

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais – PPGE3M**

**Síntese por sol-gel de nanopartículas de ferrita de  
cobalto dopada com lantânio e sua caracterização  
microestrutural, e de propriedades ópticas e  
magnéticas**

*Fabício Ravello Mariosi*

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

Março 2019

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e  
de Materiais - PPGE3M**

**Síntese por sol-gel de nanopartículas de ferrita de  
cobalto dopada com lantânio e sua caracterização  
microestrutural, e de propriedades ópticas e  
magnéticas**

*Fabrizio Ravanello Mariosi*

Bacharel em Engenharia de Materiais

Trabalho desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre

2019

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais e aprovada em sua forma final, pelos orientadores e pela banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Dr. Janio Venturini Jr

Banca Examinadora:

Profª Drª Vania Caldas De Sousa

Prof. Dr. Alexandre da Cas Viegas

Prof. Dr Tiago Wermuth

Prof. Dr. Afonso Reguly

Coordenador do PPGE3M

## AGRADECIMENTOS

À vó Ely e à vó Georgina por todo o carinho;

Aos meus pais e a minha família, por todo o amparo durante essa caminhada;

Ao professor Dr. Cárlos Perez Bergmann pelo aceite na orientação.

Ao Dr. Janio Venturini Jr, pela paciência, amizade e confiança no trabalho.

Ao Dr Tiago Wermuth, Dr. Janio Venturini Jr e à Dr<sup>a</sup>. Waleska Campos Guaglianoni pela amizade, pelo apoio técnico fundamental na realização do trabalho e pela acolhida no meu primeiro dia no LACER.

À professora Dr<sup>a</sup> Vania Caldas De Sousa pela amizade e participação na banca.

Ao professor Dr. Alexandre da Cas Viegas pela parceria, realização dos ensaios técnicos e pela participação na banca.

À professora Dr<sup>a</sup>. Annelise Kopp Alves pela acolhida no LACER e pelas orientações

Aos técnicos e alunos de iniciação científica que me auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa;

Aos colegas do LACER pela parceria e acolhimento;

Ao amigo e colega Leonaldo pela parceria de muito tempo;

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>6</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	6
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>7</b>
3.1 NANOTECNOLOGIA.....	7
3.2 DIMENSIONALIDADE.....	9
3.3 ELETROMAGNETISMO .....	11
3.4 FERRITA DE COBALTO.....	15
3.5 ANISOTROPIA MAGNÉTICA.....	17
3.6 DOPAGEM .....	21
3.7 SÍNTESE SOL-GEL .....	23
3.8 ADSORÇÃO.....	26
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
4.1 MATERIAIS .....	28
4.2 MÉTODOS .....	29
4.2.1 <i>Caracterização das Ferritas sintetizadas</i> .....	29
4.2.1.1 Comportamento térmico .....	29
4.2.1.2 Cristalinidade e Fases .....	30
4.2.1.2.1 Difração de raios-X.....	30
4.2.1.2.2 Espectroscopia Raman .....	30
4.2.1.3 Área superficial específica .....	31
4.2.1.4 Análise morfológica .....	31

4.2.2.1 Refletância difusa.....	31
4.2.3. Caracterização magnética.....	31
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>33</b>
5.1 OBTENÇÃO DA FERRITA DE COBALTO .....	33
5.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	34
5.2.1 <i>Cristalinidade das ferritas.</i> .....	34
5.2.2 <i>Espectroscopia Raman</i> .....	38
5.3 MORFOLOGIA DAS FERRITAS SINTETIZADAS .....	39
5.3.1 <i>Microscopia de transmissão (MET)</i> .....	39
5.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	41
5.4.1 <i>Refletância difusa</i> .....	41
5.5 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS .....	43
5.5.1 <i>Curvas de histerese magnética</i> .....	43
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>48</b>
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>50</b>
<b>8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Nanomateriais discretos com 1-10 nm em escala em ao menos uma dimensão, como por exemplo, nanopartículas ou nanofibras e nanotubos de carbono. Adaptado de [11].	7
Tabela 3.2. Valores de MCA (Ku) e a anisotropia de forma (assumindo uma forma esférica) (Kd) de alguns metais magnéticos. Adaptado de [20,22,23].	21
Tabela 5.1. Dados das curvas de histerese magnética das amostras $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Vista superior de uma planta de tratamento de água nos EUA.....	1
Figura 1.2 Número de agrotóxicos encontrados na água em diferentes regiões do Brasil. Adaptado de [72]. .....	2
Figura 1.3 Número percentual de artigos publicados sobre a aplicação de diferentes nanopartículas no tratamento de água e efluentes. Adaptado de [3]	2
Figura 1.4. Número de artigos indexados no <i>ScienceDirect</i> contendo o termo “Cobalt ferrite as adsorbent” em 06/Set/19.....	4
Figura 1.5 Aplicação de ímã para recolhimento do material.....	4
Figura 3.1. Exemplo de estruturas 0D, 1D e 2D. a) Estruturas 0D: imagem MET de nanopartícula de AuPd. b) Estrutura 1D: imagem MEV de nanofios de GaAs e imagem MET de um nanofio individual. c) Estrutura 2D: camadas atômicas de nitreto de boro e grafeno (BNC). d) Nanoobjeto 3D produzido a partir de um auto-arranjo de nanopartículas. Adaptado de [15]. .....	8
Figura 3.2. Esquema simplificado representando as densidades de estados em uma banda de um semicondutor em função do tamanho e da dimensão. Estruturas tipo a) 3D, b) 2D, c) 1D e d) 0D. As linhas representam as funções de onda. Adaptado de [16]. .....	9
Figura 3.3. Efeito do confinamento quântico sobre os níveis de energia em um semicondutor. A energia do band gap aumenta com a diminuição do tamanho do ponto quântico. Adaptado de [17].....	10
Figura 3.4 Espectro de absorção UV-vis de ZnO 0D (a) e 1D (b). Adaptado de [18]. .....	11
Figura 3.5. Direção das linhas de campo elétrico.....	11
Figura 3.6. Representação das linhas de campo magnético.....	12
Figura 3.7. Representação esquemática de uma onda eletromagnética, mostrando a variação espacial dos campos elétrico e magnético, onde E representa o vetor campo elétrico e B representa o vetor campo magnético. Adaptado de [23]. .....	12
Figura 3.8. Representação das curvas típicas de histerese magnética. A linha pontilhada representa a curva de materiais magnéticos duros, enquanto os	

materiais magnéticos moles são denotados pela linha azul e partículas superparamagnéticas, pela linha vermelha. Adaptado de [20].	13
Figura 3.9. Curva de histerese de um material ferromagnético, inicialmente em um estado não magnetizado (ponto a). O campo aplicado altera a microestrutura de domínios magnéticos, o que é mostrado pela magnetização de saturação (ponto b). Adaptado de [24].	14
Figura 3.10. (a) Esquema representativo do ordenamento magnético em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos; (b) domínios magnéticos na forma bulk e (c) em uma partícula single-domain, ou domínio único. As flechas representam os momentos magnéticos. Adaptado de [20].	16
Figura 3.11. Célula unitária de uma ferrita espinélio. Representação do alinhamento dos momentos magnéticos. Adaptado de [27,28].	17
Figura 3.12. Anisotropia cúbica de uma amostra de Fe monocristalino (T° ambiente). Adaptado de [19].	18
Figura 3.13. Anisotropia cúbica do Ni monocristalino (T° ambiente). Adaptado de [19].	19
Figura 3.14. Magnetização de um monocristal de cobalto (T° ambiente). Adaptado de [16].	20
Figura 3.15. Capacidade de adsorção para cada tipo de dopante utilizado. Adaptado de [43].	27
Figura 3.16. Adsorção do corante Vermelho Congo com nanopartículas de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , com posterior separação magnética do adsorvente. Adaptado de [5].	27
Figura 4.1. Fluxograma da parte experimental posta em prática neste trabalho.	28
Figura 4.2. Xerogel obtido após a secagem do gel a 110°C por 24 h.	29
Figura 5.1. Análise termogravimétrica (ATG, linha escura) e calorimetria diferencial por varredura (DSC, linha azul) do xerogel da amostra CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	33
Figura 5.2. Difractogramas das amostras de ferrita de cobalto tratadas termicamente a 300 °C.	35
Figura 5.3. Resultados do tamanho de cristalito das amostras pela aplicação da equação de <i>Scherrer</i> sobre os difratogramas de raios-X.	36
Figura 5.4. Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-X das amostras produzidas CoLaxFe <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> .	37

Figura 5.5. Espectros Raman das amostras $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ preparadas via síntese sol-gel. ....	39
Figura 5.6. Imagens MET das amostras $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . a) $x = 0$ ; b) $x = 0,025$ ; c) $x = 0,05$ ; d) $x = 0,1$ . ....	40
Figura 5.7. Área superficial obtida através da aplicação do método BET nas isotermas de adsorção de $\text{N}_2$ das nanopartículas $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . As linhas são apenas auxílios visuais. ....	41
Figura 5.8. Refletância difusa das amostras $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . ....	42
Figura 5.9. Variação do band gap óptico obtido pela aplicação do método Kubelka-Munk nos espectros de refletância difusa das nanopartículas de $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ produzidas. As linhas são apenas auxílios visuais. ....	43
Figura 5.10. Curva de histerese magnética das amostras $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . ....	44
Figura 5.11. $M^*$ em função do tamanho de cristalito das amostras de $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . A linha vermelha tracejada é o resultado de um ajuste linear. ....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATG – Análise termogravimétrica

BET – Brunauer-Emmett-Teller

DRX – difração de Raios X

emu – unidade eletromagnética

eV – elétron volt

$H_C$  – coercividade

$K$  - fator de forma

$m$  - massa total

$M^*$  – magnetização no campo máximo

MCA – Anisotropia magnetocristalina

MET- Microscopia de transmissão

mmol – milimol

$M_r$  – magnetização remanente

$r$  - raio das partículas

$\beta$  - alargamento da reflexão na metade da intensidade máxima

$\delta$  – posição dos cátions

$\lambda$  - comprimento de onda

$\theta$  - ângulo de Bragg

$\rho$  - densidade

$\tau$  - tamanho médio dos domínios cristalinos

$\alpha$  - cosseno do ângulo

$\Psi$  - função de onda

## RESUMO

O presente trabalho foi realizado visando sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto dopadas com lantânio ( $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ) através do método sol-gel, utilizando uma temperatura de tratamento térmico de  $300^\circ\text{C}$ . Nitrato de ferro e nitrato de cobalto foram empregados como fontes de cátions e ácido cítrico como complexante. Os materiais obtidos tiveram sua microestrutura e propriedades ópticas e magnéticas caracterizadas no intuito de observar a influência do teor de dopante nos produtos obtidos. Estudos de difratometria de raios X exibiram reflexões características de nanopartículas com estrutura cúbica de espinélio, sem formação de segunda fase. As ferritas apresentaram área superficial específica de aproximadamente  $100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . A média do tamanho de cristalito, confirmada por imagens de MET, indica que houve variação de 5 a 12 nm nas amostras. Nesse sentido, foi observada uma diminuição do tamanho de cristalito com o aumento do teor de lantânio, o que não era esperado. Espectros Raman indicaram um alto grau de inversão nos espinélios  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  e  $\text{CoLa}_{0,1}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ . A refletância difusa mostrou 90% de absorção na região do UV-visível. Foi observada uma diminuição no *band gap* das amostras dopadas, de 1,35 para 1,1 eV. Quanto às propriedades magnéticas, um significativo decréscimo de coercividade de 740 para 158 Oersted foi encontrado com o aumento do teor de lantânio ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para  $\text{CoLa}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ ). A máxima magnetização ( $M^*$ ) obtida (definida para um campo aplicado de 20 kOe) decresceu de 44,6 para  $29,0\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . Estes resultados mostram que as nanopartículas produzidas apresentaram características ideais para aplicação, por exemplo, como adsorventes magnéticos na separação de contaminantes de água.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto, síntese sol-gel, nanopartículas magnéticas.

## ABSTRACT

The present work was carried out in order to synthesize lanthanum-doped cobalt ferrite nanoparticles ( $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ) through the sol-gel method, using a heat treatment of  $300^\circ\text{C}$ . Iron and cobalt nitrates were used as a source of cations and citric acid as a complexant. The obtained materials had their microstructure and magnetic properties characterized in order to observe the influence of the doping content on the obtained products. XRD patterns confirm the presence of cubic spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles without second phases. Surface area increased from 74.3 to  $109.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  with the addition of  $\text{La}^{3+}$ . The average crystallite size obtained via TEM images ranges between 5 nm and 12 nm. A decrease in crystallite size was observed with increasing lanthanum content, which was not expected. Raman spectra indicate a tendency towards inversion of the spinel induced by the addition of the lanthanide. Diffuse reflectance showed 90% of absorption in the UV-Vis region. The optical *band gap* of the samples doped with La showed a progressive decrease from 1.35 to 1.1 eV, which was not expected. A significant decrease in coercivity from 740 to 158 Oe was observed with increase in  $\text{La}^{3+}$  ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  to  $\text{CoLa}_{0.025}\text{Fe}_{1.975}\text{O}_4$ ). Total magnetization ( $M^*$  defined for maximum available field of 20 kOe) decayed from 44.6 to  $29.0 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . These results show that the produced nanoparticles are ideally suited as magnetic adsorbents in separation of pollutants from wastewater.

Keywords: Cobalt ferrite; sol-gel synthesis; magnetic nanoparticles.

# 1 INTRODUÇÃO

Um grande problema atual relacionado à poluição ambiental é a contaminação de corpos d'água. Menos de 1% da água total disponível é adequada para consumo devido à presença de vários contaminantes diferentes [1]. Alguns obstáculos, como eficiência na remoção e reutilização, bem como custos elevados, ainda precisam ser superados [1]. Mesmo os métodos convencionais de purificação, como a utilização de carvão ativado, decantação, ou mesmo filtração, ainda não podem garantir a total remoção de certos tipos de contaminantes orgânicos, exemplificado pela Figura 1.1 que apresenta uma usina de tratamento de água nos EUA. A floração de algas é um problema recorrente em sistemas de tratamentos de água. A aplicação de nanopartículas magnéticas atuaria como um refinamento do tratamento convencional. Existem diferentes tipos de substâncias contaminantes que podem compor um manancial [2], ao passo que a aplicação de mecanismos de remoção se torna, de um modo geral, extremamente complexa [2]. Nesse sentido, a Figura 1.2 apresenta o número de agrotóxicos encontrados na água em diferentes regiões do Brasil.



Figura 1.1 Vista superior de uma planta de tratamento de água nos EUA

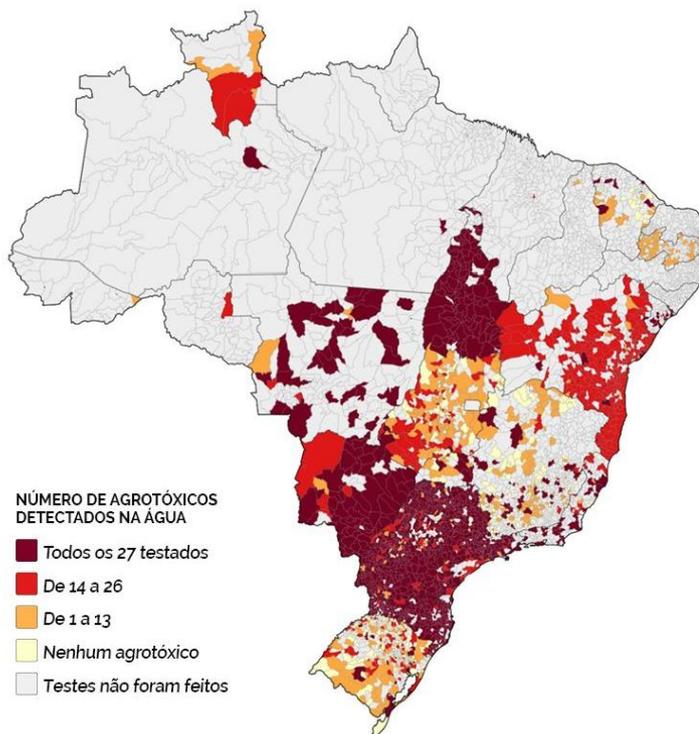


Figura 1.2 Número de agrotóxicos encontrados na água em diferentes regiões do Brasil. Adaptado de [72].

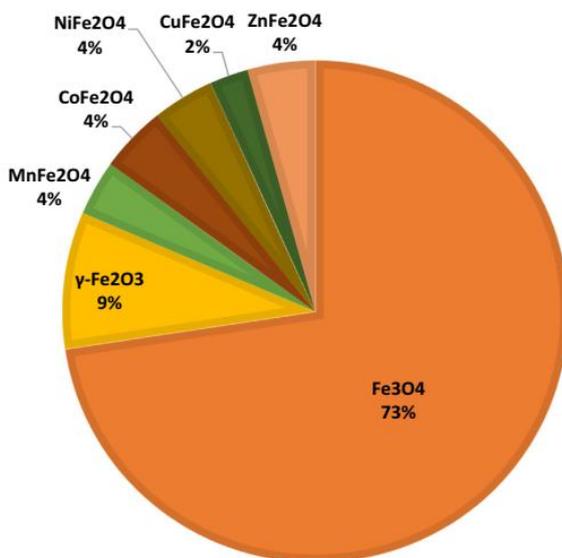


Figura 1.3 Número percentual de artigos publicados sobre a aplicação de diferentes nanopartículas no tratamento de água e efluentes. Adaptado de [3]

Um dos métodos alternativos mais comumente empregados na descontaminação da água é a adsorção de contaminantes em nanopartículas [4–6]. Em uma pesquisa realizada no portal *Scopus*, de 2004 a 2017, o número de artigos publicados sobre nanopartículas magnéticas no tratamento de água e efluentes foi de 1825 [3]. Embora esses nanossistemas sejam muito promissores, sua aplicação é dificultada pelo mecanismo de separação destes do corpo de água purificado [7]. As nanopartículas magnéticas superam esse problema, aproveitando suas propriedades magnéticas para otimizar o processo de coleta do adsorvente (acompanhado do poluente) da solução. Nanopartículas de ferritas espinélio ( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ) são um exemplo de tais materiais [8,9]. É possível separá-las apenas aplicando-se um campo magnético, necessitando assim que as nanopartículas possuam um tamanho e características magnéticas adequadas para tal aplicação. Neste caso, o método sol-gel se mostra uma excelente rota para a síntese do material, pois tais parâmetros referidos anteriormente podem ser facilmente controlados de acordo com o protocolo de síntese empregado. Além de ser um método que não demanda elevado tempo de preparação ou custos, o controle de dopantes também é facilmente manipulável [10]. Também é válido ressaltar que a interação das partículas magnéticas com o meio ambiente e o corpo humano são ainda pouco conhecidos e muitos estudos ainda são necessários para a compreensão desses efeitos [11].

Entre as ferritas espinélio, a ferrita de cobalto tem atraído um interesse crescente devido às suas propriedades facilmente ajustáveis para aplicações como adsorvente. A Figura 1.4 demonstra o crescente interesse científico na aplicação destes materiais como adsorventes avançados.

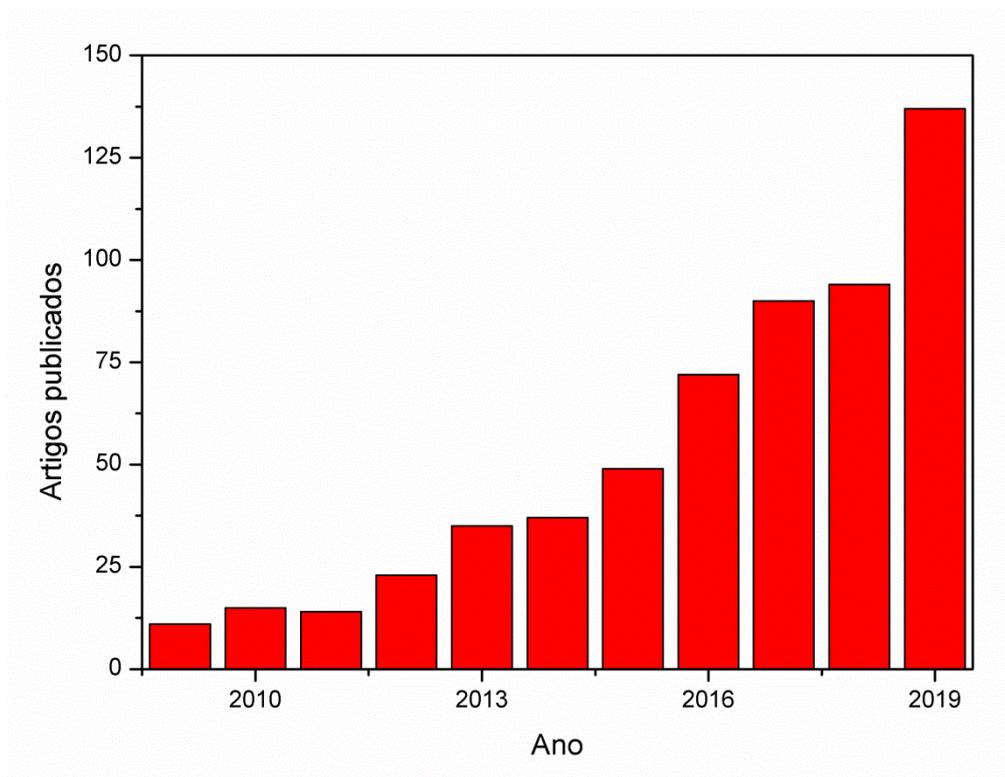


Figura 1.4. Número de artigos indexados no *ScienceDirect* contendo o termo “Cobalt ferrite adsorbent” em 06/Set/19.

Devido a sua característica magnética é possível removê-las com a utilização de um ímã permanente, sem que haja custos adicionais, como mostra a Figura 1.5.

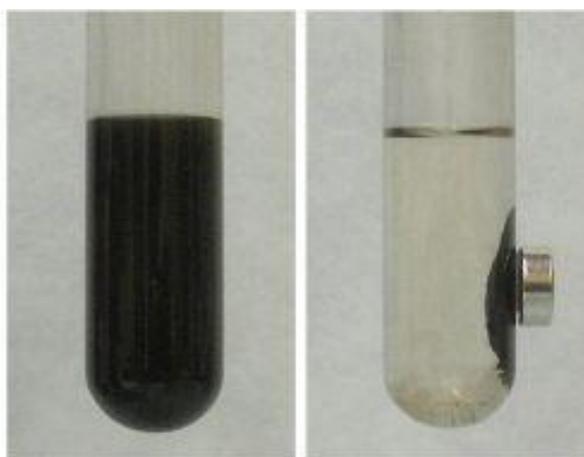


Figura 1.5 Aplicação de ímã para recolhimento do material.

Recentemente, esse material foi utilizado em hipertermia magnética (onde há destruição localizada de células cancerígenas) [10], spintrônica [12] e catálise [13,14].

A partir destes fatos, fica clara a necessidade de mais pesquisas nesta área como forma de auxiliar a indústria na implementação de tecnologias eficazes na otimização dos processos de descontaminação de efluentes. É neste contexto que se insere este trabalho.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em sintetizar, pela técnica sol-gel, nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopadas com lantânio e caracterizar sua microestrutura e propriedades de interesse.

### 2.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral proposto, é necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- Obter pelo método sol-gel ferritas de cobalto nanométricas dopadas com lantânio sintetizadas a baixa temperatura;
- Caracterizar a microestrutura dos produtos da síntese quanto às fases presentes, morfologia, tamanho de cristalito e área superficial específica em função do teor de lantânio através das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial, isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , e espectroscopia Raman.
- Avaliar os efeitos do teor de dopante nas propriedades ópticas e magnéticas de ferritas de cobalto preparadas pelo método sol-gel, utilizando as técnicas de refletância difusa e magnetometria vibracional.

## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia se caracteriza pela pesquisa e desenvolvimento de materiais em escala atômica, molecular ou macromolecular, com o objetivo de sintetizar materiais que apresentem propriedades e funções inovadoras oriundas de seu tamanho reduzido. Muitas distinções clássicas entre mecânica, materiais e física se desfazem quando se trabalha em uma determinada faixa de escala de comprimento. Surge então um novo tipo de estudo, que é comumente chamado nanociência [11].

Existem três classes diferentes de nanomateriais: nanomateriais discretos, materiais de dispositivos em nanoescala e nanomateriais na forma *bulk*. A Tabela 3.1 apresenta um panorama das estruturas típicas. A Figura 3.1 apresenta as estruturas típicas de nanomateriais e suas formas finais para aplicação.

Tabela 3.1 Nanomateriais discretos com 1-10 nm em escala em ao menos uma dimensão, como por exemplo, nanopartículas ou nanofibras e nanotubos de carbono. Adaptado de [11].

<b>Material</b>	<b>Dimensionalidade</b>	<b>Morfologia</b>	<b>Característica</b>	<b>Observação</b>
<b>Nanomateriais discretos (dn)</b>	OD ou 1D	Partículas e fibras	Alta área de funcionalização	Potencial risco à saúde
<b>Dispositivos em nanoescala (nd)</b>	Usualmente 2D. Ocasionalmente 1D	Filmes finos, fios	Funcionalização, características térmicas/elétricas	Fabricação de semicondutor
<b>Materiais na forma <i>bulk</i></b>	3D	Mínimo mm <sup>3</sup>	Aplicações mecânicas e estruturais	Pode ser fabricado a partir de materiais dn ou nd

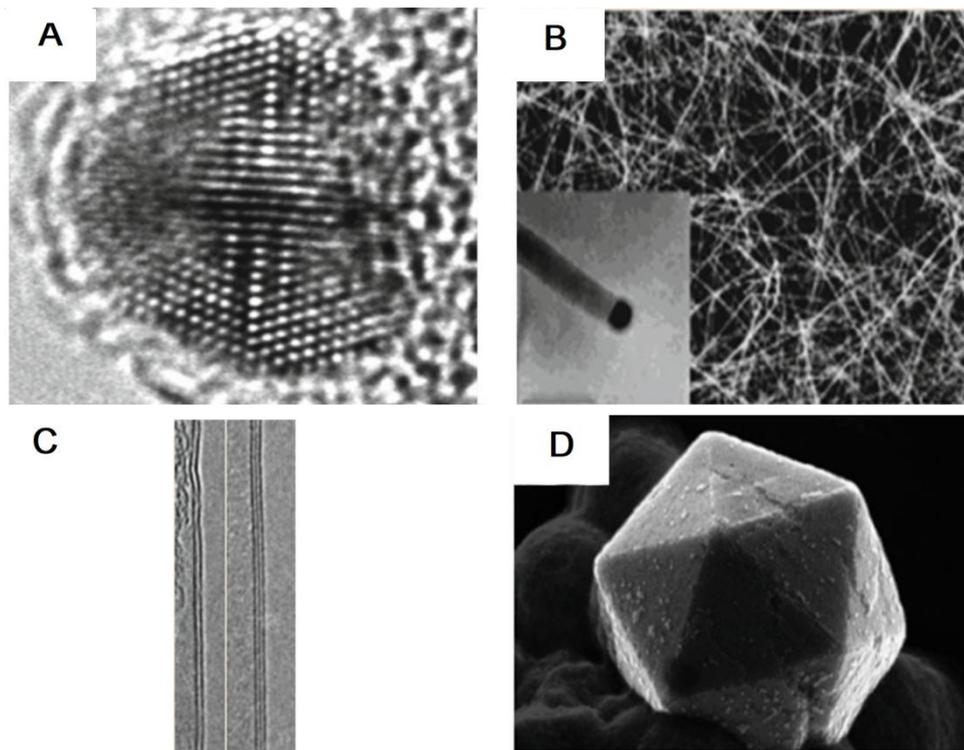


Figura 3.1. Exemplo de estruturas 0D, 1D e 2D. a) Estruturas 0D: imagem MET de nanopartícula de AuPd. b) Estrutura 1D: imagem MEV de nanofios de GaAs e imagem MET de um nanofio individual. c) Estrutura 2D: camadas atômicas de nitreto de boro e grafeno (BNC). d) Nanoobjeto 3D produzido a partir de um auto-arranjo de nanopartículas. Adaptado de [15].

Os efeitos do tamanho de grão reduzido ou propriamente do aumento da área superficial de um material (com o conseqüente maior número de átomos por volume na superfície) levam a diferentes comportamentos no *bulk* e na nanoescala. Estes átomos localizados na superfície têm um comportamento diferente dos átomos localizados no interior de um cristal ideal, pois possuem ligações quebradas, isto é, menores números de coordenação. Sendo assim, ocorre uma alteração no parâmetro de rede na região superficial dessas partículas devido ao desequilíbrio de forças interatômicas nessa região. O efeito do somatório dessas forças na superfície de cada átomo é tão alto que pode alterar os comprimentos das ligações dos cristais. Com isso, também se alteram as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas: por exemplo, o ponto de fusão de pequenas partículas pode ser consideravelmente menor que no *bulk*. Vale lembrar que em um cristal ideal não há limite físico (contorno de grão

ou átomos com ligações incompletas na superfície), dado o caráter de periodicidade infinita da estrutura cristalina [11]. Outra mudança é a perturbação nos níveis de energia atômicos. A diferença entre estados de energia vizinhos é dada por  $E/2N$ , onde  $E$  é o tamanho da banda de energia e  $N$  é o número de átomos componentes. O efeito de confinamento quântico é então evidenciado pelas alterações nas propriedades ópticas, elétricas, térmicas e magnéticas [15].

### 3.2 Dimensionalidade

O estado de confinamento tridimensional leva à discretização de estados de energia. Com isso, carregadores em um estado localizado têm sua energia discretizada; a densidade de estados se torna separada em níveis discretos com a diminuição da dimensionalidade [11], como mostra a Figura 3.2. As probabilidades permitidas de movimento dos carregadores em um espaço confinado são determinadas pelas suas funções de onda, representadas pela letra  $\psi$ .

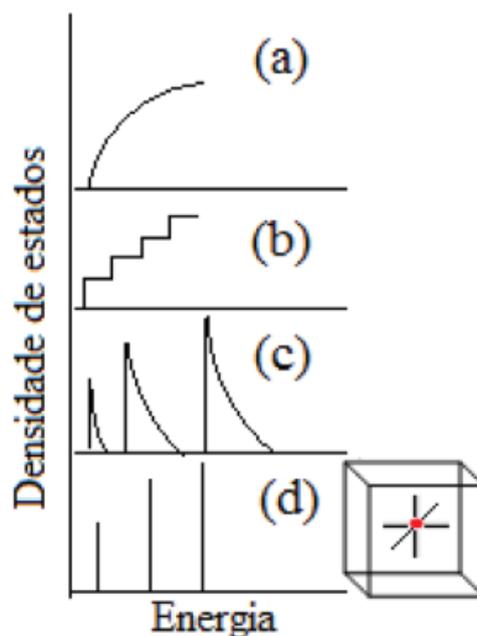


Figura 3.2. Esquema simplificado representando as densidades de estados em uma banda de um semiconductor em função do tamanho e da dimensão. Estruturas

tipo a) 3D, b) 2D, c) 1D e d) 0D. As linhas representam as funções de onda. Adaptado de [16].

Nanocristais semicondutores, ou quantum dots (QD), têm bandas de emissão e absorção que podem ser ajustadas variando-se tamanho, composição e superfície do QD, como mostra a Figura 3.3.

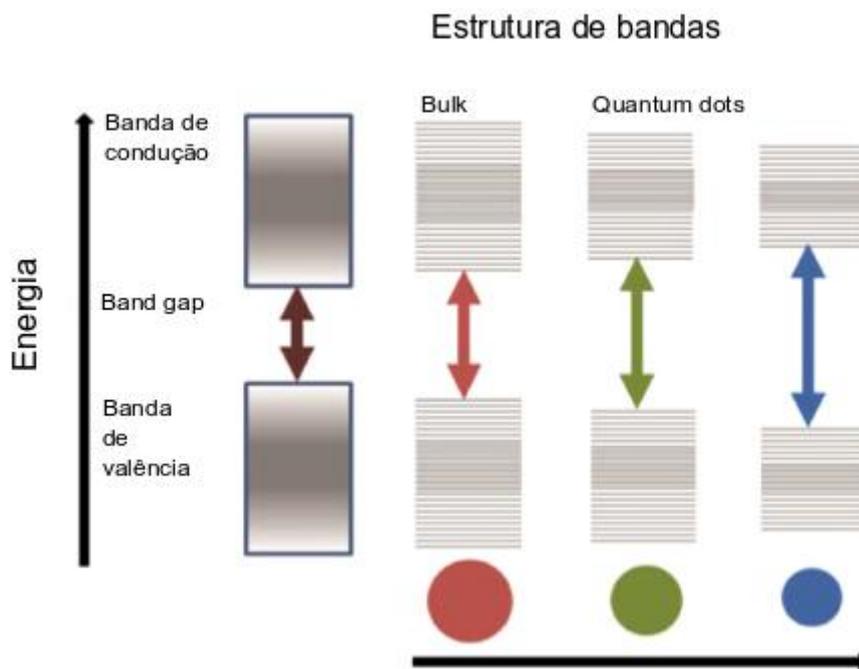


Figura 3.3. Efeito do confinamento quântico sobre os níveis de energia em um semicondutor. A energia do band gap aumenta com a diminuição do tamanho do ponto quântico. Adaptado de [17].

Este efeito também pode ser evidenciado pela diferença nos níveis de absorção de luz na faixa do UV-Visível entre estruturas tipo 0D e 1D, como representado na Figura 3.4.

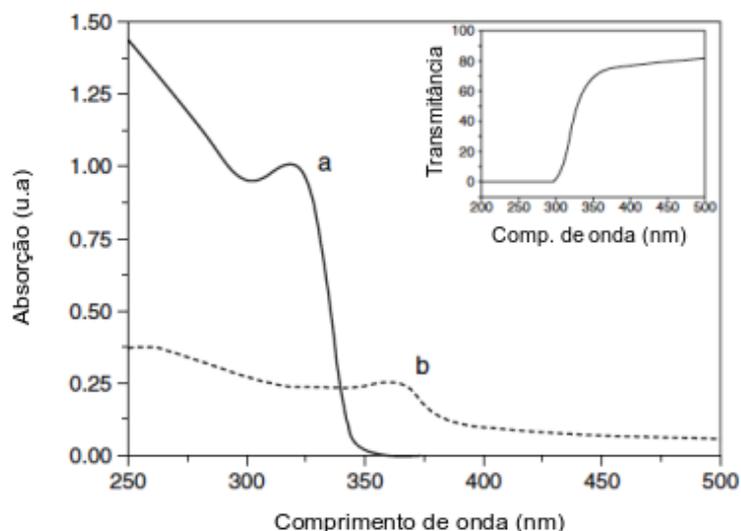


Figura 3.4 Espectro de absorção UV-vis de ZnO 0D (a) e 1D (b). Adaptado de [18].

### 3.3 Eletromagnetismo

Maxwell (1831-1879), durante sua pesquisa a respeito dos trabalhos de Faraday sobre eletricidade, desenvolveu uma teoria matemática de eletricidade e magnetismo, dando origem às Equações de Maxwell [22]:

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} (\text{variação campo elétrico}) + \mu_0 \mathbf{J} (\text{densidade de corrente})$$

$$\text{div } \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

(nº de linhas de campo dependente da densidade de carga pela permeabilidade no vácuo)

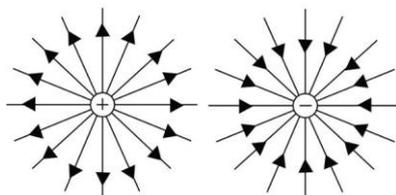


Figura 3.5. Direção das linhas de campo elétrico.

$$\text{div } \mathbf{B} = 0 \text{ (não existem monopólos magnéticos)}$$

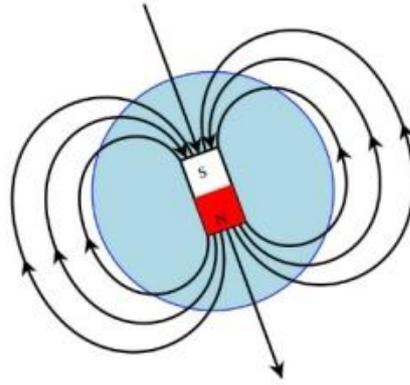


Figura 3.6. Representação das linhas de campo magnético.

A primeira equação é a lei da indução de Faraday, que exemplifica o surgimento de um campo elétrico no espaço. Já a segunda expressa a dependência de um campo magnético sobre o deslocamento da densidade de corrente ou taxa de variação do campo elétrico, e sobre a densidade de corrente de condução, ou taxa de movimento de carga. A terceira equação diz que as linhas de campo elétrico que saem de uma região do espaço são dependentes da densidade de carga dentro desse espaço, como mostra a figura 3.5. Já a quarta equação representa que não existem monopolos magnéticos, como mostra a Figura 3.6, pois o somatório das linhas de campo magnético entrando e saindo em uma região do espaço sempre será zero [22].

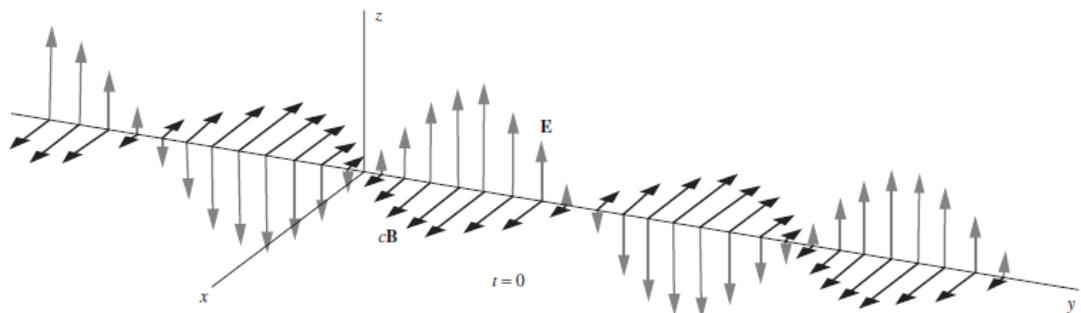


Figura 3.7. Representação esquemática de uma onda eletromagnética, mostrando a variação espacial dos campos elétrico e magnético, onde E representa o vetor campo elétrico e B representa o vetor campo magnético. Adaptado de [23].

A manifestação mais marcante do magnetismo em sólidos é a magnetização espontânea de materiais ferromagnéticos, como ferro ou

magnetita. Este mecanismo é geralmente associado à histerese magnética, um fenômeno estudado por James Ewing e nomeado por ele em 1881 [23].

A característica prática essencial de qualquer material ferromagnético é a resposta não-linear irreversível da magnetização  $M$  a um campo magnético imposto  $H$ . Esta resposta é definida pela curva de histerese. A magnetização, o momento dipolar magnético por unidade de volume de material, e o campo  $H$  são medidos em Ampères por metro ( $A.m^{-1}$ ). O campo magnético da Terra é de cerca de  $50 A.m^{-1}$  [23]. Uma amostra de Fe monocristalino propriamente orientado pode ser levado a saturação (a temperatura ambiente) aplicando-se um campo menor que  $50 Oe$  ou  $4 kA/m$ . Com isso, cada centímetro cúbico tem um momento magnético de aproximadamente  $1700 emu$ , ou  $1,7 MA.m^2$ , ou  $MJ/T$  para cada metro cúbico. Sob um mesmo valor aplicado de campo, um material paramagnético típico terá uma magnetização de aproximadamente  $10^{-3} emu/cm^3$  ou  $1 A/m$  [17].

A Figura 3.8 apresenta as curvas de histerese típicas de materiais magnéticos. Os materiais magnéticos duros são adequados para ímãs permanentes porque, uma vez magnetizados aplicando-se um campo  $H > Ms$  suficiente para saturar sua magnetização, a energia necessária para inverter a magnetização. Materiais magnéticos moles são ímãs temporários, perdendo prontamente a magnetização assim que o campo é removido.

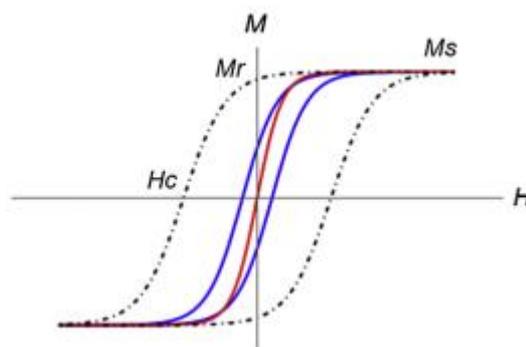


Figura 3.8. Representação das curvas típicas de histerese magnética. A linha pontilhada representa a curva de materiais magnéticos duros, enquanto os materiais magnéticos moles são denotados pela linha azul e partículas superparamagnéticas, pela linha vermelha. Adaptado de [20].

O campo aplicado serve para avaliar a ordem ferromagnética espontânea que já existe na escala de domínios microscópicos. Quando se aplica um campo sobre o estado não magnetizado na origem, como mostra a Figura 3.9 (ponto *a*), a resposta do material aumenta até o estado saturado em que  $M = M_s$  (ponto *b*). Com a inversão do campo aplicado, a resposta passa pelo estado remanescente no campo zero, onde  $M = M_r$  e em sequência pelo estado em  $H = H_c$ , o campo coercitivo em que  $M$  muda de sinal.

$M_r$  e  $H_c$  são conhecidos como remanência e a coercividade. A remanência mostra o quanto os momentos magnéticos permaneceram alinhados quando o campo aplicado é retirado. Já a coercividade é a medida de energia necessária para reduzir a magnetização a zero [23]. Os domínios magnéticos foram propostos por James Ewing e os princípios da teoria dos domínios foram estabelecidos por Lev Landau e Evgenii Lifschitz em 1935 [23].

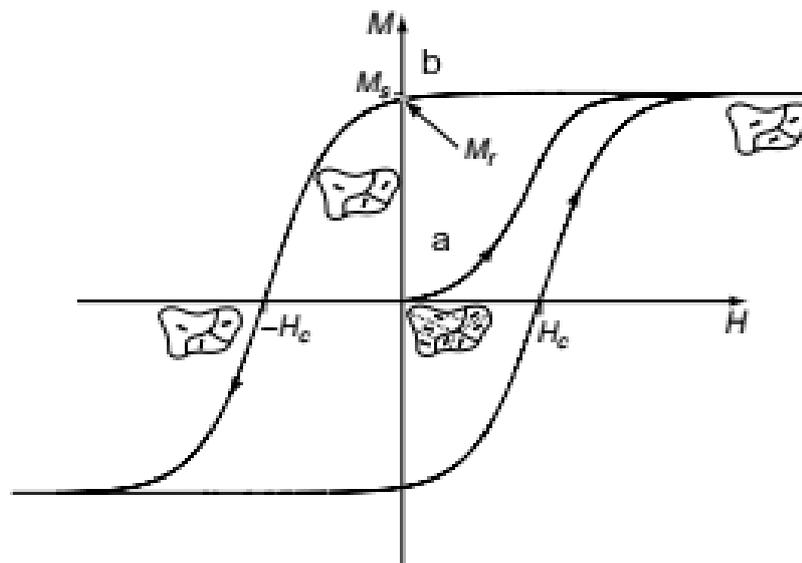


Figura 3.9. Curva de histerese de um material ferromagnético, inicialmente em um estado não magnetizado (ponto *a*). O campo aplicado altera a microestrutura de domínios magnéticos, o que é mostrado pela magnetização de saturação (ponto *b*). Adaptado de [24].

Um exemplo típico de material que pode apresentar as propriedades magnéticas citadas nesta sessão são as ferritas de cobalto.

### 3.4 Ferrita de cobalto

Ferritas espinélio são óxidos ferrimagnéticos típicos compostos por  $\text{Fe}^{3+}$  e um cátion bivalente ( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ) onde  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$  ou  $\text{Cd}$  [20]. Sua estrutura molecular geral  $(\text{A}^{2+})[\text{B}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$  [20], grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , apresenta uma célula unitária composta por um arranjo cúbico de face centrada de oxigênio com os cátions metálicos ocupando 8 dos 64 sítios tetraédricos e 16 dos 32 sítios octaédricos [20,24,25]. Em uma estrutura típica de espinélio normal, os cátions metálicos  $\text{Me}^{2+}$  ocupam os sítios tetraédricos e os cátions  $\text{Me}^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos. O magnetismo nessas estruturas se origina a partir fenômeno conhecido como interação de supertroca [26]. No estado fundamental, é uma interação de troca negativa que resulta no alinhamento antiparalelo dos spins dos cátions, gerando um momento magnético nulo. Sendo assim, na supertroca, os momentos magnéticos se alinham espontaneamente com o campo aplicado, o que se reflete nos maiores valores de magnetização. Uma das diferenças entre ferromagnetismo e ferrimagnetismo é o acoplamento entre os átomos nas sub-redes, o qual se dá, na segunda classe citada, através de átomos de oxigênio, e não diretamente entre os átomos adjacentes. [20,26].

Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos consistem em átomos/íons com seus orbitais ocupados por elétrons não pareados, como mostra a Figura 3.10a. Além disso, os momentos magnéticos dos átomos são acoplados e seu vetor líquido é alinhado espontaneamente em uma direção sobre certo volume de material, chamado domínio magnético (Figura 3.10b). Alguns materiais como  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  e muitas ferritas, se encaixam nesse perfil. Já as partículas com tamanhos da ordem de alguns nanômetros são formadas por apenas um domínio, ou domínio único (Figura 3.10c). Nesse caso, os momentos magnéticos, rotacionam livremente na ausência de um campo enquanto se alinham na direção do campo aplicado [20].

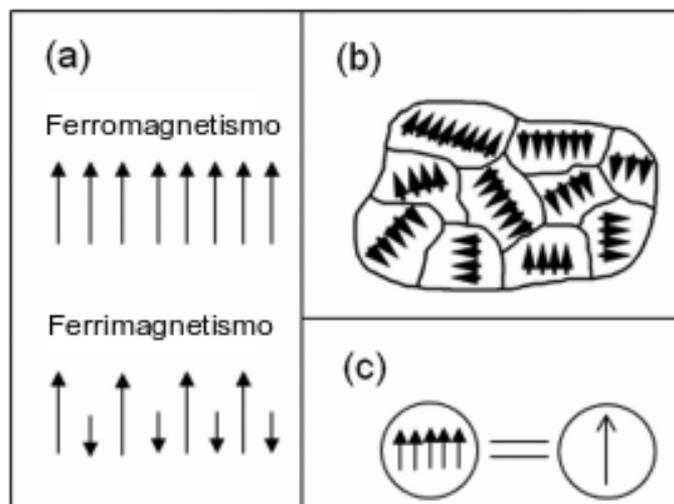


Figura 3.10. (a) Esquema representativo do ordenamento magnético em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos; (b) domínios magnéticos na forma bulk e (c) em uma partícula single-domain, ou domínio único. As flechas representam os momentos magnéticos. Adaptado de [20].

As ferritas também cristalizam em uma forma chamada inversa, o que pode influenciar suas propriedades magnéticas. Neste caso, 8 dos cátions  $\text{Me}^{3+}$  ocupam 8 sítios tetraédricos, enquanto os outros 8 ocupam sítios octaédricos. Os cátions menores tendem a ocupar sítios tetraédricos, o que favorece a formação dessa estrutura de espinélio na forma inversa. Uma exceção à regra é a ferrita de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), na qual o íon  $\text{Zn}^{2+}$  demonstra uma forte preferência pelo sítio tetraédrico. Todavia, a maior parte das ferritas espinélio apresenta uma estrutura intermediária:  $\text{Me}_\delta^{2+}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+} [\text{Me}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]\text{O}_4$ , onde  $\delta$  é a medida do grau de inversão e pode variar de zero (inversa) a 1 (normal) [20]. As propriedades magnéticas desses materiais são altamente dependentes de sua microestrutura e distribuição catiônica [9]. A figura 3.11 apresenta a célula unitária de uma ferrita espinélio.

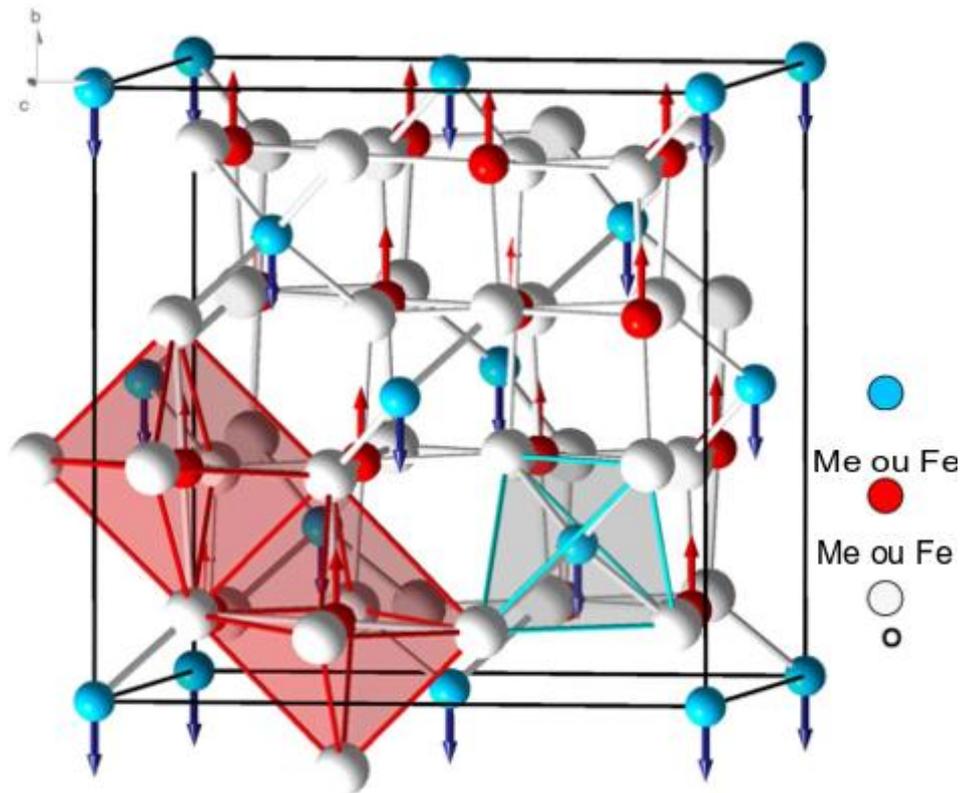


Figura 3.11. Célula unitária de uma ferrita espinélio. Representação do alinhamento dos momentos magnéticos. Adaptado de [27,28].

A modificação de ferritas com íons lantanídeos  $\text{Ln}^{3+}$  tem sido estudada intensivamente. Em literatura, ferritas foram modificadas, ou dopadas, com diferentes íons lantanídeos, como por exemplo:  $\text{Gd}^{3+}$  [27,28],  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  [28,29],  $\text{Nd}^{3+}$  [28] e  $\text{La}^{3+}$  [30] para diferentes finalidades, como por exemplo, alteração das propriedades magnéticas e aumento da capacidade de adsorção.

### 3.5 Anisotropia magnética

Um fator que pode afetar fortemente a histerese magnética de um nanomaterial é a anisotropia magnética. Esse termo basicamente significa que as propriedades magnéticas do material dependem da direção na qual a amostra é analisada. Este tópico é considerado de interesse prático, pois é utilizado no projeto de desenvolvimento de materiais magnéticos para aplicação comercial [17].

Um exemplo simples é a anisotropia cúbica em cristais, como por exemplo, um monocristal de Fe com estrutura CCC cortado em formato de disco e posicionado paralelo ao plano  $\{1\ 1\ 0\}$ . Ao medir-se a magnetização de campo máximo nos eixos  $\langle 1\ 0\ 0\rangle$ ,  $\langle 1\ 1\ 0\rangle$  e  $\langle 1\ 1\ 1\rangle$ , observa-se que a saturação foi alcançada com baixos valores de campo na direção  $\{1\ 0\ 0\}$ , o que é denominado eixo fácil, como mostra a Figura 3.12. O efeito contrário pode ser observado para uma amostra de Ni que possui uma estrutura CFC, como mostra a Figura 3.13, onde o eixo  $\{1\ 0\ 0\}$  agora é caracterizado eixo duro [17].

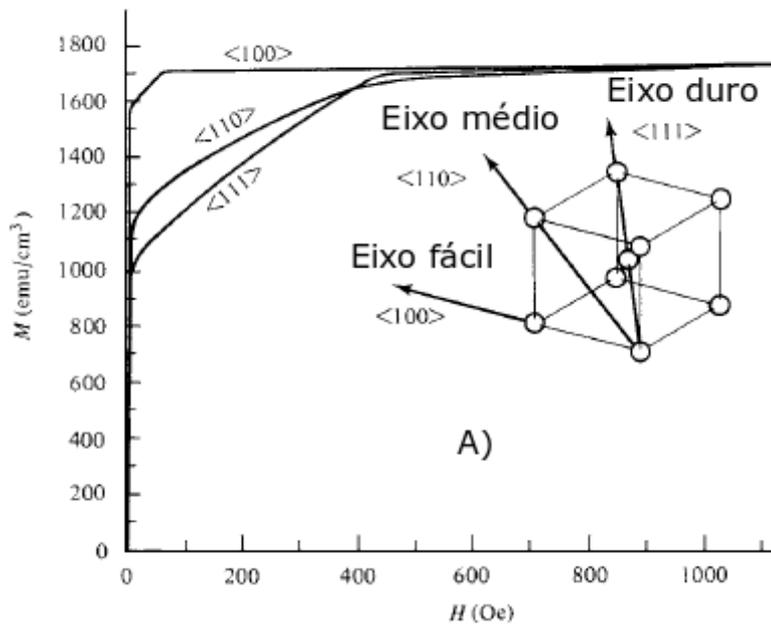


Figura 3.12. Anisotropia cúbica de uma amostra de Fe monocristalino ( $T^\circ$  ambiente). Adaptado de [19].

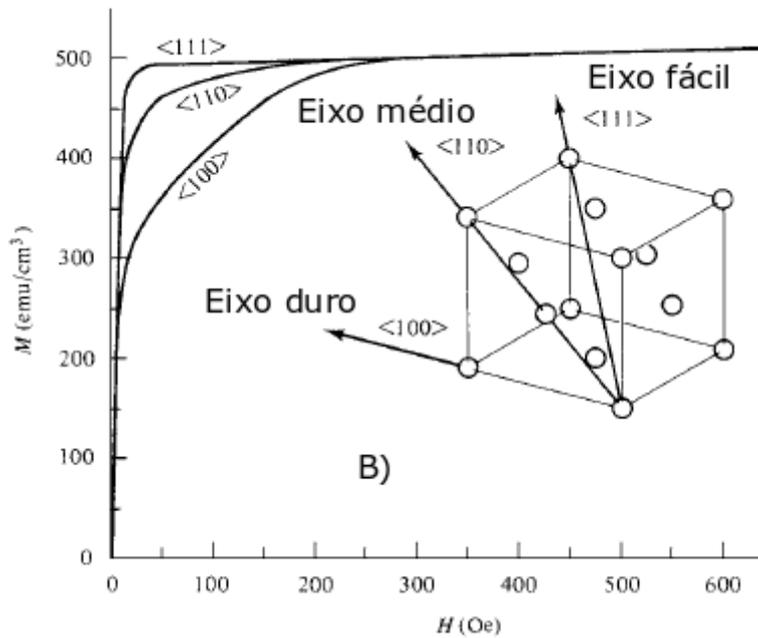


Figura 3.13. Anisotropia cúbica do Ni monocristalino ( $T^\circ$  ambiente). Adaptado de [19].

As propriedades magnéticas das ferritas dependem da interação magnética impulsionada pela ocupação de cátions nos dois tipos de poliedros de coordenação: tetraédrico e octaédrico. Em contraste com ferritas na forma *bulk*, as quais geralmente apresentam configuração inversa, nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  usualmente apresentam uma configuração inversa parcial,  $\text{Me}_\delta^{2+}\text{Fe}_{1-\delta}^{3+} [\text{Me}_{1-\delta}^{2+}\text{Fe}_{1+\delta}^{3+}]\text{O}_4$  [18–20]. As ferritas espinélio cúbicas possuem um eixo fácil característico ao longo dos planos [110] ou [111], que geralmente é negativo e influencia diretamente na anisotropia magnetocristalina ( $MCA$ ,  $K_{M1}$ ) do material. Também é esperada uma significativa anisotropia de forma ( $K_d$ ). [20]. A anisotropia causada pela forma e auto-arranjo de nanopartículas magnéticas pode ser explicada também pela teoria do domínio magnético, que é uma teoria macroscópica inicialmente estabelecida por Landau e Lifshitz [20,21].

A magnetização no estado de equilíbrio adota a configuração que minimiza a energia livre do sistema. No caso de partículas de domínio único, quando o acoplamento com a rede, ou seja,  $MCA$ , é menor, um pequeno campo externo muda facilmente a direção de magnetização. Também o desalinhamento de  $M$  do eixo fácil aumenta a energia livre. Já em magnéticos

duros, esse desvio requer maiores valores de energia [19]. Por exemplo, em cristais cúbicos essa energia é descrita pela Equação 3.1 [17]:

$$E = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \text{Equação 3.1}$$

onde  $K_n$  representa constantes específicas de cada material sob uma dada temperatura e são expressas em erg/cm<sup>3</sup> ou J/m<sup>3</sup> e  $\alpha$  representa o cosseno dos ângulos entre o vetor Ms e os eixos a, b e c [17].

Um monocristal de cobalto exemplifica a estrutura hexagonal compacta que apresenta anisotropia uniaxial. Nesse caso, o plano basal será o eixo duro e o vetor c será o eixo fácil. A energia  $E$  dependerá do ângulo  $\theta$  entre o vetor Ms e o eixo c, como mostra a Equação 3.2 [17]:

$$E_{\text{anisotropia uniaxial}} = K'_0 + K'_2 \cos^2 \theta + K'_4 \cos^4 \theta + \dots \text{Equação 3.2}$$

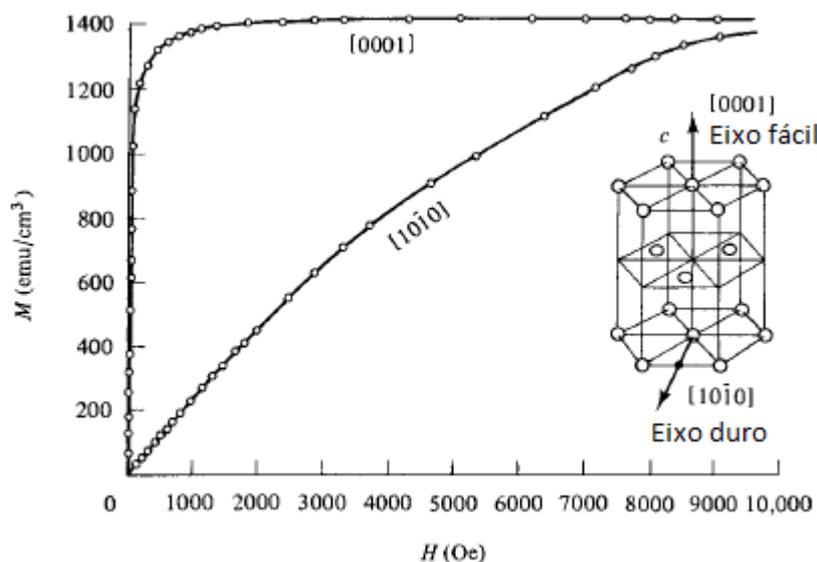


Figura 3.14. Magnetização de um monocristal de cobalto (T° ambiente). Adaptado de [16].

A Tabela 3.2 apresenta valores típicos de alguns materiais monocristalinos puros magneticamente moles.

Tabela 3.2. Valores de MCA ( $K_u$ ) e a anisotropia de forma (assumindo uma forma esférica) ( $K_d$ ) de alguns metais magnéticos. Adaptado de [20,22,23].

Metal	$K_{u1}$ (kJ.m <sup>-3</sup> )	$K_d$ (kJ.m <sup>-3</sup> )
Fe (CCC)	-47	-910
Co (HCP)	-450	-620
Ni (CFC)	-5,7	-79

A direção do eixo fácil depende diretamente da constante MCA. Elementos terras raras, usualmente utilizados na dopagem de ferritas de cobalto tendem a trocar de posição com os átomos dos sítios A e B. Desse modo também se altera o grau de inversão das ferritas. Pode-se dizer então que posição dos cátions (o que está relacionado com a inversão) influenciará na constante de anisotropia, ou seja, na energia necessária para mover os momentos dos spins, e assim, afetará os valores de  $M_s$  e  $H_c$ .

### 3.6 Dopagem

Uma possibilidade promissora de otimização de propriedades magnéticas das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é através da dopagem. Ferritas de cobalto já foram dopadas, entre outros elementos, com Ni [31,32], Zn [32], Nb [33] e terras raras [28,34–36]. Com relação à dopagem com lantanídeos, foi previsto que tal modificação deve afetar a estrutura e, portanto, as propriedades magnéticas do espinélio, melhorando particularmente a coercividade, introduzindo outra fonte de anisotropia a partir da interação *spin-orbital* [19].

Estudos têm mostrado que a inserção de terras raras provoca uma série de alterações na estrutura [35,37–39]. A dopagem iônica pode levar a desordem estrutural, alteração no tamanho de cristalito, contração ou expansão

das sub-redes, e redistribuição de cátions, além de afetar as propriedades físicas e químicas das nanopartículas de ferrita [40]. Outro efeito observado é a alteração da área superficial em nanopartículas. Foi observado, dentro dessas modificações, que este efeito também contribui para o aumento da quantidade de corantes adsorvidos em solução [40–43].

Foi demonstrado que as propriedades magnéticas das amostras obtidas foram influenciadas pela modificação da composição [28,30].

Devido ao posicionamento antiparalelo dos spins, uma interação de troca negativa é criada, reduzindo assim a magnetização líquida. Uma estratégia para aumentar a magnetização líquida ( $M$ ) é criar um desequilíbrio entre magnetizações das sub-redes dos sítios. Isto é normalmente feito substituindo cátions magnéticos por íons não magnéticos [20].

Sabe-se que a dopagem tem sido empregada no intuito de otimizar as propriedades finais de ferritas, como por exemplo, as propriedades elétricas e magnéticas. Vários estudos mostraram um aumento nos valores de coercividade e magnetização do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pela dopagem com lantanídeos [35,44,45]. No entanto, existe uma grande controvérsia sobre a inserção eficaz dos dopantes de terras raras em ferritas de espinélio. Um fator que é considerado é a significativa diferença de raios iônicos do ferro e dos lantanídeos. Tal diferença se mostra energeticamente não favorável para que seja possível alterar os parâmetros de rede e assim modificar as propriedades ópticas e magnéticas do material [39,40]. Tsvetkov *et al.* [28] afirmam, baseando-se em resultados de difração de nêutrons, que o efeito em propriedades como coercividade, efeitos de superfície e super-troca ocorre principalmente devido à diminuição dos parâmetros da rede e não pela inserção do dopante de terras raras. Além disso, o grau de inversão também é modificado pela presença de lantânio, o que poderia explicar o efeito observado. A introdução de íons  $\text{Ln}^{3+}$  pode reduzir a interação de super-troca, o que resulta em uma diminuição da magnetização  $M$  [28,46]. Também foi proposto por Burianova *et al.* que a coercividade da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) dopada com  $\text{La}^{3+}$  depende fortemente do tamanho da partícula e não significativamente do nível de dopagem [19,28].

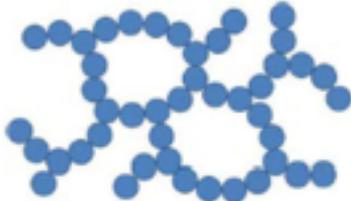
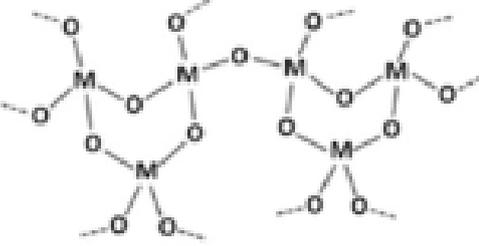
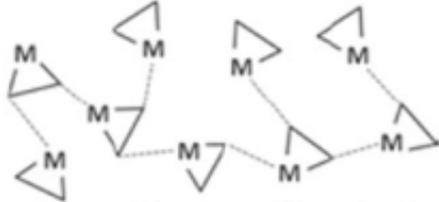
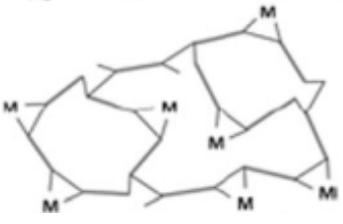
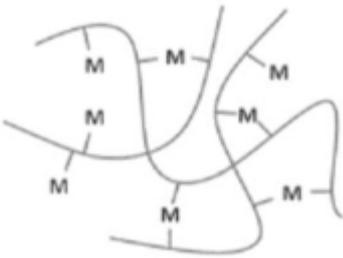
A dopagem também se insere na técnica de síntese por Sol-gel, utilizada por exemplo, para otimização de propriedades catalíticas, modificação estrutural. Em vários casos a funcionalidade de um material está relacionado ao processo de dopagem [56]

### **3.7 Síntese sol-gel**

De maneira geral, o sistema IUPAC define sol como uma suspensão coloidal que engloba diferentes sistemas. O método sol-gel se caracteriza por ser uma rota química de síntese com baixas temperaturas e reduzido tempo de preparação, onde os precursores estão em solução líquida. Esta técnica é utilizada em síntese de polímeros inorgânicos e também materiais cerâmicos. Comparado a outras rotas, o método sol-gel consegue garantir uma mistura de reagentes a nível atômico, além de controle do tamanho e da morfologia de partículas [47].

Existem diferentes maneiras de se controlar o processo de síntese por sol-gel de forma a influenciar as propriedades finais do produto sintetizado. A taxa de evaporação durante a gelificação é um fator que pode impactar no resultado final da estrutura. Outro fator é o tratamento térmico aplicado, que atuará na evaporação da fase líquida, bem como na remoção de grupos hidroxila da superfície, ocorrendo assim a densificação da estrutura no intuito de se produzir um material cerâmico ou cristalino. Também é possível afirmar que a conversão do gel úmido em um sólido seco é um fator importante a ser considerado. A simples evaporação de solvente gera um deslocamento deste dentro da estrutura, criando forças de capilaridade significativas e levando a um colapso da rede. O produto dessa secagem é denominado xerogel. Uma característica comum dos produtos finais dessa rota é a alta área superficial devido ao grande volume de pequenos poros. A Tabela 3.3 relaciona diferentes tipos de géis.

Tabela 3.3. Relação dos cinco tipos diferentes de géis que são relevantes na síntese de materiais sol-gel. Adaptado de [47].

Tipo de gel	Ligação	Fonte	Estrutura
<b>Coloidal</b>	Partículas conectadas por forças de van Der Waals ou ligação de hidrogênio	Óxido metálico ou sais hidróxidos	
<b>Polímero metal-oxano</b>	Polímeros inorgânicos interconectados via ligação covalente ou intermolecular	Hidrólise e condensação de metais alcóxidos. Ex: SiO <sub>2</sub> a partir de tetrametil ortossilicato	
<b>Complexo metálico</b>	Complexos metálicos fracamente interconectados	Soluções concentradas. Ex: Citrato metálico aquoso	
<b>Complexo polimérico I</b> <b>Complexo polimerizável</b> <i>In situ</i> <i>(método Pechini)</i>	Polímeros orgânicos interconectados por ligações covalentes ou coordenadas	Poliesterificação entre poli-hidroxi álcool (e.g. etileno glicol) e ácido carboxílico com complexo metálico (e.g metal-citrato)	
<b>Complexo polimérico II</b> <b>Polímeros</b>	Polímeros orgânicos interconectados por ligações coordenadas ou intermoleculares	Polímero coordenado (e.g. alginato) e solução de sal metálico (geralmente aquosa)	

Um dos materiais orgânicos mais comuns utilizados na síntese por sol-gel é o ácido cítrico. Utilizado como agente quelante, caracteriza-se como um ácido triprótico composto por três carboxilas. A homogeneidade e a

estabilidade das soluções de citrato metálico podem, portanto, depender fortemente do pH [47,48]. A ligação do citrato aos íons metálicos depende do pH da solução, com pH baixo resultando em protonação do citrato. Já com um valor alto, existe o risco de precipitação de hidróxidos metálicos. O controle do pH é, portanto, muito importante para se obter um gel homogêneo e controle do tamanho das partículas no produto final [47].

Este ajuste parece ser particularmente importante em sistemas com vários metais diferentes, a fim de otimizar a formação de espécies estáveis de citrato metálico e impedir a precipitação de hidróxidos individuais [47,49].

Outros métodos estudados na busca por aperfeiçoar o processo de síntese Sol-gel é a utilização de sinterização por micro-ondas. Devido ao aquecimento instantâneo e uniforme do material, é possível obter-se uma estrutura com maior pureza e em menor tempo [47]. Outros métodos como co-precipitação [50,51] e síntese por reação em estado sólido também são amplamente aplicados, onde o aquecimento por micro-ondas é utilizado [52].

Depois de preparadas pelos processos acima mencionados, as nanopartículas de ferrita espinélio podem ser ainda mais variadas por modificação da superfície. A ligação de diferentes grupos funcionais à superfície das nanopartículas adiciona flexibilidade extra a esses sistemas magnéticos. Os grupos funcionais podem ser cuidadosamente escolhidos para garantir uma interação favorável com o contaminante desejado, garantindo maiores capacidades e taxas de remoção [2].

### 3.8 Adsorção

Atualmente, devido à grave poluição ambiental em todo o mundo, uma nova aplicação de nanopartículas magnéticas no tratamento de águas está despertando um interesse crescente [40]. A maioria das águas residuais domésticas produzidas no Brasil é descartada em corpos d'água e/ou no solo sem qualquer nível de tratamento, o que compromete a qualidade da água superficial e subterrânea. Nutrientes, metais pesados e produtos farmacêuticos e de saúde estão entre os contaminantes que podem ser responsáveis por doenças humanas, eutrofização, estresse da vida aquática e escassez de água [53].

Devido à sua alta eficiência em adsorção, as nanopartículas de ferrita são consideradas um dos materiais adsorventes mais promissores [40,54]. Embora as modernas instalações de tratamento de água possam remover a maioria dos contaminantes desses efluentes, vários íons prejudiciais e contaminantes orgânicos emergentes podem permanecer na água [2]. No entanto, para a otimização do processo de purificação de águas residuais, espera-se que as nanopartículas de ferrita magnética tenham tamanho nanométrico com magnetização e coercividade adequadas [40]. A troca envolvendo íons  $\text{Fe}^{3+}$  por terras raras leva à diminuição do tamanho de partícula, vacância de íons, redistribuição de cátions, distorção dos sítios tetraedral e octaedral e defeitos na superfície, o que levará a uma maior energia de superfície e uma alteração na carga da superfície, onde há ligações incompletas. Com isso, reduzindo a energia de superfície e o balanceamento das propriedades elétricas das nanopartículas, é possível aumentar a capacidade de adsorção na superfície das nanopartículas [40]. A Figura 3.15 apresenta as curvas de capacidade de adsorção de corante vermelho congo e área superficial das amostras em função do tipo de terra rara utilizada como dopante em amostras de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_{1,9}\text{RE}_{0,1}\text{O}_4$ ). A amostra S1 não foi dopada, a amostra S2=  $\text{CoFe}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_4$ , amostra S3=  $\text{CoFe}_{1,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_4$ , amostra S4=  $\text{CoFe}_{1,9}\text{Tb}_{0,1}\text{O}_4$  e amostra S5=  $\text{CoFe}_{1,9}\text{Ho}_{0,1}\text{O}_4$ .

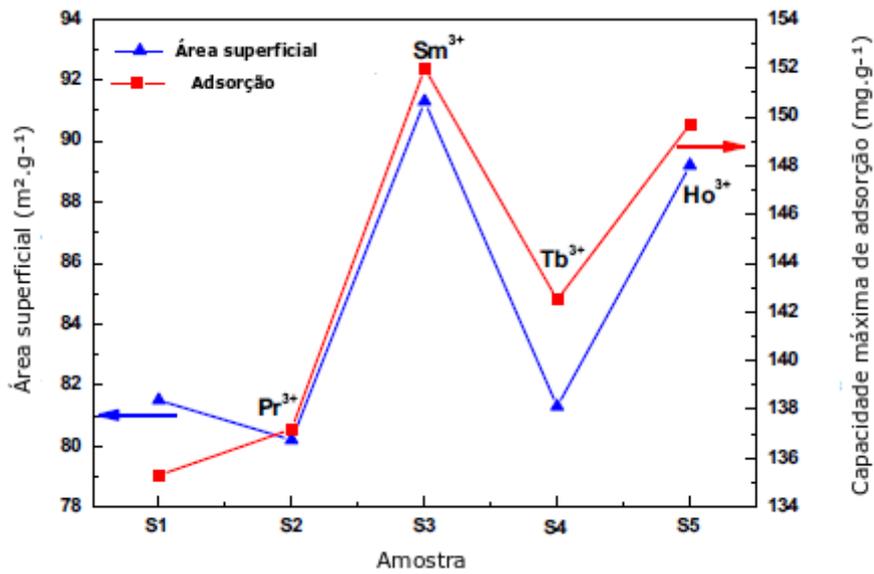


Figura 3.15. Capacidade de adsorção para cada tipo de dopante utilizado. Adaptado de [43].

A Figura 3.16 representa a adsorção de corante Vermelho Congo com partículas magnéticas.



Figura 3.16. Adsorção do corante Vermelho Congo com nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, com posterior separação magnética do adsorvente. Adaptado de [5].

## 4 METODOLOGIA

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma da parte experimental posta em prática neste trabalho.

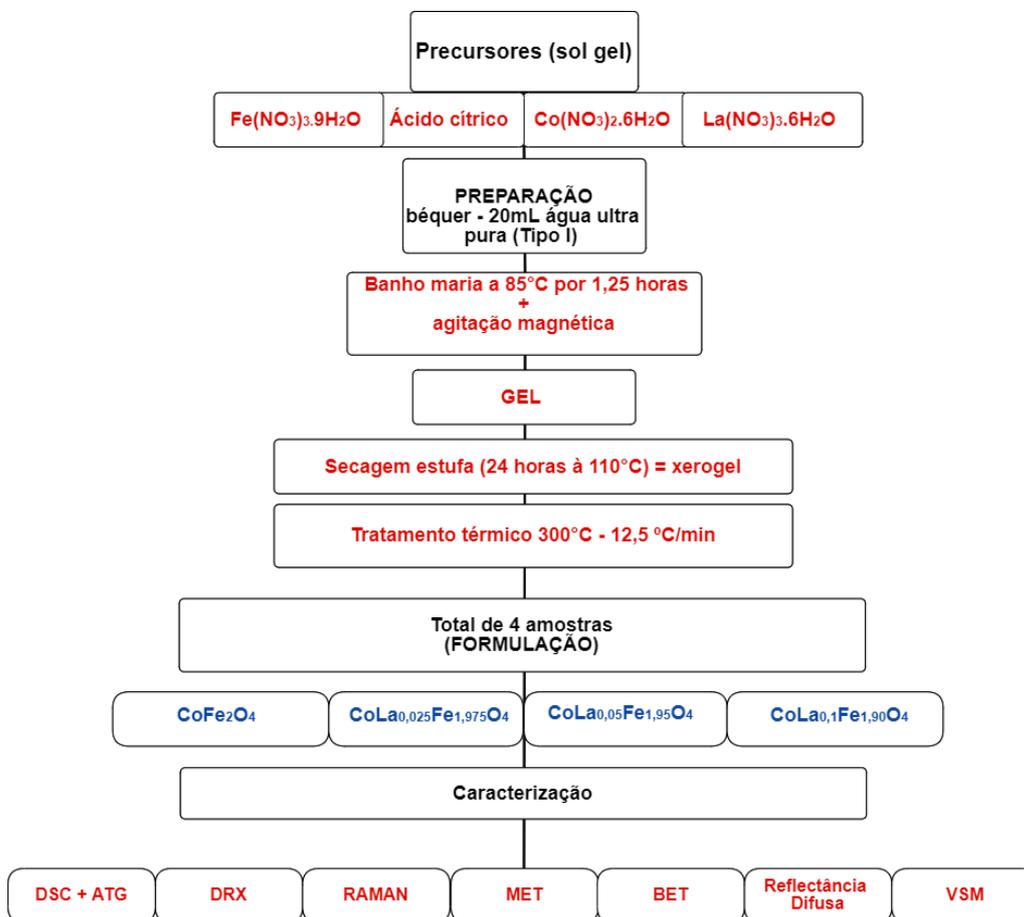


Figura 4.1. Fluxograma da parte experimental posta em prática neste trabalho.

### 4.1 Materiais

Para a síntese da ferrita de cobalto, foram utilizados nitrato de ferro nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Vetec, mínimo 98,0%), nitrato de cobalto hexaidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica, mínimo 98%) e ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Dinâmica, mínimo 99,5%).

## 4.2 Métodos

Os reagentes, na proporção molar de 1:2:3, foram utilizados para produzir uma amostra nominal de 10 mmol de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) via síntese sol-gel. Para tanto, nitrato de ferro, nitrato de cobalto e ácido cítrico foram dissolvidos em 20 mL de água ultra pura (Tipo I). Três outras composições também foram preparadas usando  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, reagente ACS,  $\geq 98\%$ ) para produzir amostras com a fórmula  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , com valores para  $x$  de 0,025, 0,05 e 0,1. Para obter os produtos, os precursores em solução foram aquecidos a 85 °C por 1,25 h sob agitação magnética até que um gel fosse alcançado. Posteriormente, o gel foi seco a 110°C por 24h para a obtenção de um xerogel (Figura 4.2), que foi transferido para um cadinho de alumina e tratado em um forno mufla a 300 °C (com taxa de aquecimento de 12,5 °C.min<sup>-1</sup>) por 20 h para garantir a decomposição completa de orgânicos. Por fim, foi realizada a caracterização dos pós escuros obtidos. A Figura 4.2 apresenta o xerogel produzido após a secagem do gel.



Figura 4.2. Xerogel obtido após a secagem do gel a 110°C por 24 h.

### 4.2.1 Caracterização das Ferritas sintetizadas

#### 4.2.1.1 Comportamento térmico

O comportamento da decomposição térmica dos xerogéis foi analisado por ATG/DSC (calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica) em um equipamento SDT (Q600, TA instruments). As análises foram realizadas em atmosfera oxidante (ar sintético) a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> em uma faixa de temperatura entre 25 e 900 °C.

#### 4.2.1.2 *Cristalinidade e Fases*

##### 4.2.1.2.1 *Difração de raios-X*

A cristalinidade das ferritas obtidas foi avaliada pela técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite e um ânodo rotativo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA. As análises foram realizadas em uma faixa  $2\theta$  de 5 a  $80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$ , com radiação Cu- $K_\alpha$ . Os difratogramas foram analisados e comparados ao banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Para a determinação do limite mínimo do tamanho médio de cristalito, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 4.1).

$$\tau = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde:

$\tau$  é o tamanho médio dos domínios cristalinos,

$K$  é o fator de forma, assumindo um formato esférico,

$\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X utilizados,

$\beta$  é o alargamento da reflexão na metade da intensidade máxima (FWHM) e

$\theta$  é o ângulo de Bragg desta reflexão.

Utilizou-se para este cálculo a reflexão de maior intensidade da ferrita de cobalto, a do plano (311).

##### 4.2.1.2.2 *Espectroscopia Raman*

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para detectar alterações nos parâmetros estruturais, que são refletidos na variação nos modos vibracionais [27,39]. A referida técnica de caracterização foi utilizada para analisar os modos vibracionais dos materiais produzidos. Utilizou-se uma

faixa de frequências de 50 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento utilizado foi um espectrômetro Raman modelo Renishaw inVia Spectrometre, com um laser incidente de 785 nm. As leituras foram realizadas à temperatura ambiente.

#### *4.2.1.3 Área superficial específica*

Para a determinação da área superficial, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de dessorção. Os materiais passam 24 h em uma estufa a 110°C e, posteriormente, 25 min a 300°C sob pressão reduzida.

Os experimentos foram realizados em um equipamento Nova 1000e (Quantachrome), utilizando nitrogênio como adsorbato à temperatura de 195,8°C.

#### *4.2.1.4 Análise morfológica*

A forma e a morfologia das partículas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, modelo JEM 1200 EXII 80kV). A preparação da amostra consistiu em preparar uma solução dispersa ( $\text{CoLaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoLa}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ ,  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  e  $\text{CoLa}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ) utilizando um banho ultrassônico sobre esta solução. Posteriormente, foi feito recoberto com carbono, devido à natureza magnética das amostras.

### *4.2.2 Caracterização óptica*

#### *4.2.2.1 Refletância difusa*

O ensaio de refletância difusa foi realizado em um espectrômetro Cary Uv-Vis-NIR (Varyan) com esfera integradora, com o intuito de se obter o espectro de absorção (%) das ferritas produzidas. Para tanto, a faixa de comprimento de onda analisada foi de 250 a 1750 nm.

### *4.2.3. Caracterização magnética*

#### *4.2.3.1 Propriedades magnéticas*

As medidas de magnetometria foram realizadas no Laboratório de Magnetismo – LAM, do Instituto de Física da UFRGS, para obter-se as curvas de histerese magnética das amostras.

Utilizou-se de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) MicroSense, com tempos de leitura (*loop* de histerese completo) de 70 minutos. O ângulo de aplicação de campo foi de 90°. As amostras foram inseridas em porta amostra de vidro e posicionadas no equipamento.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Obtenção da ferrita de cobalto

A fim de se determinar o comportamento térmico da rota sintética proposta, análises foram realizadas no xerogel da amostra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  não dopada. A Figura 5.1 mostra a análise térmica do xerogel obtido pela reação de formação entre os precursores nitrato de ferro e nitrato de cobalto, após secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

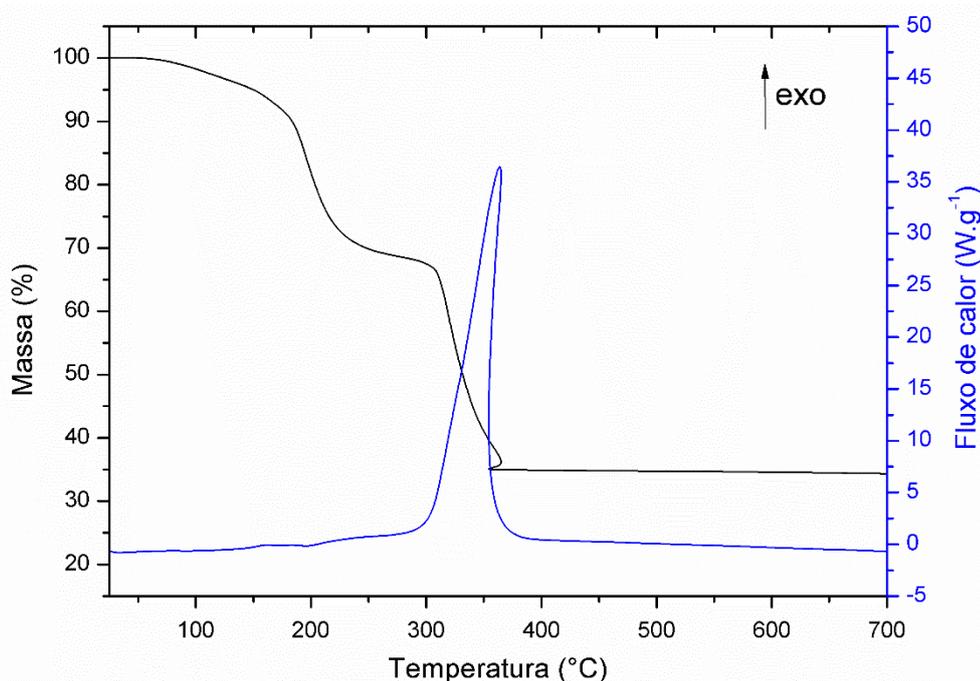


Figura 5.1. Análise termogravimétrica (ATG, linha escura) e calorimetria diferencial por varredura (DSC, linha azul) do xerogel da amostra  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

O primeiro evento da curva ATG começa em  $45^\circ\text{C}$  e termina em aproximadamente  $175^\circ\text{C}$ , com uma perda de massa de aproximadamente 10%. Este passo inicial pode ser facilmente relacionado à evaporação da água residual da estrutura do xerogel. Um segundo estágio de decomposição foi observado a  $247^\circ\text{C}$ , com uma perda de massa de aproximadamente 23%. Esta etapa geralmente está relacionada à decomposição de grupos carboxila e hidroxila não-coordenados do ácido cítrico [55].

Um intenso evento exotérmico bem definido a 353 °C indica o ponto de autoignição, característico do processo citrato-nitrato. A esta temperatura, os compostos orgânicos reagem intensamente com os nitratos presentes, geralmente resultando na formação de ferrita de cobalto [56]. Esta etapa é marcada por uma perda de massa característica de cerca de 37%. Embora garanta a formação de uma fase pura, a forte liberação de calor na autoignição (visualizada por DSC) significa que a reação é dominada por parâmetros cinéticos. Portanto, para permitir uma estrutura em pó com tamanho de partícula muito baixo e garantir um controle termodinâmico dos produtos, foi selecionada uma temperatura de 300 °C (logo abaixo do início da autoignição). Um tratamento térmico com duração de 20h foi aplicado para garantir a decomposição total dos orgânicos.

## **5.2 Caracterização microestrutural**

### **5.2.1 Cristalinidade das ferritas.**

A Figura 5.2 apresenta os difratogramas dos produtos tratados a 300°C, com suas reflexões principais indexadas às apresentadas pela ferrita de cobalto.

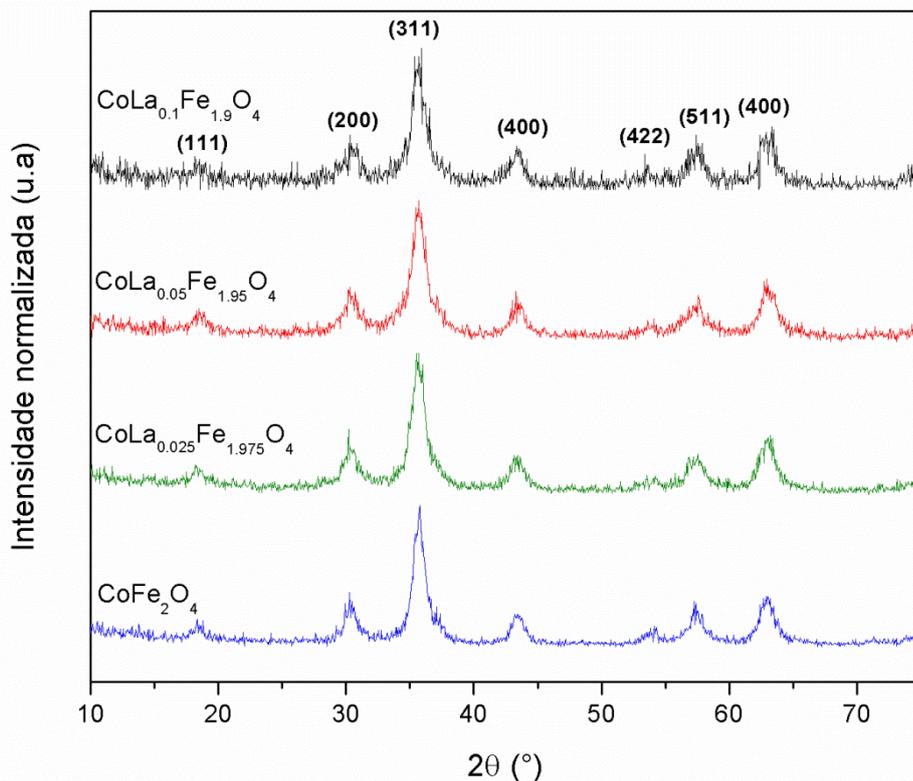


Figura 5.2. Difratogramas das amostras de ferrita de cobalto tratadas termicamente a 300 °C.

A Figura 5.3 apresenta o tamanho médio de cristalito calculado a partir da equação de *Scherrer* [9] que foi aplicada aos difratogramas. Estima-se que o tamanho de cristalito esteja na faixa entre 4,9 e 6,6 nm. Para a amostra pura, o tamanho cristalino foi estimado em 6,6 nm. Foi observada uma diminuição para 5 nm para uma adição inicial de dopante ( $\text{CoLa}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ ). Uma diminuição adicional para 4,5 nm é observada para a amostra  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  e, finalmente, um crescimento relativo para 4,9 nm é verificado para a amostra com maior conteúdo de lantânio ( $\text{CoLa}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ).

Os difratogramas de raios-X dos materiais obtidos após o tratamento térmico a 300°C indicam a presença majoritária de uma fase espinélio (n° 227,  $Fd\bar{3}m$ ). As principais reflexões das amostras podem ser indexadas à ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), indicando o sucesso na produção do material desejado, como descrito na ficha JCPDS n° 11121.

A presença de  $\text{La}^{3+}$  não induziu a formação de reflexões secundárias relacionadas a impurezas. A estrutura espinélio das amostras produzidas foi mantida. A relação sinal/ruído parece diminuir com um aumento no conteúdo de lantânio, possivelmente indicando uma diminuição na cristalinidade com a adição do dopante. Além disso, não foram observadas reflexões secundárias relacionadas à formação de óxidos de lantânio, o que é uma forte indicação de que o lantânio foi inserido na estrutura do espinélio. Um alargamento das reflexões aponta para um pequeno tamanho de cristalito. Também foi realizado um refinamento *Rietveld* nos difratogramas.

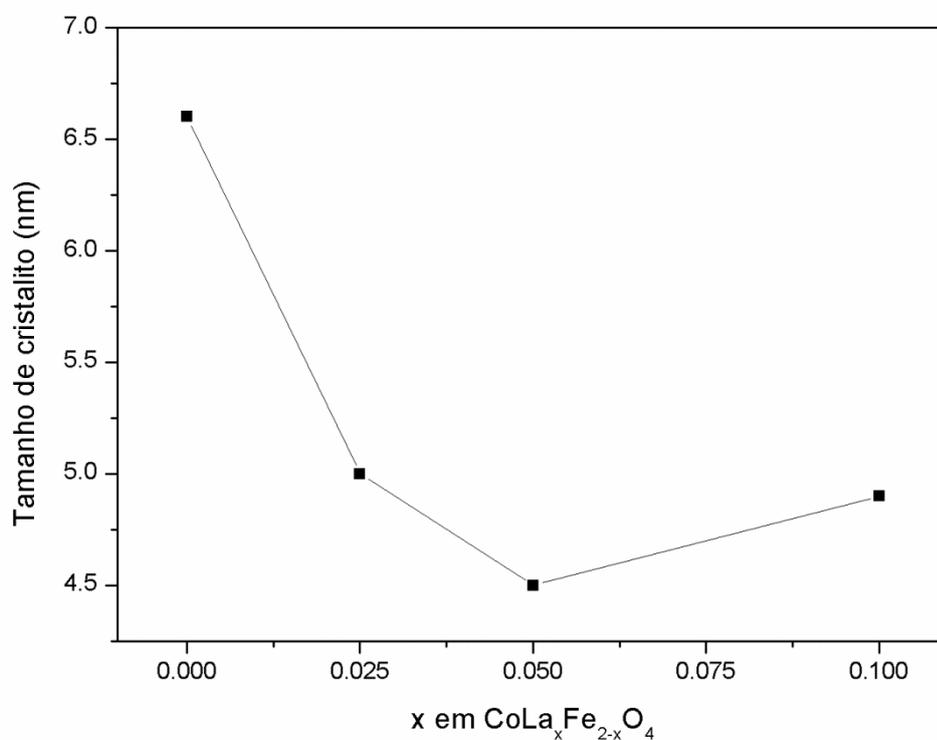


Figura 5.3. Resultados do tamanho de cristalito das amostras pela aplicação da equação de *Scherrer* sobre os difratogramas de raios-X.

Os resultados são mostrados na Figura 5.4. Os parâmetros da rede diminuíram com um aumento na substituição do lantânio, o que não era esperado. O lantânio trivalente  $\text{La}^{3+}$  tem um raio iônico muito maior (1,216 Å) que o do íon  $\text{Fe}^{3+}$  (0,65 Å) [35]; portanto, a célula unitária deveria se expandir com quantidades crescentes do lantanídeo. No entanto, o oposto é observado

[57]. Na literatura, contrações na microestrutura têm sido relatadas como uma compensação pela grande deformação esperada dos cristais. Devido ao tamanho do raio iônico de  $\text{La}^{3+}$ , há uma tendência de aumentar o parâmetro da rede. Como compensação por essa alteração forçada pela substituição na célula unitária, a tensão de contração tentaria diminuí-la [9,29,35].

Quanto à controvérsia sobre a inserção de terras raras, Tsvetkov [28] observa por difração de nêutrons que o cátion  $\text{Fe}^{3+}$  não é substituído por íons  $\text{Ln}^{3+}$ , especialmente  $\text{La}^{3+}$ . No entanto, a maioria dos íons lantanídeos possui grandes seções transversais de absorção para feixes de nêutrons [44]. Assim, mudanças estruturais que possam indicar esse fenômeno podem ser tão pequenas que não são detectáveis pela técnica utilizada, embora os dados do DRX revelem a influência dos íons modificadores. O autor considerou em seu trabalho a ausência de fases secundárias nos difratogramas como prova de íons  $\text{Ln}^{3+}$  entrando na estrutura do espinélio, principalmente em conteúdo muito baixo, abaixo do limite de detecção do método [28,31].

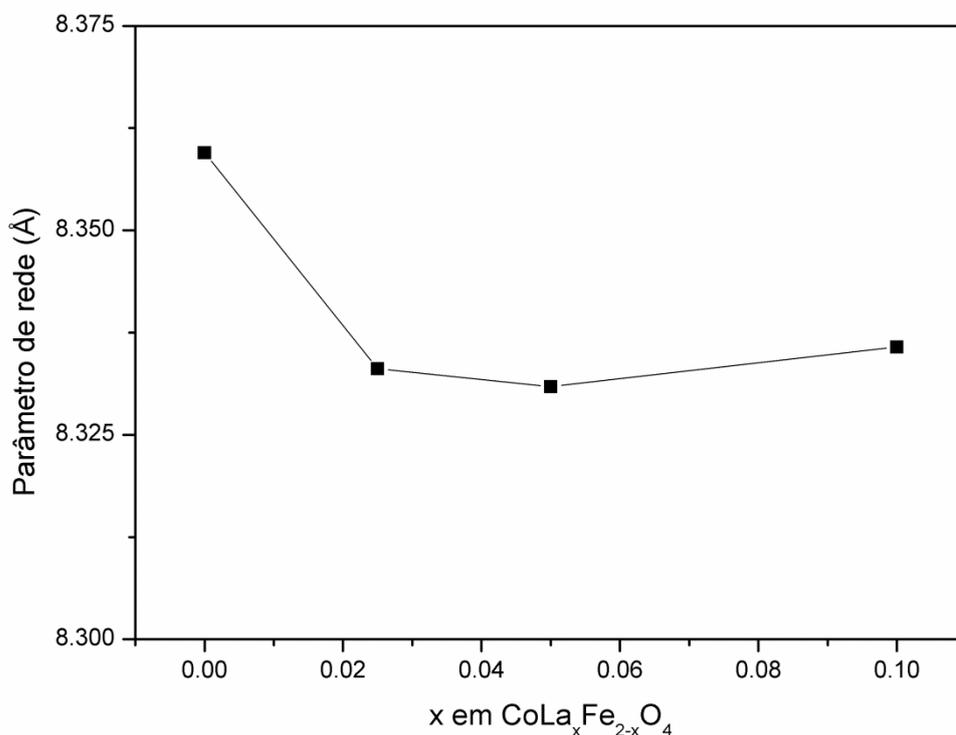


Figura 5.4. Parâmetros de rede obtidos por refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-X das amostras produzidas  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .

### 5.2.2 Espectroscopia Raman

. Para analisar o efeito do  $\text{La}^{3+}$  no grau de inversão das ferritas produzidas, as amostras foram submetidas à espectroscopia Raman. Os resultados estão representados na Figura 5.5. Os espectros de todas as amostras indicaram apenas espinélio na rede, sem nenhum outro sinal que pudesse indicar a formação de óxidos secundários de lantânio. O grupo espinélio possui cinco modos ativos Raman:  $A_{1g}$ ,  $E_g$ , e três sinais  $T_{2g}$  [9]. A amostra  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mostra os modos  $T_{2g}$  e  $A_{1g}$  em  $470\text{ cm}^{-1}$  e  $670\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, correspondendo aos modos vibracionais associados aos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente.

Estudos anteriores já demonstraram que essa via sintética está relacionada a um baixo grau de inversão da estrutura [58]. Portanto, os modos vibracionais em  $470$  e  $670\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados ao ferro octaédrico e ao cobalto tetraédrico, respectivamente. Após um aumento inicial no conteúdo de lantânio, é observado um desvio para o vermelho no modo  $A_{1g}$  no espectro da amostra  $\text{CoLa}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ . Esse fenômeno pode estar relacionado ao movimento do  $\text{Fe}^{3+}$  em direção aos sítios tetraédricos; isto é, um aumento no grau de inversão [59].

Tal variação no número de onda com o aumento de elementos dopantes de terras raras reflete uma tendência semelhante observada na literatura [27]. Essa mudança para números de onda inferiores pode ser explicada pela massa levemente mais baixa do cátion trivalente quando comparado ao  $\text{Co}^{2+}$ . Portanto, a massa reduzida é menor e essa vibração requer menos energia para ser ativada e, conseqüentemente, é deslocada para valores mais baixos. Após a transposição do ferro, o íon  $\text{Co}^{2+}$  se move para a posição octaédrica, incorrendo em um maior grau de inversão [19,60,61]. Essa tendência também é observada nas amostras  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  e  $\text{CoLa}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ . Mesmo a menor quantidade estudada de dopante causou uma completa reorganização do arranjo catiônico. Conseqüentemente, os resultados indicaram que um aumento no teor de  $\text{La}^{3+}$  tem um efeito significativo na estrutura cristalina.

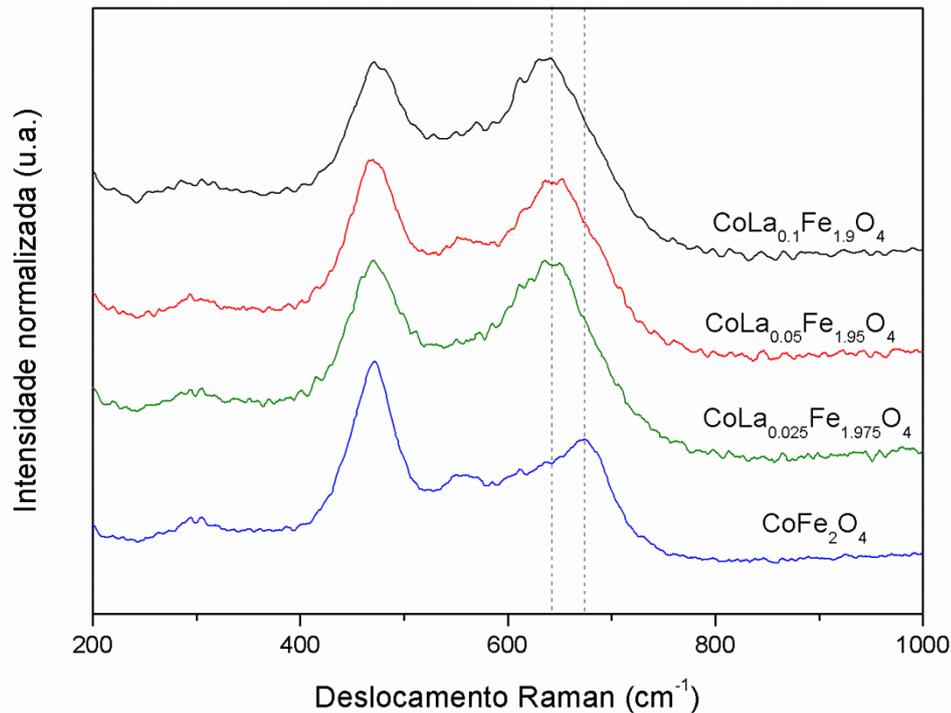


Figura 5.5. Espectros Raman das amostras  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  preparadas via síntese sol-gel.

### 5.3 Morfologia das ferritas sintetizadas

#### 5.3.1 Microscopia de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos materiais preparados são mostradas na Figura 5.6. Em geral, as amostras exibem uma forma esférica com tamanhos de partículas muito pequenos. Na amostra não dopada (Figura 5.6a), os tamanhos médios de partícula variaram de 8 a 12 nm. Após um aumento inicial do dopante, os tamanhos das partículas se encontram entre 5,5 e 10 nm. Pode-se notar uma diminuição geral progressiva no tamanho das partículas ao longo do aumento no conteúdo de  $\text{La}^{3+}$ . Um alto grau de aglomeração é observado em todas as amostras, como esperado, devido ao seu tamanho nanométrico, o que reforça a ação das forças de van der Waals. Além disso, a natureza magnética do material também favorece a aglomeração [25].

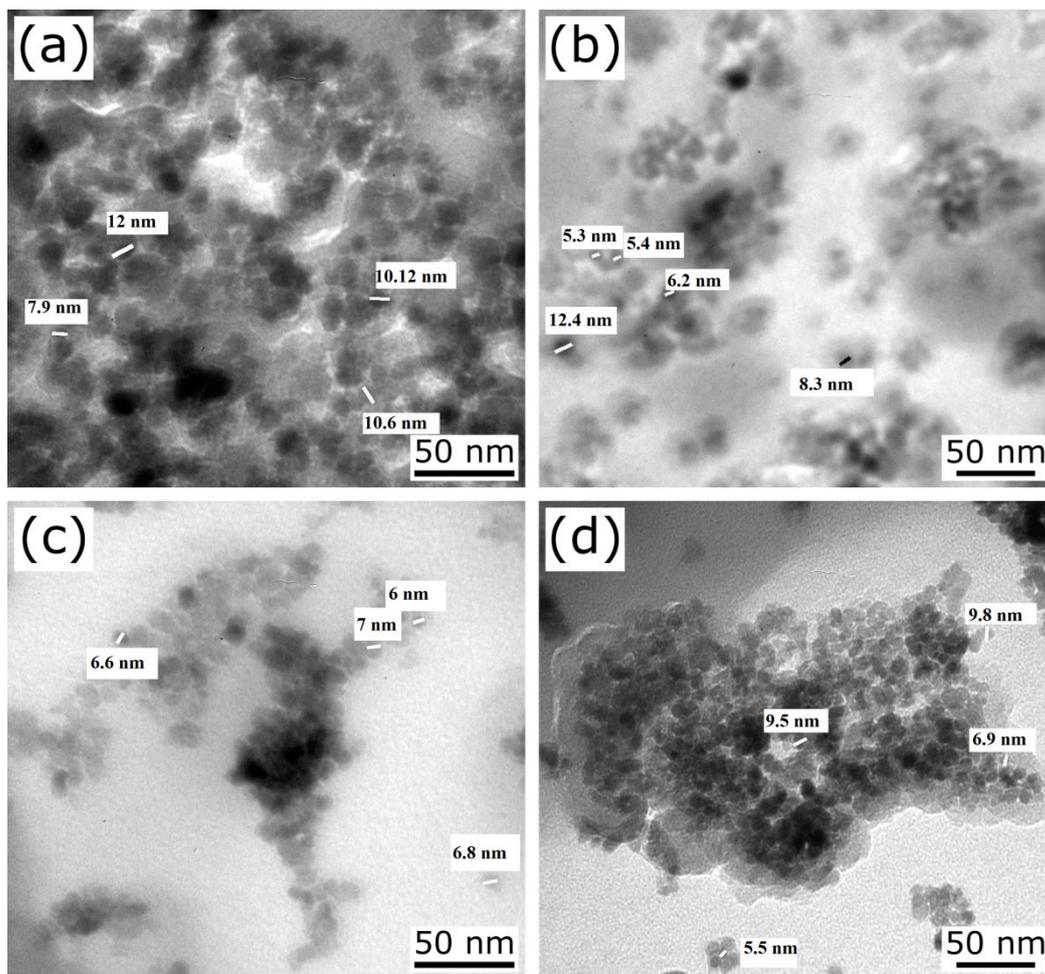


Figura 5.6. Imagens MET das amostras  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . a)  $x = 0$ ; b)  $x = 0,025$ ; c)  $x = 0,05$ ; d)  $x = 0,1$ .

Aumentos na  $A_s$  são um dos principais objetivos a serem alcançados no desenvolvimento de novos adsorventes [8,41,62]. A Figura 5.7 mostra as áreas de superfície das ferritas dopadas com lantânio obtidas através da aplicação do modelo BET nas isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ . A área superficial exibe um aumento com o aumento do teor da terra rara. Apesar da aglomeração observada nas imagens de MET (Figura 5.3), foram alcançados valores altos de área específica. Essa propriedade cresce de  $74,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  na amostra não dopada para  $109,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  na amostra  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ , com uma pequena diminuição para a maior concentração de lantânio ( $\text{CoLa}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ), como pode ser observado na Figura 5.7. Portanto, também por meio dessa metodologia, a diminuição relativa no tamanho dos cristalitos é observada ao longo de um

aumento no conteúdo de lantânio. Os tamanhos médios obtidos via MET (Figura 5.6) estão de acordo com os dados da análise BET (Figura 5.7).

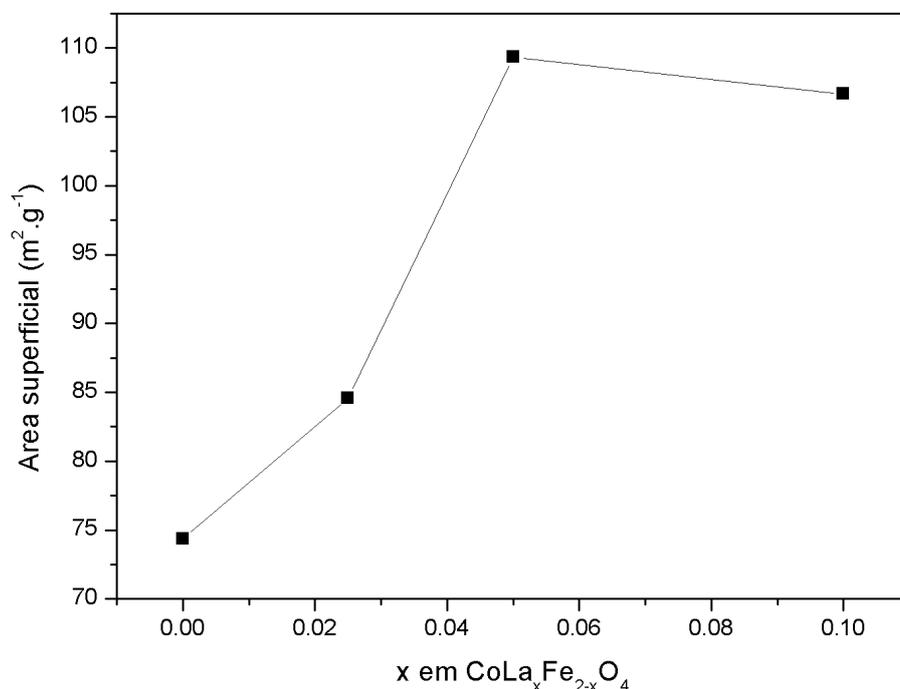


Figura 5.7. Área superficial obtida através da aplicação do método BET nas isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  das nanopartículas  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . As linhas são apenas auxílios visuais.

## 5.4 Propriedades ópticas

### 5.4.1 Refletância difusa

Como uma das principais aplicações desses materiais está no campo da fotocatalise [57], também foi estudado o comportamento óptico das amostras preparadas. A Figura 5.8 mostra os espectros de refletância difusa de todas as amostras. Um alto nível de absorção (de cerca de 90%) na região do UV-Vis pode ser observado nos espectros de todas as amostras, sugerindo um comportamento semicondutor [63]. O aumento da absorção na região do infravermelho também foi observado ao longo da adição de lantânio. Uma relação ligeiramente inversa é observada nos comprimentos de onda visíveis. A

estrutura fina do espectro de refletância não é afetada pela adição de  $\text{La}^{3+}$ , embora a refletância diminua com o aumento do conteúdo de  $\text{La}^{3+}$ , onde também há diminuição do tamanho das partículas. A literatura frequentemente relata o comportamento oposto; a diminuição no tamanho das partículas é seguida por um aumento na absorção da luz visível [57,64].

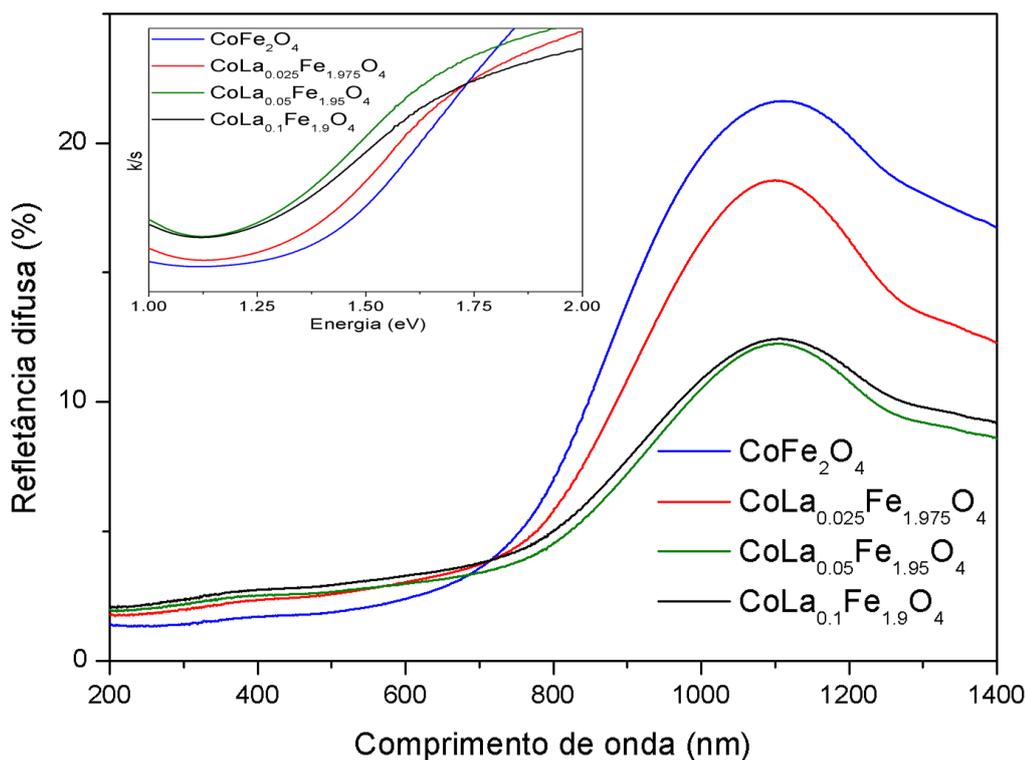


Figura 5.8. Refletância difusa das amostras  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .

Devido à variação observada nas curvas de refletância (Figura 5.8), foi realizada uma extração do *band gap* óptico dos materiais produzidos; as curvas de refletância foram submetidas ao método de Kubelka-Munk [57,62]. Os resultados estão descritos no *inset* da Figura 5.8. Foi determinado um *band gap* indireto característico de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , variando de 1,35 a 1,1 eV, decrescendo com o aumento da quantidade da terra rara. Este também é um efeito oposto ao encontrado na literatura para a dopagem com  $\text{La}^{3+}$  [57].

A diminuição no tamanho de cristalito gera uma tendência a um aumento no *band gap*, devido aos efeitos de confinamento quântico, o que está relacionado ao tamanho de partícula reduzido observado na análise MET (Figura 5.6). No entanto, observou-se o oposto, ou seja, uma diminuição progressiva no *band gap* com o

aumento da quantidade de lantânio. Três hipóteses são propostas para explicar esse efeito: (i) a supressão da banda de energia por interações eletrostáticas enfraquecidas devido ao grande raio iônico de  $\text{La}^{3+}$  [27]; (ii) a geração de estados  $4f-3d$  menos energéticos causados pela interação  $\text{La}^{3+} - M^{2+}/M^{3+}$ ; (iii) o maior grau de inversão induzido pela presença de  $\text{La}^{3+}$ , conforme observado no espectro Raman das amostras dopadas (Figura 5.5). Todos os três efeitos poderiam ter induzido a diminuição do intervalo de banda das amostras dopadas. Este decréscimo no *band gap* torna esses materiais muito interessantes para aplicações fotocatalíticas, dado o aumento do potencial de captação de luz das amostras dopadas.

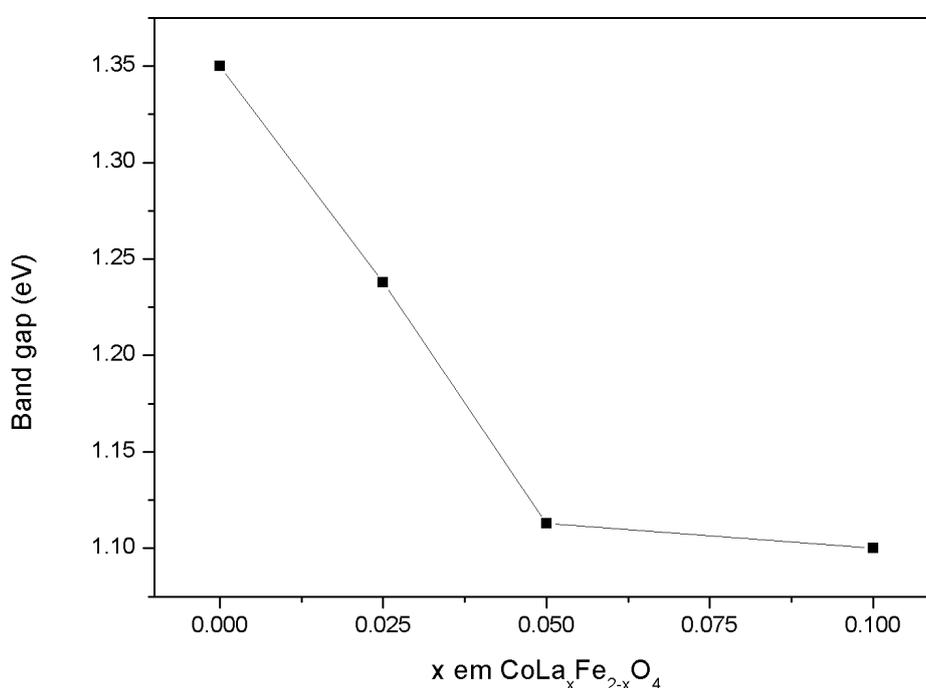


Figura 5.9. Variação do band gap óptico obtido pela aplicação do método Kubelka-Munk nos espectros de refletância difusa das nanopartículas de  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  produzidas. As linhas são apenas auxílios visuais.

## 5.5 Propriedades Magnéticas

### 5.5.1 Curvas de histerese magnética

Como os materiais preparados podem ser utilizados como adsorventes magnéticos avançados. Portanto, o conhecimento de seu comportamento magnético é fundamental. A Figura 5.10 mostra as curvas de magnetização

obtidas das amostras em função do campo coercitivo ( $H_c$ ) à temperatura ambiente. Os valores de magnetização de remanência, saturação máxima, coercividade e *squareness* são relatados para todas as amostras na Tabela 5.1.

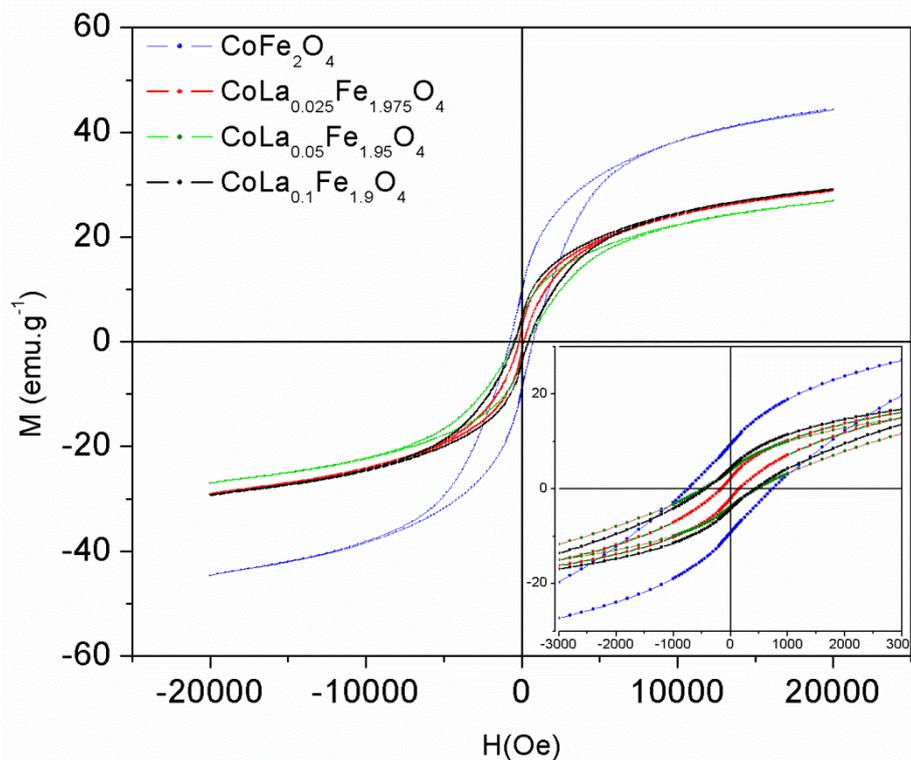


Figura 5.10. Curva de histerese magnética das amostras  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .

Tabela 5.1. Dados das curvas de histerese magnética das amostras  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ .

x	Mr (emu.g <sup>-1</sup> )	M* (emu.g <sup>-1</sup> )	Hc (Oe)	Squareness (Mr/M*)
0	9,31	44,6	740	0,209
0,025	2,16	29,0	158	0,074
0,05	3,86	27,0	475	0,143
0,1	4,29	29,3	435	0,146

Os valores de coercividade ( $H_c$ ) variaram entre 158 e 740 Oe. Inicialmente, o campo coercitivo observado na amostra não dopada é característico dos materiais magnéticos duros. A amostra de ferrita não dopada apresentou coercividade de 740 Oe e  $M^*$  de 44,6 emu.g<sup>-1</sup>. Observa-se uma diminuição desses valores para cerca de 158 Oe (78,6% de redução) e uma diminuição de  $M^*$  para 29,0 emu.g<sup>-1</sup> para o primeiro aumento na concentração de lantânio, isto é, a amostra  $\text{CoLa}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ . Há uma diminuição notável nos valores de coercividade exibidos por esta amostra.

Os possíveis mecanismos para o comportamento magnético das nanopartículas ainda são amplamente debatidos. Na escala nanométrica, um distúrbio na superfície do cristal leva à falta de colinearidade de momentos magnéticos [20]. Este efeito é comumente atribuído a uma configuração magnética de domínio único [35]. O menor tamanho de cristalito desta amostra pode estar afetando a coercividade. Essa diminuição observada pode ser uma indicação de que as ferritas dopadas com lantânio já estão em tamanhos pertencentes à região superparamagnética ou de domínio único [44,45,65,66]. Portanto, os cristalitos supostamente são tão pequenos que tendem a um comportamento superparamagnético, isto é, coercividade nula. A relação superfície/volume aumenta e os efeitos da superfície começam a agir de

maneira a afetar a ordem de rotação, o que também se reflete na diminuição da magnetização máxima [30].

A força do acoplamento de rotação nos íons lantanídeos – neste caso, os *spins* do orbital  $4f$  do íon  $\text{La}^{3+}$  – contribui para a anisotropia magnética [44,45]. As nanopartículas magnéticas anisotrópicas têm um eixo fácil que se alinha na presença de um campo magnético, o que está diretamente relacionado à diminuição do  $H_c$ . Por outro lado, o valor reduzido de  $H_c$  não pode ser atribuído à anisotropia magnetocristalina (MCA) maximizada gerada por  $\text{Co}^{2+}$ , movendo-se para o sítio octaédrico (como visto no espectro de Raman, Figura 5.5) [45]. Se fosse esse o caso, seria esperado um aumento na coercividade. Portanto, a inserção do lantânio afeta a coercividade das amostras por seu efeito no tamanho médio das partículas e não pelo efeito na distribuição catiônica entre os sítios octaédrico e tetraédrico.

O  $M^*$  das amostras também mostrou ser influenciado pela presença de lantânio. A ferrita de cobalto não dopada apresentou um valor de saturação de  $44,6 \text{ emu.g}^{-1}$ , seguida de diminuição para aproximadamente  $29,0 \text{ emu.g}^{-1}$  para todas as amostras dopadas. O grau de inversão discutido anteriormente nos ensaios de espectrometria Raman (Figura 5.5) pode estar diretamente relacionado aos valores de saturação medidos. Como  $M^*$  depende da magnitude dos momentos magnéticos líquidos na célula unitária, o rearranjo catiônico no cristal se refletiu nos resultados de  $M^*$  [20,67]. Como uma propriedade intrínseca, a magnetização da saturação é predominantemente dependente da distribuição dos cátions entre os sítios octaédricos e tetraédricos [20,35].

Os espectros Raman das amostras dopadas indicaram um arranjo catiônico final semelhante; portanto, os valores de  $M^*$  devem ser muito semelhantes. O distúrbio referido nos momentos magnéticos gerados pela redução no tamanho de cristalito também se reflete na redução de  $M^*$ . Uma relação linear ( $R = 0,977$ ) foi observada entre o tamanho dos cristalitos e  $M^*$ , como pode ser visto na Figura 5.11. Nos materiais ferrimagnéticos, o acoplamento magnético proposto na estrutura cristalina é  $\text{Me-O-Me}$ , ou uma interação de supertroca [45]. A interferência no mecanismo – que pode ser atribuída às operações de redução de simetria [25,67] causadas pela presença

de dopante – rompe a referida ligação e, portanto, reduz a magnetização do material, como observado em nestes experimentos.

Nas amostras  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  e  $\text{CoLa}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ , os valores de  $H_c$  são bastante semelhantes, de 475 e 435 Oe, respectivamente, ambos maiores quando comparados à amostra  $\text{CoLa}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ . A MCA elevada do cátion  $\text{Co}^{2+}$  localizado no sítio octaédrico pode estar afetando a coercividade, conforme observado no ciclo de histerese [45,68]. Com um aumento no conteúdo de lantânio, os momentos de rotação não são alinhados (como resultado do distúrbio de rotação) no eixo fácil, o que tende a aumentar o valor de  $H_c$ , devido ao aumento da MCA [57]. Esses valores de  $H_c$  são inferiores aos encontrados na literatura para ferritas de cobalto com tamanho de cristalito semelhante e sintetizados por métodos citrato-nitrato. Mansour *et al.* encontraram coercividades de 1153 Oe para  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  e 1188.30 Oe para  $\text{CoLa}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  preparadas por um método semelhante [35].

Pesquisas com outras terras raras supõem que os íons  $\text{Ln}^{3+}$  não sejam diretamente responsáveis pela alteração nessas propriedades; em vez disso, o tamanho da partícula pode ter contribuído fortemente para essas alterações [28]. No entanto, assumindo que as amostras  $\text{CoLa}_{0,025}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  e  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  tenham formato e tamanho de cristalitos semelhantes (Figuras 5.6 e 5.7), tanto o grau de inversão quanto a MCA, provavelmente são responsáveis por esses resultados de  $H_c$ . O  $M^*$  da amostra  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$  foi de  $27,0 \text{ emu.g}^{-1}$  e também permaneceu constante na amostra  $\text{CoLa}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$  (Tabela 5.1). Uma vez que as amostras preparadas na presença de terras raras apresentam um grau de inversão equivalentes, também apresentam valores de magnetização máxima semelhantes.

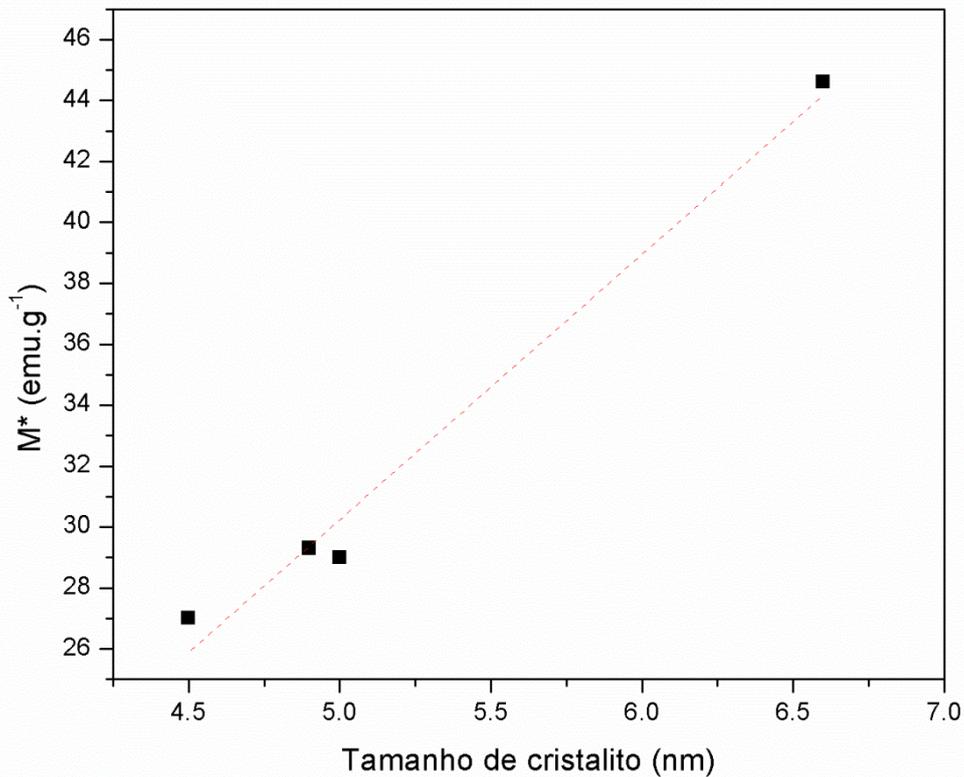


Figura 5.11.  $M^*$  em função do tamanho de cristalito das amostras de  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ . A linha vermelha tracejada é o resultado de um ajuste linear.

## 6 Considerações finais

A temperatura de síntese mostrou-se ideal e adequada para a obtenção das  $\text{CoLa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ , pois não foram geradas fases secundárias que pudessem indicar conteúdo de  $\text{La}^{3+}$  fora da estrutura do espinélio. Além disso, mostrou-se energeticamente eficiente nos aspectos que envolvem o processo de dopagem. Além disso, um tamanho de partícula muito pequeno foi alcançado, como mostrado pelas imagens MET e análise BET. Os resultados mostram a notável influência do conteúdo de  $\text{La}^{3+}$  na As e nas propriedades magnéticas das ferritas de cobalto preparadas. Nessa situação, houve um aumento na área superficial de quase 70% com a adição de dopante. Um dos principais pontos no estudo com adsorventes é a obtenção de uma área superficial mais alta [40,41]. O aumento obtido foi maior em comparação com o resultado descrito por Wu *et al.*, que previamente relataram avanços na área superficial usando ferritas dopadas com  $\text{La}^{3+}$  [40]. Além disso, amostras com maior área

superficial apresentaram melhores resultados em ensaios realizados com adsorção de alaranjado de metila [40,42] e vermelho Congo [40,43]. Outra aplicação avançada na remoção de antibióticos também foi realizada usando materiais de ferrita semelhantes [41]. Dadas as propriedades exibidas pelas nanoferritas dopadas produzidas e o comportamento das ferritas análogas, esses materiais são muito promissores para aplicação futura como material de adsorção avançado, tendo em vista sua elevada área superficial e a notável resposta óptica.

## 7 CONCLUSÕES

- Através do método de síntese empregado e das caracterizações realizadas, foi possível sintetizar pelo método sol-gel ferrita de cobalto dopada com lantânio a 300°C.
- O método sol-gel apresentado levou a esta produção bem-sucedida, como pode ser observado pelos picos característicos de espinélio obtidos nos difratogramas de raios-X.
- Os espectros de Raman mostram que a inserção do lantânio causa uma completa reorganização do arranjo catiônico da ferrita do espinélio, com uma tendência a um caráter inverso quando o dopante é adicionado à estrutura.
- As partículas não dopadas têm um tamanho médio de aproximadamente 10 nm, enquanto as dopadas mostram uma diminuição nesse parâmetro.
- A análise BET mostra um aumento na área de superfície das amostras dopadas, com um máximo de  $109,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para a composição  $\text{CoLa}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ .
- O *band gap* óptico das amostras é reduzido de 1,35 para 1,1 eV nas amostras dopadas.
- Os parâmetros magnéticos da amostra  $\text{CoLa}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$  mostraram uma redução na coercividade de aproximadamente 80%, enquanto uma diminuição na magnetização máxima foi observada para todas as amostras dopadas.
- As propriedades magnéticas, acopladas à diminuição observada no *band gap* e ao aumento da área superficial, tornam os materiais preparados ideais para aplicações como materiais adsorventes avançados.

## 8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização do trabalho experimental e da obtenção dos resultados objetivados, sugerem-se os seguintes temas a serem realizados em trabalhos futuros:

- Realizar ensaios de adsorção de corantes, variando-se o pH de solução;
- Obter ferritas com maiores valores de área superficial;
- Estudar os efeitos do aumento da área superficial na capacidade de absorção das ferritas.
- Sintetizar as ferritas utilizando outros métodos de síntese (ex: utilizando microondas);
- Variar o tipo de dopante utilizado na síntese (ex: Zn, Ni, Nb);
- Avaliar a degradação de efluentes emergentes a partir da utilização da ferrita de cobalto.
- Determinar os mecanismos de adsorção envolvidos.

## REFERÊNCIAS

- [1] N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Rachna, Water purification by using Adsorbents: A Review, *Environ. Technol. Innov.* 11 (2018) 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
- [2] J. Venturini, Application of Ferrite Nanoparticles in Wastewater Treatment, in: A. Kopp Alves (Ed.), *Nanomater. Eco-Friendly Appl.*, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 141–151. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-26810-7\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-26810-7_9).
- [3] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review, *Sep. Purif. Technol.* 188 (2017) 399–422. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>.
- [4] M.R. Hassan, M.I. Aly, Adsorptive removal of cesium ions from aqueous solutions using synthesized Prussian blue/magnetic cobalt ferrite nanoparticles, *Part. Sci. Technol.* (2018). <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1539799>.
- [5] M.A. Khan, M. Otero, M. Kazi, A.A. Alqadami, S.M. Wabaidur, M.R. Siddiqui, Z.A. Allothman, S. Sumbul, Unary and binary adsorption studies of lead and malachite green onto a nanomagnetic copper ferrite/drumstick pod biomass composite, *J. Hazard. Mater.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.072>.
- [6] Z. Ding, W. Wang, Y. Zhang, F. Li, J.P. Liu, Synthesis, characterization and adsorption capability for Congo red of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 640 (2015) 362–370. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.020>.
- [7] L.P. Lingamdinne, Y.-L. Choi, I.-S. Kim, J.-K. Yang, J.R. Koduru, Y.-Y. Chang, Preparation and characterization of porous reduced graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nanocomposite for adsorption removal of radionuclides, *J. Hazard. Mater.* 326 (2017) 145–156. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.035>.

- [8] D.H.K. Reddy, Y.-S. Yun, Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?, *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 90–111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.01.012>.
- [9] W. Wang, Z. Ding, X. Zhao, S. Wu, F. Li, M. Yue, J.P. Liu, Microstructure and magnetic properties of  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Ni, \text{ and } Mn$ ) ferrite nanocrystals prepared using colloid mill and hydrothermal method, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 17A328. <https://doi.org/10.1063/1.4917463>.
- [10] Ç.E. Demirci, P.K. Manna, Y. Wroczynskyj, S. Aktürk, J. van Lierop, Lanthanum ion substituted cobalt ferrite nanoparticles and their hyperthermia efficiency, *J. Magn. Magn. Mater.* 458 (2018) 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.03.024>.
- [11] K.T. Ramesh, Mechanical Failure Processes in Nanomaterials, in: *Nanomaterials*, Springer US, Boston, MA, 2009: pp. 179–213. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-09783-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-0-387-09783-1_6).
- [12] C. Jiang, P. Hoi Chan, C. Wah Leung, P. Pong,  $CoFe_2O_4$  Nanoparticle-Integrated Spin-Valve Thin Films Prepared by Interfacial Self-Assembly, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 22508–22516. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07242>.
- [13] 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 ( $CoFe_2O_4$ ): A route to tuning its magnetic and mechanical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3442–3449. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.030>.
- [14] L. Bo, Y. Hu, Z. Zhang, M. Balanay, H. Fan, J. Tong, Highly efficient oxidation of cyclopentene catalyzed by magnetically recoverable Ca – Co ferrite spinels with high solvent selectivity, *Polyhedron.* 154 (2018) 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.037>.
- [15] R. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8>.
- [16] P. Michler, *Single Semiconductor Quantum Dots*, Springer Berlin

- Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-87446-1>.
- [17] B.D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470386323>.
- [18] L. Zhao, H. Yang, X. Zhao, L. Yu, Y. Cui, S. Feng, Magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite doped with rare earth ion, Mater. Lett. 60 (2006) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.017>.
- [19] S. Burianova, J. Poltiero Vajpravova, P. Holec, J. Plocek, D. Niznansky, Surface spin effects in La-doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by microemulsion route, J. Appl. Phys. 110 (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.3642992>.
- [20] D. Lisjak, A. Mertelj, Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications, Prog. Mater. Sci. 95 (2018) 286–328. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.03.003>.
- [21] L. LANDAU, E. LIFSHITZ, On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies, in: Perspect. Theor. Phys., Elsevier, 1992: pp. 51–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-036364-6.50008-9>.
- [22] E.M. Purcell, D.J. Morin, Electricity and Magnetism, 2012.
- [23] J.M.D. Coey, Introduction, in: J.M.D. Coey (Ed.), Magn. Mater., Cambridge University Press, Cambridge, 2010: pp. 1–23. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000.002>.
- [24] S. Kumar, S. Munjal, N. Khare, Metal-semiconductor transition and Seebeck inversion in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, J. Phys. Chem. Solids. 105 (2017) 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.02.003>.
- [25] 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 (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): A pathway to switching the inversion degree of spinels, J. Magn. Mater. 482 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.057>.
- [26] V. Harris, Modern Microwave Ferrites, IEEE Trans. Magn. - IEEE TRANS

MAGN. 48 (2012) 1075–1104.  
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2180732>.

- [27] S. Joshi, M. Kumar, S. Chhoker, A. Kumar, M. Singh, Effect of Gd<sup>3+</sup> substitution on structural, magnetic, dielectric and optical properties of nanocrystalline CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Magn. Magn. Mater.* 426 (2017) 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.090>.
- [28] M. Tsvetkov, M. Milanova, I. Ivanova, D. Neov, Z. Cherkezova-zheleva, Phase composition and crystal structure determination of cobalt ferrite , modified with Ce , Nd and Dy ions by X-ray and neutron diffraction, *J. Mol. Struct.* 1179 (2019) 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.083>.
- [29] M. Hashim, M. Raghasudha, S.S. Meena, J. Shah, S.E. Shirsath, S. Kumar, D. Ravinder, P. Bhatt, Alimuddin, R. Kumar, R.K. Kotnala, Influence of rare earth ion doping (Ce and Dy) on electrical and magnetic properties of cobalt ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 449 (2018) 319–327. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.023>.
- [30] L. Kumar, M. Kar, Effect of La<sup>3+</sup> substitution on the structural and magnetocrystalline anisotropy of nanocrystalline cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>-xLa<sub>x</sub>O<sub>4</sub>), *Ceram. Int.* 38 (2012) 4771–4782. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.065>.
- [31] D. Li, Y. Sun, P. Gao, X. Zhang, H. Ge, Structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized via a template-assisted sol – gel method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16529–16534. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.006>.
- [32] I.H. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood, Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite synthesis by co-precipitation route, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.05.032>.
- [33] M.A. Almessiere, Y. Slimani, S. Güner, M. Nawaz, A. Baykal, F. Aldakheel, S. Akhtar, I. Ercan, İ. Belenli, B. Özçelik, Magnetic and structural characterization of Nb<sup>3+</sup>-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Ceram. Int.* 45 (2019) 8222–8232.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.125>.

- [34] W.C. Kim, S.W. Lee, S.J. Kim, S.H. Yoon, C.S. Kim, Magnetic properties of Y-, La-, Nd-, Gd-, and Bi-doped ultrafine CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel grown by using a sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* 215–216 (2000) 217–220. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00121-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00121-9).
- [35] S.F. Mansour, O.M. Hemeda, S.I. El-Dek, B.I. Salem, Influence of La doping and synthesis method on the properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals, *J. Magn. Magn. Mater.* 420 (2016) 7–18. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.082>.
- [36] S. Karimunnesa, A.K.M.A. Ullah, M.R. Hasan, F.S. Shanta, R. Islam, M.N.I. Khan, Effect of holmium substitution on the structural, magnetic and transport properties of CoFe<sub>2</sub>-xHoxO<sub>4</sub> ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 457 (2018) 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.077>.
- [37] W.C. Kim, S.W. Lee, S.J. Kim, S.H. Yoon, C.S. Kim, Magnetic properties of Y-, La-, Nd-, Gd-, and Bi-doped ultrafine CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel grown by using a sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* 215 (2000) 217–220. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00121-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00121-9).
- [38] S. Karimunnesa, A.K.M.A. Ullah, M.R. Hasan, F.S. Shanta, R. Islam, M.N.I. Khan, Effect of holmium substitution on the structural, magnetic and transport properties of CoFe<sub>2</sub>-xHoxO<sub>4</sub> ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 457 (2018) 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.077>.
- [39] M.H. Abdellatif, G.M. El-Komy, A.A. Azab, M. Salerno, Crystal field distortion of La<sup>3+</sup> ion-doped Mn-Cr ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* 447 (2018) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.09.040>.
- [40] X. Wu, Z. Ding, N. Song, L. Li, W. Wang, Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles, 42 (2016) 4246–4255. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.100>.
- [41] M. Li, Y. Liu, G. Zeng, N. Liu, S. Liu, Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review, *Chemosphere.* 226 (2019) 360–380.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.117>.

- [42] B. Zhao, Z. Nan, One-pot synthesis of  $Zn_{1-x}La_xFe_2O_4$  clusters without any template and their possible application in water treatment, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6581–6586. <https://doi.org/10.1039/c1jm13406j>.
- [43] L. Wang, J. Li, Y. Wang, L. Zhao, Preparation of nanocrystalline  $Fe_{3-x}La_xO_4$  ferrite and their adsorption capability for Congo red, *J. Hazard. Mater.* 196 (2011) 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.032>.
- [44] M.L. Kahn, Z.J. Zhang, Synthesis and magnetic properties of  $CoFe_2O_4$  spinel ferrite nanoparticles doped with lanthanide ions, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3651–3653. <https://doi.org/10.1063/1.1377621>.
- [45] K.L. Routray, S. Saha, D. Behera, Rare-earth ( $La^{3+}$ ) substitution induced changes in the structural, dielectric and magnetic properties of nano- $CoFe_2O_4$  for high-frequency and magneto-recording devices, *Appl. Phys. A.* 125 (2019) 328. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2615-8>.
- [46] S. Thankachan, B.P. Jacob, S. Xavier, E.M. Mohammed, Effect of samarium substitution on structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 348 (2013) 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.07.065>.
- [47] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horizons.* 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- [48] B.C. Brightlin, S. Balamurugan, The effect of post annealing treatment on the citrate sol–gel derived nanocrystalline  $BaFe_{12}O_{19}$  powder: structural, morphological, optical and magnetic properties, *Appl. Nanosci.* 6 (2016) 1199–1210. <https://doi.org/10.1007/s13204-016-0531-1>.
- [49] P. Vaqueiro, M.A. López-Quintela, Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium-Iron Garnet Synthesized by the Sol-Gel Method, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2836–2841. <https://doi.org/10.1021/cm970165f>.
- [50] D. Makovec, A. Kodre, I. Arčon, M. Drofenik, Structure of manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed

- microemulsions, *J. Nanoparticle Res.* 11 (2009) 1145–1158.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-008-9510-0>.
- [51] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, J.L. Duan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route, 321 (2009) 1838–1842.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.098>.
- [52] Y. Sun, Y. Diao, H. Wang, G. Chen, M. Zhang, M. Guo, Synthesis , structure and magnetic properties of spinel ferrite ( Ni , Cu , Co ) Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub> from low nickel matte, *Ceram. Int.* 43 (2017) 16474–16481.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.029>.
- [53] G. de Souza Celente, G.S. Colares, P. da Silva Araújo, Ê.L. Machado, E.A. Lobo, Acute ecotoxicity and genotoxicity assessment of two wastewater treatment units, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020).  
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07308-y>.
- [54] W. Wang, Z. Ding, M. Cai, H. Jian, Z. Zeng, F. Li, J.P. Liu, Synthesis and high-efficiency methylene blue adsorption of magnetic PAA/MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 346 (2015) 348–353.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.031>.
- [55] D. Nelis, D. Mondelaers, G. Vanhoyland, A. Hardy, K. Van Werde, H. Van den Rul, M.K. Van Bael, J. Mullens, L.C. Van Poucke, J. D’Haen, Synthesis of strontium bismuth niobate (SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) using an aqueous acetate–citrate precursor gel: thermal decomposition and phase formation, *Thermochim. Acta.* 426 (2005) 39–48.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.07.005>.
- [56] K.N. Kim, H.-R. Jung, W.-J. Lee, Hollow cobalt ferrite–polyaniline nanofibers as magnetically separable visible-light photocatalyst for photodegradation of methyl orange, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 321 (2016) 257–265.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.007>.
- [57] 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.* 45 (2019) 6236–6242. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.102>.
- [58] J. Venturini, R.Y.S. Zampiva, D.H. Piva, R.H. Piva, J.B.M. da Cunha, C.P. Bergmann, Conductivity Dynamics of Metallic-to-Insulator Transition near Room Temperature in Normal Spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, *J. Mater. Chem. C.* (2018). <https://doi.org/10.1039/c8tc00099a>.
- [59] R.S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, J. Švec, V. Enev, M. Hajdúchová, Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2017) 045002. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa853a>.
- [60] K.N. Kim, H.-R. Jung, W.-J. Lee, Hollow cobalt ferrite–polyaniline nanofibers as magnetically separable visible-light photocatalyst for photodegradation of methyl orange, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 321 (2016) 257–265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.02.007>.
- [61] C.S. Kim, Y.R. Uhm, S.B. Kim, J.G. Lee, Magnetic properties of Y<sub>3</sub>-XLaxFe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin films grown by a sol-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* 215–216 (2000) 551–553. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00217-1).
- [62] L. Zhang, J. Lian, L. Wang, J. Jiang, Z. Duan, L. Zhao, Markedly enhanced coercive field and Congo red adsorption capability of cobalt ferrite induced by the doping of non-magnetic metal ions, *Chem. Eng. J.* 241 (2014) 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.071>.
- [63] G.H. Jonker, Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite, *J. Phys. Chem. Solids.* 9 (1959) 165–175. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90206-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90206-9).
- [64] T.R. Tatarchuk, N.D. Paliychuk, M. Bououdina, B. Al-Najar, M. Pacia, W. Macyk, A. Shyichuk, Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles, *J. Alloys*

Compd. 731 (2018) 1256–1266.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.103>.

- [65] C.D.E. Lakeman, D. a Payne, Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 38 (1994) 305–324.  
[https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)90207-0](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)90207-0).
- [66] C. Liu, B. Zou, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang, Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 1141–1145.  
<https://doi.org/10.1021/jp993552g>.
- [67] T. Shang, Q. Lu, L. Chao, Y. Qin, Y. Yun, G. Yun, Effects of ordered mesoporous structure and La-doping on the microwave absorbing properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Appl. Surf. Sci.* 434 (2018) 234–242.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.175>.
- [68] J. Venturini, D.H. Piva, J.B.M. da 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.120>.