel applications of ferrites, *Phys. Res. Int.* (2012). doi:10.1155/2012/591839.
- [58] J.S. Ghodake, R.C. Kambale, T.J. Shinde, P.K. Maskar, S.S. Suryavanshi, Magnetic and microwave absorbing properties of Co²⁺ substituted nickel-zinc ferrites with the emphasis on initial permeability studies, *J. Magn. Magn. Mater.* (2016). doi:10.1016/j.jmmm.2015.11.009.
- [59] P. Chavan, L.R. Naik, P.B. Belavi, G. Chavan, C.K. Ramesha, R.K. Kotnala, Studies on Electrical and Magnetic Properties of Mg-Substituted Nickel Ferrites, *J. Electron. Mater.* (2017). doi:10.1007/s11664-016-4886-6.
- [60] S. Atiq, M. Majeed, A. Ahmad, S.K. Abbas, M. Saleem, S. Riaz, S. Naseem, Synthesis and investigation of structural, morphological, magnetic, dielectric and impedance spectroscopic characteristics of Ni-Zn ferrite nanoparticles, *Ceram. Int.* (2017). doi:10.1016/j.ceramint.2016.11.046.
- [61] V. Sechovský, Magnetism in Solids: General Introduction, in: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, 2001. doi:10.1016/b0-08-043152-6/00872-x.
- [62] U.B. Sontu, N.R. G, F.C. Chou, V.R.R. M, Temperature dependent and applied field strength dependent magnetic study of cobalt nickel ferrite nano particles: Synthesized by an environmentally benign method, *J. Magn. Magn. Mater.* (2018). doi:10.1016/j.jmmm.2018.01.003.
- [63] W.H. Bragg, XXX. The structure of the spinel group of crystals, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. (1915). doi:10.1080/14786440808635400.
- [64] S. Nishikawa, Structure of Some Crystals of Spinel Group, *Proc. Tokyo Math. Soc.* 2nd Ser. (1915).
- [65] R.J. Naumann, Introduction to the physics and chemistry of materials, 2008. doi:10.5860/choice.46-6224.
- [66] J.H. Park, Formation mechanism of spinel-type inclusions in high-alloyed stainless steel melts, in: *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, 2007. doi:10.1007/s11663-007-9066-x.
- [67] M.S. Shah, K. Ali, I. Ali, A. Mahmood, S.M. Ramay, M.T. Farid, Structural and magnetic properties of praseodymium substituted barium-based spinel ferrites, *Mater. Res. Bull.* (2018). doi:10.1016/j.materresbull.2017.09.063.
- [68] R. Singh Yadav, I. Kuřitka, J. Havlica, M. Hnatko, C. Alexander, J. Masilko, L. Kalina, M. Hajdúchová, J. Rusnak, V. Enev, Structural, magnetic, elastic, dielectric and electrical properties of hot-press sintered Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x = 0.0, 0.5) spinel ferrite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* (2018). doi:10.1016/j.jmmm.2017.09.033.
- [69] F. Nakagomi, Efeito da Distribuição de Cátions nas propriedades Estruturais de Nanopartículas quaternárias de Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ e Zn_xCo_{1-x}, (2013) 104.
- [70] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* (2004). doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
- [71] L.B. Kong, L. Liu, Z. Yang, S. Li, T. Zhang, C. Wang, Theory of ferrimagnetism and ferrimagnetic metal oxides, Elsevier Inc., 2018. doi:10.1016/b978-0-12-811180-2.00015-3.

- [72] D.H. Buß, Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Von U. Schwertmann und R. M. Cornell. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1991. XIV, 137 S., geb. DM 118.00. – ISBN 3-527-26991-6/0-89573-858-9, Angew. Chemie. (1992). doi:10.1002/ange.19921041155.
- [73] M.A.G. Soler, L.G. Paterno, Magnetic nanomaterials, in: Nanostructures, 2017. doi:10.1016/B978-0-323-49782-4.00006-1.
- [74] M.A. Almessiere, Y. Slimani, A.D. Korkmaz, N. Taskhandi, M. Sertkol, A. Baykal, S.E. Shirsath, Ercan, B. Ozçelik, Sonochemical synthesis of Eu³⁺ substituted CoFe₂O₄ nanoparticles and their structural, optical and magnetic properties, Ultrason. Sonochem. (2019). doi:10.1016/j.ultsonch.2019.104621.
- [75] M.A. Almessiere, Y. Slimani, H. Güngüneş, S. Ali, A. Manikandan, I. Ercan, A. Baykal, A. V. Trukhanov, Magnetic attributes of NiFe₂O₄ nanoparticles: Influence of dysprosium ions (Dy³⁺) substitution, Nanomaterials. (2019). doi:10.3390/nano9060820.
- [76] A.B. Nawale, N.S. Kanhe, S.A. Raut, S.V. Bhoraskar, A.K. Das, V.L. Mathe, Investigation of structural, optical and magnetic properties of thermal plasma synthesized Ni-Co spinel ferrite nanoparticles, Ceram. Int. 43 (2017) 6637–6647. doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.022.
- [77] V.K. Chakradhary, A. Ansari, M.J. Akhtar, Design, synthesis, and testing of high coercivity cobalt doped nickel ferrite nanoparticles for magnetic applications, J. Magn. Magn. Mater. (2019). doi:10.1016/j.jmmm.2018.09.021.
- [78] R. Jabbar, S.H. Sabeeh, A.M. Hameed, Structural, dielectric and magnetic properties of Mn²⁺ doped cobalt ferrite nanoparticles, J. Magn. Magn. Mater. (2020). doi:10.1016/j.jmmm.2019.165726.
- [79] B.B.V.S. Vara Prasad, K. V. Ramesh, A. Srinivas, Physical, structural, morphological, magnetic and electrical properties of Co_{0.5-x}Ni_xZn_{0.5}Fe₂O₄ nanocrystalline ferrites, Ceram. Int. (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2018.11.141.
- [80] S.F. Wang, Y.F. Hsu, K.M. Chou, J.T. Tsai, Effects of co-dopants on the magnetic properties of Ni-Zn ferrites, J. Magn. Magn. Mater. (2015). doi:10.1016/j.jmmm.2014.08.075.
- [81] Y. Gao, Z. Wang, J. Pei, H. Zhang, Structure and magnetic properties correlated with cation distribution of Ni_{0.5-x}Mo_xZn_{0.5}Fe₂O₄ ferrites prepared by sol-gel auto-combustion method, Ceram. Int. (2018). doi:10.1016/j.ceramint.2018.07.308.
- [82] U.B. Sontu, V. Yelasani, V.R.R. Musugu, Structural, electrical and magnetic characteristics of nickel substituted cobalt ferrite nano particles, synthesized by self combustion method, J. Magn. Magn. Mater. (2015). doi:10.1016/j.jmmm.2014.08.072.
- [83] C. Singh, A. Goyal, S. Singhal, Nickel-doped cobalt ferrite nanoparticles: Efficient catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds and photo-oxidative degradation of toxic dyes, Nanoscale. (2014). doi:10.1039/c4nr01730g.
- [84] A.A. Ati, Z. Othaman, A. Samavati, Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles, J. Mol. Struct. (2013). doi:10.1016/j.molstruc.2013.08.040.
- [85] J. Xiang, Y. Chu, X. Zhang, X. Shen, Magnetic and microwave absorption properties of electrospun Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanofibers, Appl. Surf. Sci. (2012). doi:10.1016/j.apsusc.2012.09.052.
- [86] Y. Gao, Y. Zhao, Q. Jiao, H. Li, Microemulsion-based synthesis of porous Co-Ni ferrite nanorods and their magnetic properties, J. Alloys Compd. (2013). doi:10.1016/j.jallcom.2012.12.057.
- [87] R.C. Kambale, P.A. Shaikh, S.S. Kamble, Y.D. Kolekar, Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite, J. Alloys Compd. (2009). doi:10.1016/j.jallcom.2008.11.101.
- [88] A.T. Nelson, J.T. White, D.A. Andersson, J.A. Aguiar, K.J. McClellan, D.D. Byler, M.P.

- Short, C.R. Stanek, Thermal expansion, heat capacity, and thermal conductivity of nickel ferrite (NiFe₂O₄), *J. Am. Ceram. Soc.* (2014). doi:10.1111/jace.12901.
- [89] F. Genc, B. Ünal, A. Baykal, H. Sözeri, Electrical Properties of Mn-Doped Ni_xZn_{0.9-x}Fe₂O₄ Particles, *J. Supercond. Nov. Magn.* (2015). doi:10.1007/s10948-014-2833-4.
- [90] K. Nejati, R. Zabihi, Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method, *Chem. Cent. J.* (2012). doi:10.1186/1752-153X-6-23.
- [91] V. Blaskov, V. Petkov, V. Rusanov, L.M. Martinez, B. Martinez, J.S. Muñoz, M. Mikhov, Magnetic properties of nanophase CoFe₂O₄ particles, *J. Magn. Magn. Mater.* (1996). doi:10.1016/S0304-8853(96)00277-6.
- [92] V. Pillai, D.O. Shah, Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions, *J. Magn. Magn. Mater.* (1996). doi:10.1016/S0304-8853(96)00280-6.
- [93] V.L. Calero-DdelC, C. Rinaldi, Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co_xFe_{3-x}O₄) nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* (2007). doi:10.1016/j.jmmm.2006.12.030.
- [94] A. Raghavender, Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles, *Sci. Technol. Arts Res. J.* (2014). doi:10.4314/star.v2i4.1.
- [95] Q. Song, Z.J. Zhang, Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* (2004). doi:10.1021/ja049931r.
- [96] M.K. Shobana, S. Sankar, Synthesis and characterization of Ni_{1-x}Co_xFe₂O₄ nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* (2009). doi:10.1016/j.jmmm.2009.05.018.
- [97] C.N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* (2001). doi:10.1103/PhysRevB.63.184108.
- [98] C.R. Vestal, Z.J. Zhang, Magnetic spinel ferrite nanoparticles from microemulsions, *Int. J. Nanotechnol.* (2004). doi:10.1504/ijnt.2004.003727.
- [99] L. Chen, Y. Shen, J. Bai, Large-scale synthesis of uniform spinel ferrite nanoparticles from hydrothermal decomposition of trinuclear heterometallic oxo-centered acetate clusters, *Mater. Lett.* (2009). doi:10.1016/j.matlet.2009.02.034.
- [100] M. Siva Ram Prasad, B.B.V.S.V. Prasad, B. Rajesh, K.H. Rao, K. V. Ramesh, Magnetic properties and DC electrical resistivity studies on cadmium substituted nickelzinc ferrite system, *J. Magn. Magn. Mater.* (2011). doi:10.1016/j.jmmm.2011.02.029.
- [101] B.B.V.S.V. Prasad, Cation distribution, structural and electric studies on cadmium substituted nickel-zinc ferrite, *Mod. Phys. Lett. B.* (2014). doi:10.1142/S0217984914501553.
- [102] H. Salazar-Tamayo, K.E. García, C.A. Barrero, New method to calculate Mössbauer recoilless f-factors in NiFe₂O₄. Magnetic, morphological and structural properties, *J. Magn. Magn. Mater.* (2019). doi:10.1016/j.jmmm.2018.09.066.
- [103] B. Nandan, M.C. Bhatnagar, S.C. Kashyap, Cation distribution in nanocrystalline cobalt substituted nickel ferrites: X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations, *J. Phys. Chem. Solids.* (2019). doi:10.1016/j.jpcs.2019.01.017.
- [104] Y.H. Hou, Y.J. Zhao, Z.W. Liu, H.Y. Yu, X.C. Zhong, W.Q. Qiu, D.C. Zeng, L.S. Wen, Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe₂O₄: A first-principles study, *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2010). doi:10.1088/0022-3727/43/44/445003.
- [105] M.I.A.A. Maksoud, A.M. Elgarahy, C. Farrell, A.H. Al-muhtaseb, D.W. Rooney, A.I. Osman, Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents, *Coord. Chem. Rev.* 403 (2020) 213096. doi:10.1016/j.ccr.2019.213096.
- [106] J. Venturini, Application of Ferrite Nanoparticles in Wastewater Treatment, in: 2019.

doi:10.1007/978-3-030-26810-7_9.

- [107] J. Hu, G. Chen, I.M.C. Lo, Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles, *Water Res.* (2005). doi:10.1016/j.watres.2005.05.051.
- [108] W. Yantasee, C.L. Warner, T. Sangvanich, R.S. Addleman, T.G. Carter, R.J. Wiacek, G.E. Fryxell, C. Timchalk, M.G. Warner, Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles, *Environ. Sci. Technol.* (2007). doi:10.1021/es0705238.
- [109] F.R. Mariosi, J. Venturini, A. da Cas Viegas, C.P. Bergmann, Lanthanum-doped spinel cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles for environmental applications, *Ceram. Int.* (2020). doi:10.1016/j.ceramint.2019.09.266.
- [110] A. Afkhami, R. Moosavi, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* (2010). doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.066.
- [111] K. Kombaiah, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, K. Kaviyarasu, Catalytic studies of NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by conventional and microwave combustion method, *Mater. Chem. Phys.* (2019). doi:10.1016/j.matchemphys.2018.09.012.
- [112] M. Dhiman, B. Chudasama, V. Kumar, K.B. Tikoo, S. Singhal, Augmenting the photocatalytic performance of cobalt ferrite via change in structural and optical properties with the introduction of different rare earth metal ions, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2018.11.033.
- [113] A. Henglein, Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles, *Chem. Rev.* (1989). doi:10.1021/cr00098a010.
- [114] R. Gusain, K. Gupta, P. Joshi, O.P. Khatri, Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2019). doi:10.1016/j.cis.2019.102009.
- [115] T.B. Wermuth, Síntese hidrotermal assistida por microondas do KNbO₃ e sua caracterização microestrutural e de propriedades ópticas, elétricas e fotocatalíticas. (Tese), 2019.
- [116] Y. Bagbi, A. Sarswat, D. Mohan, A. Pandey, P.R. Solanki, Lead and Chromium Adsorption from Water using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles, *Sci. Rep.* (2017). doi:10.1038/s41598-017-03380-x.
- [117] M. Barale, G. Lefèvre, F. Carrette, H. Catalette, M. Fédoroff, G. Cote, Effect of the adsorption of lithium and borate species on the zeta potential of particles of cobalt ferrite, nickel ferrite, and magnetite, *J. Colloid Interface Sci.* (2008). doi:10.1016/j.jcis.2008.09.007.
- [118] M. Kosmulski, The pH-dependent surface charging and the points of zero charge, *J. Colloid Interface Sci.* (2002). doi:10.1006/jcis.2002.8490.
- [119] R.C. Plaza, J. De Vicente, S. Gómez-Lopera, A. V. Delgado, Stability of dispersions of colloidal nickel ferrite spheres, *J. Colloid Interface Sci.* (2001). doi:10.1006/jcis.2001.7882.
- [120] X. Xin, Q. Wei, J. Yang, L. Yan, R. Feng, G. Chen, B. Du, H. Li, Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles, *Chem. Eng. J.* (2012). doi:10.1016/j.cej.2012.01.016.
- [121] O.F. Odio, L. Lartundo-Rojas, P. Santiago-Jacinto, R. Martínez, E. Reguera, Sorption of gold by naked and thiol-capped magnetite nanoparticles: An XPS approach, *J. Phys. Chem. C.* (2014). doi:10.1021/jp409653t.
- [122] B. Zhu, J. Zhao, H. Yu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, Naphthalimide-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core/shell nanoparticles for selective and sensitive adsorption and detection of Hg²⁺, *Chem. Eng. J.* (2013). doi:10.1016/j.cej.2012.12.068.
- [123] I. Oller, W. Gernjak, M.I. Maldonado, L.A. Pérez-Estrada, J.A. Sánchez-Pérez, S. Malato, Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant

- scale, *J. Hazard. Mater.* (2006). doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.075.
- [124] R. Gusain, N. Singhal, R. Singh, U. Kumar, O.P. Khatri, Ionic-Liquid-Functionalized Copper Oxide Nanorods for Photocatalytic Splitting of Water, *Chempluschem.* (2016). doi:10.1002/cplu.201600047.
- [125] J. Zhao, C. Chen, W. Ma, Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants Under Visible Light Irradiation, *Top. Catal.* (2005). doi:10.1007/s11244-005-3834-0.
- [126] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* (2008). doi:10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- [127] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review, *Sustain. Mater. Technol.* (2020). doi:10.1016/j.susmat.2019.e00140.
- [128] N. Chaibakhsh, Z. Moradi-Shoeili, Enzyme mimetic activities of spinel substituted nanoferrites (MFe₂O₄): A review of synthesis, mechanism and potential applications, *Mater. Sci. Eng. C.* (2019). doi:10.1016/j.msec.2019.02.086.
- [129] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown, M.A. Hashib, Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review, *J. Environ. Manage.* (2011). doi:10.1016/j.jenvman.2010.08.028.
- [130] A. Gupta, J.R. Saurav, S. Bhattacharya, Solar light based degradation of organic pollutants using ZnO nanobrushes for water filtration, *RSC Adv.* (2015). doi:10.1039/c5ra10456d.
- [131] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, *Sep. Purif. Technol.* (2012). doi:10.1016/j.seppur.2011.11.034.
- [132] R. Dom, R. Subasri, K. Radha, P.H. Borse, Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe₂O₄ (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation, *Solid State Commun.* (2011). doi:10.1016/j.ssc.2010.12.034.
- [133] K. Tezuka, M. Kogure, Y.J. Shan, Photocatalytic degradation of acetic acid on spinel ferrites MFe₂O₄ (M = Mg, Zn, and Cd), *Catal. Commun.* (2014). doi:10.1016/j.catcom.2014.01.016.
- [134] A. Goyal, S. Bansal, S. Singhal, Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe₂O₄ (M = Ni, Cu, Zn) nano ferrites, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2014). doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.050.
- [135] Y. Zhong, X. Liang, W. Tan, Y. Zhong, H. He, J. Zhu, P. Yuan, Z. Jiang, A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite, *J. Mol. Catal. A Chem.* (2013). doi:10.1016/j.molcata.2013.01.038.
- [136] C.G. Ramankutty, S. Sugunan, Surface properties and catalytic activity of ferrosinels of nickel, cobalt and copper, prepared by soft chemical methods, *Appl. Catal. A Gen.* (2001). doi:10.1016/S0926-860X(01)00610-X.
- [137] X. Liang, Z. He, Y. Zhong, W. Tan, H. He, P. Yuan, J. Zhu, J. Zhang, The effect of transition metal substitution on the catalytic activity of magnetite in heterogeneous Fenton reaction: In interfacial view, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2013). doi:10.1016/j.colsurfa.2012.12.038.
- [138] L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, R.R.V.A. Rios, W.N. Mussel, R.M. Lago, Fe₃-xMnxO₄ catalysts: Phase transformations and carbon monoxide oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* (2004). doi:10.1016/j.apcata.2003.09.033.
- [139] J. Venturini, R.Y.S. Zampiva, S. Arcaro, C.P. Bergmann, Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe₂O₄) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties, *Ceram. Int.* (2018).

doi:10.1016/j.ceramint.2018.04.026.

- [140] G. Chandra, R.C. Srivastava, V.R. Reddy, H.M. Agrawal, Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer parameters of cobalt ferrite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* (2017). doi:10.1016/j.jmmm.2016.10.082.
- [141] J. Venturini, T.B. Wermuth, M.C. Machado, S. Arcaro, A.K. Alves, A. da Cas Viegas, C.P. Bergmann, The influence of solvent composition in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄): A route to tuning its magnetic and mechanical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2019). doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.030.
- [142] E.Z. Hegazy, S.A. Kosa, I.H. Abd Elmaksod, J.T. Mojamami, Preparation, characterization and photocatalytic evaluation of aluminum doped metal ferrites, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.015.
- [143] M.A. Almessiere, A. Demir Korkmaz, Y. Slimani, M. Nawaz, S. Ali, A. Baykal, Magneto-optical properties of rare earth metals substituted Co-Zn spinel nanoferrites, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2018.10.260.
- [144] X. Zhou, Y. Zhou, L. Zhou, J. Wei, J. Wu, D. Yao, Effect of Gd and La doping on the structure, optical and magnetic properties of NiZnCo ferrites, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2018.12.102.
- [145] M.A. Almessiere, Y. Slimani, A.D. Korkmaz, S. Guner, M. Sertkol, S.E. Shirsath, A. Baykal, Structural, optical and magnetic properties of Tm³⁺ substituted cobalt spinel ferrites synthesized via sonochemical approach, *Ultrason. Sonochem.* (2019). doi:10.1016/j.ultsonch.2019.02.022.
- [146] M.A. Almessiere, Y. Slimani, S. Guner, M. Nawaz, A. Baykal, F. Aldakheel, A. Sadaqat, I. Ercan, Effect of Nb substitution on magneto-optical properties of Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles, *J. Mol. Struct.* (2019). doi:10.1016/j.molstruc.2019.05.075.
- [147] A. Sathiya Priya, D. Geetha, N. Kavitha, Effect of Al substitution on the structural, electric and impedance behavior of cobalt ferrite, *Vacuum.* (2019). doi:10.1016/j.vacuum.2018.12.004.
- [148] D.Q. Han, D.H. Yin, J. Ma, F. Wang, C.L. Li, Facile synthesis and characterization of spinel ferrite NiFe₂O₄ nanowire arrays with a high-aspect-ratio, *Ceram. Int.* (2018). doi:10.1016/j.ceramint.2018.09.099.
- [149] C.A. Palacio Gómez, C.A. Barrero Meneses, A. Matute, Structural parameters and cation distributions in solid state synthesized Ni-Zn ferrites, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* (2018). doi:10.1016/j.mseb.2018.12.003.
- [150] N. Adeela, U. Khan, S. Naz, K. Khan, R.U.R. Sagar, S. Aslam, D. Wu, Role of Ni concentration on structural and magnetic properties of inverse spinel Ferrite, *Mater. Res. Bull.* (2018). doi:10.1016/j.materresbull.2018.06.032.
- [151] L. Andjelković, M. Šuljagić, M. Lakić, D. Jeremić, P. Vulić, A.S. Nikolić, A study of the structural and morphological properties of Ni-ferrite, Zn-ferrite and Ni-Zn-ferrites functionalized with starch, *Ceram. Int.* (2018). doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.018.
- [152] A. V. Knyazev, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, K. V. Baidakov, S.S. Knyazeva, I. V. Ladenkov, Structural and magnetic properties of Ni-Zn and Ni-Zn-Co ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* (2017). doi:10.1016/j.jmmm.2017.03.074.
- [153] F. Huixia, C. Baiyi, Z. Deyi, Z. Jianqiang, T. Lin, Preparation and characterization of the cobalt ferrite nano-particles by reverse coprecipitation, *J. Magn. Magn. Mater.* (2014). doi:10.1016/j.jmmm.2013.12.033.
- [154] H. Javed, A. Rehman, S. Mussadiq, M. Shahid, M.A. Khan, I. Shakir, P.O. Agboola, M.F.A. Aboud, M.F. Warsi, Reduced graphene oxide-spinel ferrite nano-hybrids as magnetically separable and recyclable visible light driven photocatalyst, *Synth. Met.* (2019). doi:10.1016/j.synthmet.2019.05.013.
- [155] C.O. Augustin, L.K. Srinivasan, P. Kamaraj, A. Mani, Structural and electrical properties of cobalt ferrite, *J. Mater. Sci. Technol.* (1996).

- [156] S.D. Sartale, C.D. Lokhande, Electrochemical synthesis of nanocrystalline CoFe₂O₄ thin films and their characterization, *Ceram. Int.* (2002). doi:10.1016/S0272-8842(01)00119-5.
- [157] C.H. Yan, Z.G. Xu, F.X. Cheng, Z.M. Wang, L.D. Sun, C.S. Liao, J.T. Jia, Nanophased CoFe₂O₄ prepared by combustion method, *Solid State Commun.* (1999). doi:10.1016/S0038-1098(99)00119-2.
- [158] A.A. Rodríguez-Rodríguez, M.B. Moreno-Trejo, M.J. Meléndez-Zaragoza, V. Collins-Martínez, A. López-Ortiz, E. Martínez-Guerra, M. Sánchez-Domínguez, Spinel-type ferrite nanoparticles: Synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2019). doi:10.1016/j.ijhydene.2018.09.183.
- [159] M.A. Yousuf, M.M. Baig, M. Waseem, S. Haider, I. Shakir, S. Ud-Din Khan, M.F. Warsi, Low cost micro-emulsion route synthesis of Cr-substituted MnFe₂O₄ nanoparticles, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2019.07.259.
- [160] C. Wu, Y. Xu, S. Xu, J. Tu, C. Tian, Z. Lin, Enhanced adsorption of arsenate by spinel zinc ferrite nano particles: Effect of zinc content and site occupation, *J. Environ. Sci. (China).* (2019). doi:10.1016/j.jes.2018.09.010.
- [161] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials*, 2004. doi:10.1142/p305.
- [162] J. Venturini, A.M. Tonelli, T.B. Wermuth, R.Y.S. Zampiva, S. Arcaro, A. Da Cas Viegas, C.P. Bergmann, Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄): A pathway to switching the inversion degree of spinels, *J. Magn. Magn. Mater.* (2019). doi:10.1016/j.jmmm.2019.03.057.
- [163] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horizons.* (2016). doi:10.1039/c5mh00260e.
- [164] L. Li, L. Peng, Y. Li, X. Zhu, Structure and magnetic properties of Co-substituted NiZn ferrite thin films synthesized by the solgel process, *J. Magn. Magn. Mater.* (2012). doi:10.1016/j.jmmm.2011.07.039.
- [165] M. Yehia, S. Labib, S.M. Ismail, Structural and magnetic properties of nano-NiFe₂O₄ prepared using green nanotechnology, *Phys. B Condens. Matter.* (2014). doi:10.1016/j.physb.2014.04.032.
- [166] B.P. Jacob, A. Kumar, R.P. Pant, S. Singh, E.M. Mohammed, Influence of preparation method on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles, *Bull. Mater. Sci.* (2011). doi:10.1007/s12034-011-0326-7.
- [167] A. Gatelyte, D. Jasaitis, A. Beganskiene, A. Kareiva, Sol-gel synthesis and characterization of selected transition metal nano-ferrites, *Medziagotyra.* (2011). doi:10.5755/j01.ms.17.3.598.
- [168] G. Mundial, *Fundamentos do Processo Sol-Gel*, (1950) 23–32.
- [169] A. Mali, A. Ataie, Influence of the metal nitrates to citric acid molar ratio on the combustion process and phase constitution of barium hexaferrite particles prepared by sol-gel combustion method, in: *Ceram. Int.*, 2004. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.178.
- [170] Z. Yue, J. Zhou, L. Li, H. Zhang, Z. Gui, Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.* (2000). doi:10.1016/S0304-8853(99)00566-1.
- [171] A. Sutka, G. Mezinskis, Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials, *Front. Mater. Sci.* (2012). doi:10.1007/s11706-012-0167-3.
- [172] L. Junliang, Z. Wei, G. Cuijing, Z. Yanwei, Synthesis and magnetic properties of quasi-single domain M-type barium hexaferrite powders via sol-gel auto-combustion: Effects of pH and the ratio of citric acid to metal ions (CA/M), *J. Alloys Compd.* (2009). doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.081.
- [173] H. Waqas, A.H. Qureshi, Influence of pH on nanosized Mn-Zn ferrite synthesized by sol-gel auto combustion process, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2009). doi:10.1007/s10973-009-0289-8.

- [174] S.E. Shirsath, D. Wang, S.S. Jadhav, M.L. Mane, S. Li, Ferrites obtained by sol-gel method, in: *Handb. Sol-Gel Sci. Technol. Process. Charact. Appl.*, 2018. doi:10.1007/978-3-319-32101-1_125.
- [175] C.C. Hwang, J.S. Tsai, T.H. Huang, C.H. Peng, S.Y. Chen, Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder - Influence of oxygen balance value, *J. Solid State Chem.* (2005). doi:10.1016/j.jssc.2004.10.045.
- [176] M. Sajjia, M. Oubaha, M. Hasanuzzaman, A.G. Olabi, Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel process, *Ceram. Int.* (2014). doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.116.
- [177] Z. Karcioğlu Karakaş, R. Boncukcuoğlu, I.H. Karakaş, M. Ertuğrul, The effects of heat treatment on the synthesis of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using the microwave assisted combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.* (2015). doi:10.1016/j.jmmm.2014.08.045.
- [178] K. Kombaiah, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, M. Bououdina, Optical, magnetic and structural properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by conventional and microwave assisted combustion method: A comparative investigation, *Optik (Stuttg.)*. (2017). doi:10.1016/j.ijleo.2016.10.058.
- [179] J.J. Beltrán, C.A. Barrero, A. Punnoose, Understanding the role of iron in the magnetism of Fe doped ZnO nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2015). doi:10.1039/c5cp01408e.
- [180] W.M. Carvalho-Jr, L. Mendonça-Ferreira, F.N. Costa, F.F. Ferreira, D.N.F. Muche, R.A. Tofanello, R.H.R. Castro, F.L. Souza, Annealing control of hydrothermally grown hematite nanorods: Implication of structural changes and Cl concentration on weak ferromagnetism, *J. Alloys Compd.* (2019). doi:10.1016/j.jallcom.2019.05.335.
- [181] F.J. Morin, Magnetic susceptibility of Fe₂O₃ and Fe₂O₃ with added titanium [20], *Phys. Rev.* (1950). doi:10.1103/PhysRev.78.819.2.
- [182] R.S. De Biasi, P.D. Portella, Magnetic-resonance study of the transformation Fe₂O₃-Fe₂O₃, *Phys. Rev. B.* (1980). doi:10.1103/PhysRevB.22.304.
- [183] M. Ashby, H. Shercliff, D. Cebon, *Materials: engineering, science, processing and design*, 2010. doi:10.1016/s1369-7021(10)70042-0.
- [184] P. Lavanya Rathi, S. Deepa, Structural, magnetic, thermal and optical properties of Sn²⁺ cation doped magnetite nanoparticles, *Ceram. Int.* (2020). doi:10.1016/j.ceramint.2019.09.294.
- [185] V.C.S. Diniz, B.B. Dantas, A.R. Figueiredo, D.R. Cornejo, A.C.F.M. Costa, Avaliação microestrutural e magnética de Fe₃O₄ sintetizada pelo método de reação de combustão TT - Microstructural and magnetic evaluation of Fe₃O₄ synthesized by the combustion reaction method), *Cerâmica.* (2015). doi:10.1590/0366-69132015613591909.
- [186] Y.H. Chen, J.F. Zhang, Effect of crystal morphology on magnetic structure of nanomagnetites, *Solid State Commun.* (2017). doi:10.1016/j.ssc.2016.11.021.
- [187] Y. Slimani, M.A. Almessiere, M. Nawaz, A. Baykal, S. Akhtar, I. Ercan, I. Belenli, Effect of bimetallic (Ca, Mg) substitution on magneto-optical properties of NiFe₂O₄ nanoparticles, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2018.12.072.
- [188] M. Maria Lumina Sonia, S. Anand, S. Blessi, S. Pauline, A. Manikandan, Effect of surfactants (PVB/EDTA/CTAB) assisted sol-gel synthesis on structural, magnetic and dielectric properties of NiFe₂O₄ nanoparticles, *Ceram. Int.* (2018). doi:10.1016/j.ceramint.2018.08.317.
- [189] M.A. Almessiere, Y. Slimani, S. Güner, M. Nawaz, A. Baykal, F. Aldakheel, S. Akhtar, I. Ercan, Belenli, B. Özçelik, Magnetic and structural characterization of Nb³⁺-substituted CoFe₂O₄ nanoparticles, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2019.01.125.
- [190] T. Dippong, E.A. Levei, O. Cadar, I.G. Deac, L. Diamandescu, L. Barbu-Tudoran, Effect of nickel content on structural, morphological and magnetic properties of Ni_xCo_{1-x}

- xFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites, *J. Alloys Compd.* (2019). doi:10.1016/j.jallcom.2019.01.363.
- [191] M.R. De Freitas, G.L. De Gouveia, L.J.D. Costa, A.J.A. De Oliveira, R.H.G.A. Kiminami, Microwave assisted combustion synthesis and characterization of nanocrystalline nickel-doped cobalt ferrites, in: *Mater. Res.*, 2016. doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0077.
- [192] M. Getzlaff, Magnetic Anisotropy Effects, in: *Fundam. Magn.*, 2007. doi:10.1007/978-3-540-31152-2_7.
- [193] R. Yanes, O. Chubykalo-Fesenko, R.F.L. Evans, R.W. Chantrell, Temperature dependence of the effective anisotropies in magnetic nanoparticles with Néel surface anisotropy, *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2010). doi:10.1088/0022-3727/43/47/474009.
- [194] A.G. Roca, J.F. Marco, M. Del Puerto Morales, C.J. Serna, Effect of nature and particle size on properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* (2007). doi:10.1021/jp075133m.
- [195] M.D. Dyar, D.G. Agresti, M.W. Schaefer, C.A. Grant, E.C. Sklute, MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF EARTH AND PLANETARY MATERIALS, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* (2006). doi:10.1146/annurev.earth.34.031405.125049.
- [196] S. Mørup, Mössbauer effect in small particles, *Hyperfine Interact.* (1990). doi:10.1007/BF02399910.
- [197] D. Ortega, J.S. Garitaonandia, C. Barrera-Solano, M. Ramírez-del-Solar, E. Blanco, M. Domínguez, γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites for magneto-optical applications: Nanostructural and magnetic properties, *J. Non. Cryst. Solids.* (2006). doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.056.
- [198] S.J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend, Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel, *Hyperfine Interact.* (1998). doi:10.1023/a:1011076308501.
- [199] P.M.A. de Bakker, E. De Grave, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen, Mössbauer study of small-particle maghemite, *Hyperfine Interact.* (1990). doi:10.1007/BF02396078.
- [200] C.A. Gorski, M.M. Scherer, Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review, *Am. Mineral.* (2010). doi:10.2138/am.2010.3435.
- [201] J.M. Daniels, A. Rosencwaig, Mössbauer spectroscopy of stoichiometric and non-stoichiometric magnetite, *J. Phys. Chem. Solids.* (1969). doi:10.1016/0022-3697(69)90217-0.
- [202] R.E. Vandenberghe, C.A. Barrero, G.M. Da Costa, E. Van San, E. De Grave, Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: The present state of the art, in: *Hyperfine Interact.*, 2000. doi:10.1023/A:1012603603203.
- [203] R.E. Vandenberghe, E. De Grave, Mössbauer Effect Studies of Oxidic Spinel, in: *Mössbauer Spectrosc. Appl. to Inorg. Chem.*, 1989. doi:10.1007/978-1-4899-2289-2_3.
- [204] G.M. Da Costa, E. De Grave, P.M.A. De Bakker, R.E. Vandenberghe, Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mössbauer spectrum of magnetite, *Clays Clay Miner.* (1995). doi:10.1346/CCMN.1995.0430602.
- [205] E. De Grave, R.M. Persoons, R.E. Vandenberghe, P.M.A. De Bakker, Mössbauer study of the high-temperature phase of Co-substituted magnetites, Co_xFe_{3-x}O₄. I. x₀.04, *Phys. Rev. B.* (1993). doi:10.1103/PhysRevB.47.5881.
- [206] F.K. Lotgering, A.M.V. Diepen, Electron exchange between Fe²⁺ and Fe³⁺ ions on octahedral sites in spinels studied by means of paramagnetic Mössbauer spectra and susceptibility measurements, *J. Phys. Chem. Solids.* (1977). doi:10.1016/0022-3697(77)90221-9.
- [207] A.H. MORRISH, K. HANEDA, P.J. SCHURER, SURFACE MAGNETIC STRUCTURE OF SMALL γ -Fe₂O₃ PARTICLES, *Le J. Phys. Colloq.* (1976). doi:10.1051/jphyscol:1976663.

- [208] J. García, G. Subías, The Verwey transition - A new perspective, *J. Phys. Condens. Matter.* (2004). doi:10.1088/0953-8984/16/7/R01.
- [209] F. Walz, The Verwey transition - A topical review, *J. Phys. Condens. Matter.* (2002). doi:10.1088/0953-8984/14/12/203.
- [210] D.C. de S. Silva, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE Ag_2MoO_4 E ZnO E INVESTIGAÇÃO DA SINERGIA NAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E FOTOLUMINESCENTES, 12 (2017) 145.
- [211] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hangerman, Shriver & Atkins Química Inorgânica, in: Shriver Atkin's Inorg. Chem., 2010. doi:978-0-19-926463-6.
- [212] D.A. Neaman, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, Fourth Edition, 2012.
- [213] M. Abdullah, Khairurrijal, F. Iskandar, K. Okuyama, *Semiconductor Nanoparticle-Polymer Composites*, in: *Nanocrystalline Mater.*, 2006. doi:10.1016/B978-008044697-4/50022-3.
- [214] M.H. Saleh, Study of Structural , Optical and Electrical Properties of PbI_2 Thin Films Prepared by Flash – Evaporation Technique, (2017). doi:10.13140/RG.2.2.19902.38725.
- [215] N. Medvedev, B. Rethfeld, Transient dynamics of the electronic subsystem of semiconductors irradiated with an ultrashort vacuum ultraviolet laser pulse, *New J. Phys.* (2010). doi:10.1088/1367-2630/12/7/073037.
- [216] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, OXFORD Univ. Press. (2001). doi:10.1080/00107514.2011.595504.
- [217] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor handbook*, second edition, 2006.
- [218] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO_2 particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor?, *J. Phys. Chem.* (1995). doi:10.1021/j100045a026.
- [219] X.K. Zhao, J.H. Fendler, Size quantization in semiconductor particulate films, *J. Phys. Chem.* (1991). doi:10.1021/j100162a051.
- [220] P. Salvador, Analysis of the physical properties of TiO_2/Be electrodes in the photoassisted oxidation of water, *Sol. Energy Mater.* (1982). doi:10.1016/0165-1633(82)90024-7.
- [221] D.L. Wood, J. Tauc, Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Phys. Rev. B.* (1972). doi:10.1103/PhysRevB.5.3144.
- [222] S. Chakrabarty, A. Dutta, M. Pal, Effect of Mn and Ni codoping on ion dynamics of nanocrystalline cobalt ferrite: A structure property correlation study, *Electrochim. Acta.* (2015). doi:10.1016/j.electacta.2015.10.027.
- [223] V.S. Bushkova, Structure and optical properties of nickel-cobalt ferrite obtained by the sol-gel method with participation of auto-combustion, *J. Nano- Electron. Phys.* (2015).
- [224] H. El Ghandoor, H.M. Zidan, M.M.H. Khalil, M.I.M. Ismail, Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles, *Int. J. Electrochem. Sci.* (2012).
- [225] Muzammil, A. Taufiq, D. Yuliantika, Y.A. Hariyanto, Sunaryono, A. Hidayat, S. Bahtiar, N. Mufti, N. Hidayat, Effect of Template on Structural and Band Gap Behaviors of Magnetite Nanoparticles, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, 2018. doi:10.1088/1742-6596/1093/1/012020.
- [226] X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z. Lin Wang, S. Yang, Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanobelts and nanowires, *J. Phys. Chem. B.* (2005). doi:10.1021/jp0461448.
- [227] A.J. Deotale, R. V. Nandedkar, Correlation between Particle Size, Strain and Band Gap of Iron Oxide Nanoparticles, in: *Mater. Today Proc.*, 2016. doi:10.1016/j.matpr.2016.04.110.
- [228] A. Lassoued, M.S. Lassoued, B. Dkhil, S. Ammar, A. Gadri, Substituted effect of Al^{3+} on structural, optical, magnetic and photocatalytic activity of Ni ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* (2019). doi:10.1016/j.jmmm.2018.12.062.

- [229] Y. Slimani, M.A. Almessiere, M. Sertkol, S.E. Shirsath, A. Baykal, M. Nawaz, S. Akhtar, B. Ozcelik, I. Ercan, Structural, magnetic, optical properties and cation distribution of nanosized $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Tm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.10$) spinel ferrites synthesized by ultrasound irradiation, *Ultrason. Sonochem.* (2019). doi:10.1016/j.ultsonch.2019.05.001.
- [230] A.G. Abraham, A. Manikandan, E. Manikandan, S. Vadivel, S.K. Jaganathan, A. Baykal, P.S. Renganathan, Enhanced magneto-optical and photo-catalytic properties of transition metal cobalt (Co^{2+} ions) doped spinel MgFe_2O_4 ferrite nanocomposites, *J. Magn. Mater.* (2018). doi:10.1016/j.jmmm.2018.01.001.
- [231] V.S. Bushkova, I.P. Yaremiy, Magnetic, electric, mechanical, and optical properties of $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrites, *J. Magn. Mater.* (2018). doi:10.1016/j.jmmm.2018.04.025.
- [232] A. Ashok, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Structural, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel nano particles for transesterification of used cooking oil, *J. Alloys Compd.* (2019). doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.390.
- [233] M. Madhukara Naik, H.S. Bhojya Naik, G. Nagaraju, M. Vinuth, K. Vinu, R. Viswanath, Green synthesis of zinc doped cobalt ferrite nanoparticles: Structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies, *Nano-Structures and Nano-Objects.* (2019). doi:10.1016/j.nanos.2019.100322.
- [234] A.A. Al-Ghamdi, F.S. Al-Hazmi, L.S. Memesh, F.S. Shokr, L.M. Bronstein, Evolution of the structure, magnetic and optical properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrites prepared by soft mechanochemical method, *J. Alloys Compd.* (2017). doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.052.
- [235] B.S. Holinsworth, D. Mazumdar, H. Sims, Q.C. Sun, M.K. Yurtisigi, S.K. Sarker, A. Gupta, W.H. Butler, J.L. Musfeldt, Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites: CoFe_2O_4 vs NiFe_2O_4 , *Appl. Phys. Lett.* (2013). doi:10.1063/1.4818315.
- [236] K. Dileep, B. Loukya, N. Pachauri, A. Gupta, R. Datta, Probing optical band gaps at the nanoscale in NiFe_2O_4 and CoFe_2O_4 epitaxial films by high resolution electron energy loss spectroscopy, *J. Appl. Phys.* (2014). doi:10.1063/1.4895059.
- [237] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd edition, Prentice Hall. (2001). doi:citeulike-article-id:3998040.
- [238] P.W. Stephens, Rietveld refinement, *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.* (2012). doi:10.1007/978-94-007-5580-2-2.
- [239] S.M. Patange, S.E. Shirsath, B.G. Toksha, S.S. Jadhav, S.J. Shukla, K.M. Jadhav, Cation distribution by Rietveld, spectral and magnetic studies of chromium-substituted nickel ferrites, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* (2009). doi:10.1007/s00339-008-4897-0.
- [240] S. Dražić, N. Sladoje, J. Lindblad, Estimation of Feret's diameter from pixel coverage representation of a shape, *Pattern Recognit. Lett.* (2016). doi:10.1016/j.patrec.2016.04.021.
- [241] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* (1938). doi:10.1021/ja01269a023.
- [242] P.A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, 1997.
- [243] Kubelka, Munk, The Kubelka-Munk Theory of Reflectance, *Zeit. Für Tekn. Phys.* (1931).
- [244] P. Sukpanish, B. Lertpanyapornchai, T. Yokoi, C. Ngamcharussrivichai, Lanthanum-doped mesostructured strontium titanates synthesized via sol-gel combustion route using citric acid as complexing agent, *Mater. Chem. Phys.* (2016). doi:10.1016/j.matchemphys.2016.06.078.
- [245] C.S. Erhardt, L.E. Caldeira, J. Venturini, S.R. Bragança, C.P. Bergmann, Sucrose as a sol-gel synthesis additive for tuning spinel inversion and improving the magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles, *Ceram. Int.* (2020). doi:10.1016/j.ceramint.2020.02.044.
- [246] A. Ghasemi, M.R. Loghman-Estarki, S. Torkian, M. Tavoosi, The microstructure and magnetic behavior of spark plasma sintered iron/nickel zinc ferrite nanocomposite synthesized by the complex sol-gel method, *Compos. Part B Eng.* (2019).

doi:10.1016/j.compositesb.2019.107179.

- [247] P. Laokul, V. Amornkitbamrung, S. Seraphin, S. Maensiri, Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄ powders prepared by the Aloe vera extract solution, *Curr. Appl. Phys.* (2011). doi:10.1016/j.cap.2010.06.027.
- [248] M. Goodarz Naseri, E.B. Saion, H. Abbastabar Ahangar, A.H. Shaari, M. Hashim, Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method, *J. Nanomater.* (2010). doi:10.1155/2010/907686.
- [249] P. Intaphong, N. Radklaochotsatoin, W. Somraksa, S. Musigawon, N. Kongthong, R. Kaemkit, S. Samadoloh, T. Chanadee, Combustion synthesis of nickel ferrite powders: Effect of NaClO₄ content on their characteristics and magnetic properties, *Curr. Appl. Phys.* (2019). doi:10.1016/j.cap.2019.02.006.
- [250] T. Chanadee, Combustion synthesis of nickel-ferrite magnetic materials, *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* (2017). doi:10.3103/S1061386217010058.
- [251] Y. Sui, X. Huang, Z. Ma, W. Li, F. Qiao, K. Chen, K. Chen, The effect of thermal annealing on crystallization in a-Si:H/SiO₂ multilayers by using layer by layer plasma oxidation, in: *J. Phys. Condens. Matter*, 2003. doi:10.1088/0953-8984/15/34/309.
- [252] M. El-Saadawy, Diffusion coefficient of vacancies and jump length of electrons in Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrites, *J. Adv. Ceram.* (2012). doi:10.1007/s40145-012-0014-0.
- [253] K.N. Subramanyam, L.R. Khare, The effect of heat treatment on the lattice parameter of nickel ferrite, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* (1979). doi:10.1107/s0567740879003290.
- [254] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, J.L. Duan, Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route, *J. Magn. Magn. Mater.* (2009). doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.098.
- [255] M. Goodarz Naseri, E. Bin Saion, H.A. Ahangar, M. Hashim, A.H. Shaari, Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method, *J. Magn. Magn. Mater.* (2011). doi:10.1016/j.jmmm.2011.01.016.
- [256] S.S. Umare, R.S. Ningthoujam, S.J. Sharma, S. Shrivastava, S. Kurian, N.S. Gajbhiye, Mössbauer and magnetic studies on nanocrystalline NiFe₂O₄ particles prepared by ethylene glycol route, *Hyperfine Interact.* (2008). doi:10.1007/s10751-008-9796-4.
- [257] K. Maaz, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, A. Ceylan, Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles prepared by wet chemical route, *J. Magn. Magn. Mater.* (2007). doi:10.1016/j.jmmm.2006.06.003.
- [258] J. Venturini, Estudo da Estequiometria e das Propriedades Elétricas e Magnéticas de Ferritas de Cobalto Sintetizadas pelo Método Sol-gel Estudo da Estequiometria e das Propriedades Elétricas e Magnéticas de Ferritas de Cobalto Sintetizadas pelo Método Sol-gel (Tese), 2018.
- [259] J. De Vicente, J.D.G. Durán, A. V. Delgado, Electrokinetic and viscoelastic properties of magnetorheological suspensions of cobalt ferrite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2001). doi:10.1016/S0927-7757(01)00841-X.
- [260] S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj, Effect of digestion time on size and magnetic properties of spinel CoFe₂O₄ nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* (2009). doi:10.1021/jp8083875.
- [261] P.R. Graves, C. Johnston, J.J. Campaniello, Raman scattering in spinel structure ferrites, *Mater. Res. Bull.* (1988). doi:10.1016/0025-5408(88)90255-3.
- [262] J.A. Castrillón Arango, A.A. Cristóbal, C.P. Ramos, P.G. Bercoff, P.M. Botta, Mechanochemical synthesis and characterization of nanocrystalline Ni_{1-x}CoxFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1) ferrites, *J. Alloys Compd.* (2019). doi:10.1016/j.jallcom.2019.152044.
- [263] I. Haik Dunn, S.E. Jacobo, P.G. Bercoff, Structural and magnetic influence of yttrium-iron substitution in cobalt ferrite, *J. Alloys Compd.* (2017). doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.223.

- [264] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe_2O_4 nanoparticles, *Mater. Lett.* (2006). doi:10.1016/j.matlet.2006.03.055.
- [265] A. Kumar, M.A. Dar, P. Sharma, D. Varshney, Structural and Raman scattering study of Ni-doped CoFe_2O_4 , in: *AIP Conf. Proc.*, 2014. doi:10.1063/1.4872884.
- [266] D. Varshney, K. Verma, Substitutional effect on structural and dielectric properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (A = Mg, Zn) mixed spinel ferrites, *Mater. Chem. Phys.* (2013). doi:10.1016/j.matchemphys.2013.03.062.
- [267] R.G. Gupta, R.G. Mendiratta, Hyperfine field in $\text{Zn}_{2+0.3}\text{Mn}_{2+0.7}\text{Mn}_{3+y}\text{Fe}_{3+2-y}\text{O}_4$, *J. Appl. Phys.* (1977). doi:10.1063/1.324063.
- [268] R. Singh, G. Thirupathi, Manganese-Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles and Ferrofluids, in: *Magn. Spinels - Synth. Prop. Appl.*, 2017. doi:10.5772/66522.
- [269] A. Ahlawat, V.G. Sathe, V.R. Reddy, A. Gupta, Mossbauer, Raman and X-ray diffraction studies of superparamagnetic NiFe_2O_4 nanoparticles prepared by solgel auto-combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.* (2011). doi:10.1016/j.jmmm.2011.03.017.
- [270] C.S. Kim, S.W. Lee, S.I. Park, J.Y. Park, Y.J. Oh, Atomic migration in Ni-Co ferrite, *J. Appl. Phys.* (1996). doi:10.1063/1.362328.
- [271] U. Klekotka, B. Piotrowska, D. Satuła, B. Kalska-Szostko, Modified ferrite core-shell nanoparticles magneto-structural characterization, *Appl. Surf. Sci.* (2018). doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.212.
- [272] V. Šepelák, I. Bergmann, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, S.J. Campbell, K.D. Becker, Nanocrystalline nickel ferrite, NiFe_2O_4 : Mechanosynthesis, nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and magnetic behavior, *J. Phys. Chem. C.* (2007). doi:10.1021/jp067620s.
- [273] V. Šepelák, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F.J. Litterst, I. Bergmann, K.D. Becker, Nonequilibrium cation distribution, canted spin arrangement, and enhanced magnetization in nanosized MgFe_2O_4 prepared by a one-step mechanochemical route, *Chem. Mater.* (2006). doi:10.1021/cm0514894.
- [274] G.M. Da Costa, Mössbauer studies of magnetite and A1-substituted maghemites, *Hyperfine Interact.* (1998). doi:10.1023/A:1012691209853.
- [275] J.S. Galsin, Antiferromagnetism and Ferrimagnetism, in: *Solid State Phys.*, 2019. doi:10.1016/b978-0-12-817103-5.00020-7.
- [276] R.G. Bowers, S.L. Schofield, CURIE-WEISS-NEEL MODEL OF A FERRIMAGNET., *Can. J. Phys.* (1981). doi:10.1139/p81-114.
- [277] D. Fritsch, C. Ederer, Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : A density functional theory study, *Appl. Phys. Lett.* (2011). doi:10.1063/1.3631676.
- [278] S.E. Shirsath, S.S. Jadhav, B.G. Toksha, S.M. Patange, K.M. Jadhav, Influence of Ce4 ions on the structural and magnetic properties of NiFe_2O_4 , *J. Appl. Phys.* (2011). doi:10.1063/1.3603004.
- [279] F. Saffari, P. Kameli, M. Rahimi, H. Ahmadvand, H. Salamati, Effects of Co-substitution on the structural and magnetic properties of $\text{NiCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles, *Ceram. Int.* (2015). doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.038.
- [280] M. Sertkol, Y. Köseoğlu, A. Baykal, H. Kavas, M.S. Toprak, Synthesis and magnetic characterization of $\text{Zn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles via microwave-assisted combustion route, *J. Magn. Magn. Mater.* (2010). doi:10.1016/j.jmmm.2009.11.018.
- [281] K. Yosida, M. Tachiki, On the Origin of the Magnetic Anisotropy Energy of Ferrites, *Prog. Theor. Phys.* (1957). doi:10.1143/ptp.17.331.
- [282] L. Kumar, P. Kumar, M. Kar, Effect of non-magnetic substitution on the structural and magnetic properties of spinel cobalt ferrite ($\text{CoFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$) ceramics, *J. Mater. Sci. Mater.*

- Electron. (2013). doi:10.1007/s10854-013-1159-5.
- [283] E. Manova, T. Tsoncheva, C. Estournès, D. Paneva, K. Tenchev, I. Mitov, L. Petrov, Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition, *Appl. Catal. A Gen.* (2006). doi:10.1016/j.apcata.2005.11.005.
- [284] M. Srivastava, A.K. Ojha, S. Chaubey, A. Materny, Synthesis and optical characterization of nanocrystalline NiFe₂O₄ structures, *J. Alloys Compd.* (2009). doi:10.1016/j.jallcom.2009.03.027.
- [285] K. Kombaiah, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, M. Bououdina, R.J. Ramalingam, H.A. Al-Lohedan, Okra extract-assisted green synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles and their optical, magnetic, and antimicrobial properties, *Mater. Chem. Phys.* (2018). doi:10.1016/j.matchemphys.2017.10.077.
- [286] T. Tatarchuk, M. Bououdina, W. Macyk, O. Shyichuk, N. Paliychuk, I. Yaremiy, B. Al-Najar, M. Pacia, Structural, Optical, and Magnetic Properties of Zn-Doped CoFe₂O₄ Nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* (2017). doi:10.1186/s11671-017-1899-x.
- [287] R. Saleh, S.P. Prakoso, A. Fishli, The influence of Fe doping on the structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnO particles, *J. Magn. Magn. Mater.* (2012). doi:10.1016/j.jmmm.2011.07.059.
- [288] R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Hüfner, P. Blaha, P. Dufek, Electronic structure of 3d-transition-metal oxides: On-site Coulomb repulsion versus covalency, *J. Phys. Condens. Matter.* (1999). doi:10.1088/0953-8984/11/7/002.
- [289] R.K. Panda, R. Muduli, S.K. Kar, D. Behera, Dielectric relaxation and conduction mechanism of cobalt ferrite nanoparticles, *J. Alloys Compd.* (2014). doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.031.
- [290] N. Ponpandian, P. Balaya, A. Narayanasamy, Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe₂O₄ spinel, *J. Phys. Condens. Matter.* (2002). doi:10.1088/0953-8984/14/12/311.
- [291] A.U. Rahman, M.A. Rafiq, S. Karim, K. Maaz, M. Siddique, M.M. Hasan, Semiconductor to metallic transition and polaron conduction in nanostructured cobalt ferrite, *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2011). doi:10.1088/0022-3727/44/16/165404.
- [292] P.A.M. Vitor, J. Venturini, J.B.M. da Cunha, C.P. Bergmann, The influence of cation distribution on the magnetic properties of mixed Co_{1-y}Ni_yFe₂O₄ nanoferrites produced by the sol-gel method, *J. Alloys Compd.* (2021). doi:10.1016/j.jallcom.2020.156799.