



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPCEM**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS,
HIPERTÉRMICAS E ELETROQUÍMICAS DE FERRITAS
DO TIPO ESPINÉLIO (MFe_2O_4 , $M = Co, Ni$ e Cu) OBTIDAS
VIA MÉTODO SOL-GEL PROTEICO**

LUCIENA DOS SANTOS FERREIRA

**João Pessoa, Paraíba
Dezembro, 2019**

LUCIENA DOS SANTOS FERREIRA

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS,
HIPERTÉRMICAS E ELETROQUÍMICAS DE FERRITAS
DO TIPO ESPINÉLIO (MFe_2O_4 , M = Co, Ni e Cu) OBTIDAS
VIA MÉTODO SOL-GEL PROTEICO**

Tese apresentada à Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, junto ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e propriedades de materiais

ORIENTADOR: Prof. Dr. DANIEL ARAÚJO DE MACEDO
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCO ANTONIO MORALES TORRES

João Pessoa, Paraíba
Dezembro, 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F383a FERREIRA, Luciena Dos Santos.

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, HIPERTÉRMICAS E ELETROQUÍMICAS DE FERRITAS DO TIPO ESPINÉLIO (MFe₂O₄, M = Co, Ni e Cu) OBTIDAS VIA MÉTODO SOL-GEL PROTEICO / Luciena Dos Santos Ferreira. - João Pessoa, 2019.
111 f. : il.

Orientação: Daniel Araújo de Macedo Macedo.

Coorientação: Marco Antonio Morales Torres Torres.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Ferritas espinélio. 2. Método sol-gel proteico. 3. Multifuncionalidade. I. Macedo, Daniel Araújo de Macedo. II. Torres, Marco Antonio Morales Torres. III. Título.

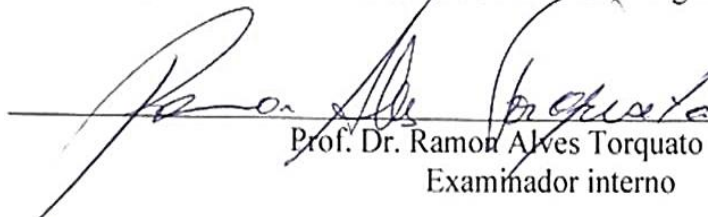
UFPB/BC

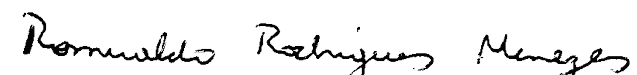
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, HIPERTÉRMICAS E ELETROQUÍMICAS DE FERRITAS DO TIPO ESPINÉLIO (MFe_2O_4 , $M = Co, Ni$ e Cu) OBTIDAS VIA MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

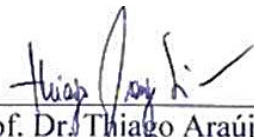
Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de concentração: Desenvolvimento e propriedades de materiais. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciência e Engenharia de Materiais, nível de doutorado, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, em 16 de dezembro de 2019.

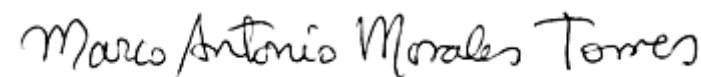
Prof. Dr.  (UFPB)
Coordenador do PPCEM

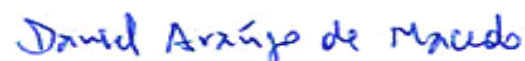
Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:


Prof. Dr. Ramon Alves Torquato (UFPB)
Examinador interno


Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes (UFCG)
Examinador externo à instituição


Prof. Dr. Thiago Araújo Simões (UFRB)
Examinador externo à instituição


Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres (UFRN)
Co-Orientador


Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo (UFPB)
Orientador

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus,
A meus pais, Brazilino e Luciete.
A meu avô, Aparício Pereira (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me conduzido por caminhos que me trouxeram até aqui, me permitindo viver experiências únicas, e pelos laços de amizade construídos.

A meus pais, Brazilino e Luciete, pelas oportunidades e condições necessárias para que eu pudesse prosseguir nesta caminhada, pela confiança em mim e por entenderem a minha ausência.

Ao Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo, pela confiança, por me receber e me integrar ao seu grupo de trabalho, pela orientação dada e por compartilhar comigo seus conhecimentos ao longo dessa jornada.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres, pelo apoio e parceria, por confiar em mim, pela oportunidade e co-orientação dada para a realização deste trabalho.

Ao meu companheiro Jarlison Sousa, por sempre me apoiar sem nunca questionar minhas escolhas, por acreditar em mim, por entender minha ausência e por estar sempre ao meu lado.

À minha amiga Naiane Santana, pela amizade, pela ajuda e pelas palavras de apoio nos momentos de desânimo.

Às amigas Katiane e Daniele, por terem me recebido de forma tão carinhosa e fraterna, pela amizade e por me deixarem fazer parte de suas vidas.

Aos amigos da Vila do Chaves, Glageane, Jakeline, Natália, Rennah e Thayse, pelos momentos de descontração, pelas risadas, pela parceria e apoio.

Ao amigo Rafael Alexandre, pela amizade, parceria e por dividir comigo seus conhecimentos ao longo desses anos.

Aos amigos do GPCAC-UFPB, por terem me recebido e me deixado fazer parte desse grupo.

E a todos que aqui não estão citados, mas que de forma direta ou indireta me ajudaram a chegar até aqui, meus sinceros agradecimentos.

Obrigada!

EPÍGRAFE

*“Estou entre aqueles que acham
que a ciência tem uma grande beleza.”*

(Marie Curie-Sklodowská)

Que sabe que: *“Em algum lugar, algo incrível está
esperando para ser descoberto.”*

(Carl Edward Sagan)

Que *“... acredito que às vezes são as pessoas
que ninguém espera nada que fazem as
coisas que ninguém consegue imaginar.”*

(Alan Turing)

*E que acredita que no fim, tudo valerá a pena se
“[Pudermos] Podemos julgar nosso progresso pela coragem dos nossos
questionamentos, pela profundidade de nossas respostas,
[e pela] nossa vontade de abraçar o que é verdadeiro
ao invés daquilo que nos faz sentir bem.”*

(Carl Sagan)

FERREIRA, Luciana dos Santos. **Avaliação das propriedades magnéticas, hipotermicas e eletroquímicas de ferritas do tipo espinélio (MFe_2O_4 , $M = Co, Ni$ e Cu) obtidas via método sol-gel proteico.** 2019. 111 páginas. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento e propriedades de materiais. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2019.

RESUMO

As ferritas MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, Cu$) são cerâmicas magnéticas com arranjo atômico do tipo espinélio nas quais a distribuição de cátions é dada pela fórmula geral $(M^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{\delta})[M^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{2-\delta}]O_4$. Devido o seu arranjo atômico, sua composição e possibilidade de obtenção por diversos métodos de síntese, as ferritas são consideradas materiais multifuncionais e versáteis para serem utilizados em diversas aplicações. Dentre os métodos de obtenção de ferritas, o método sol-gel e suas variações tem se destacado por permitir a preparação de nanopartículas monofásicas. O método sol-gel proteico, uma das variações da rota sol-gel convencional, se caracteriza por usar agentes orgânicos para promover a polimerização e quelação dos íons metálicos. Neste contexto, este trabalho apresenta a síntese de ferritas (MFe_2O_4 , $M = Cu, Co, Ni$) via método sol-gel proteico usando gelatina convencional (gelatina animal) e agar-agar (gelatina vegetal), bem como a avaliação das propriedades magnéticas, hipotermicas e eletroquímicas das mesmas. Os resultados confirmaram a obtenção de pós monofásicos de MFe_2O_4 ($M = Cu, Co, Ni$) com tamanho de partícula em nanoescala (21-176 nm) numa composição de espinélio misto ($0 < \delta < 1$). As histereses isotérmicas mostraram o comportamento ferrimagnético das amostras com magnetização de saturação e campo coercitivo variando de 31,7-99,2 emu/g e $6,2 \times 10^3$ - $10,9 \times 10^3$ Oe, respectivamente. As amostras geram calor numa faixa de 66-97 °C, bem como valores de taxa de absorção específica de 9,22 a 16,01 W/g, de forma que as propriedades de magneto hipotermia dessas amostras são dominadas, mas não limitadas, pela perda de histerese. O comportamento eletroquímico em solução alcalina, para fins de uso em dispositivos de armazenamento de energia, permitiu classificar as ferritas como eletrodos do tipo bateria (*battery-like*). O desempenho eletroquímico melhorado de $CuFe_2O_4$ ($Q_s = 183$ C g^{-1} em 0,5 A g^{-1}) se mostrou dependente da concentração de defeitos de superfície, especialmente vacâncias de oxigênio, avaliados por espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS), e de características microestruturais. Pós de $CoFe_2O_4$ obtidos com agar-agar, provenientes de algas marinhas, foram estudados como material de eletrodo para a reação de evolução de oxigênio em solução alcalina, alcançando um sobrepotencial de 360 mV vs. RHE para gerar uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} . O bom desempenho eletrocatalítico deste material em comparação com eletrodos da literatura é explicado por características microestruturais que afetam os processos de transporte de cargas e massa.

Palavras-chave: ferritas espinélio, método sol-gel proteico, multifuncionalidade.

FERREIRA, Luciana dos Santos. **Avaliação das propriedades magnéticas, hipotermicas e eletroquímicas de ferritas do tipo espinélio (MFe_2O_4 , $M = Co, Ni$ e Cu) obtidas via método sol-gel proteico.** 2019. 111 páginas. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento e propriedades de materiais. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2019.

ABSTRACT

MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, Cu$) ferrites are magnetic ceramic with spinel-type structure, in which the cations distribution can be given by the general formula $(M^{2+}_{1-8\delta}Fe^{3+}_{8\delta})[M^{2+}_{2-8\delta}Fe^{3+}_{8\delta}]O_4$. Due to their atomic arrangement, composition and possibility of obtaining by various synthesis methods, ferrites are considered multifunctional and versatile materials to be used in various applications. Among synthesis methods, the sol-gel method and its variations have been outstanding for allowing the preparation of single phase nanoparticles. The proteic sol-gel method, one of the variations of the conventional sol-gel route, is characterized by using organic agents to promote polymerization and chelation of metal ions. In this context, this work presents the synthesis of ferrite (MFe_2O_4 , $M = Cu, Co, Ni$) by proteic sol-gel method using conventional gelatin (animal gelatin) and agar-agar (vegetable gelatin) and the evaluation of their magnetic, hyperthermic and electrochemical properties. The results confirmed the MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, Cu$) monophasic powders with particle in nanoscale (21-176 nm) in a mixed spinel composition ($0 < \delta < 1$). Isothermal hysteresis showed the ferrimagnetic behavior of the samples with saturation magnetization and coercivity field in the range 31.7-99.2 emu/g and 6.2×10^3 - 10.9×10^3 Oe, respectively. The prepared nanoparticles generate enough heat by reaching temperatures in the range 66-97 °C, as well as specific absorption rate values in the range 9.22-16.01 W/g. In this way, magnetic hyperthermia properties of the samples are dominated, but not limited, by hysteresis loss. The electrochemical behavior of ferrites in alkaline solution, for use in energy storage devices, allowed classification of the ferrites as battery-like electrodes. The enhanced electrochemical performance of $CuFe_2O_4$ ($Q_s = 183$ C g⁻¹ at 0.5 A g⁻¹) showed be depends on the concentration of surface defects, especially oxygen vacancies, evaluated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and microstructural characteristics. $CoFe_2O_4$ powders obtained with agar-agar were studied as electrode material for evolution oxygen reaction in alkaline solution, reaching an overpotential of 360 mV. RHE to generate 10 mA cm⁻². The good electrocatalytic performance of this material compared to electrodes in the literature is explained by microstructural characteristics that affect the charge and mass transport processes.

Key-Words: spinel-ferrites, proteic sol-gel method, multifunctionality.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	X	
LISTA DE FIGURAS	XI	
1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
3.1	Ferritas.....	16
3.1.1	Ferritas do tipo espinélio (MFe ₂ O ₄).....	16
3.2	Propriedades das ferritas.....	18
3.2.1	Propriedades magnéticas.....	18
3.2.2	Propriedades de liberação de calor – magnetohipertermia.....	24
3.2.3	Propriedades eletroquímicas.....	26
3.2.3.1	Supercapacitância.....	26
3.2.3.2	Reação de Evolução de Oxigênio (OER).....	29
3.3	Ferritas de cobalto, níquel e cobre.....	33
3.4	Métodos de síntese de ferritas.....	37
3.4.1	Método sol-gel proteico.....	38
3.4.1.1	Agar-agar como agente polimerizante no método sol-gel proteico.....	40
4	METODOLOGIA.....	43
4.1	Síntese das amostras.....	43
4.2	Caracterização das amostras.....	46
4.2.1	Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld.....	46
4.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS).....	46
4.2.3	Espectroscopia Raman.....	46
4.2.4	Potencial Zeta.....	47
4.2.5	Moagem de alta energia.....	47
4.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.2.7	Espectroscopia Mössbauer.....	47
4.2.8	Medidas magnéticas.....	48
4.2.9	Medidas de magneto hipertermia.....	48
4.2.10	Caracterização eletroquímica.....	48
4.2.10.1	Medidas de carga-descarga galvanostática.....	49
4.2.10.2	Medidas de Reação de Evolução de Oxigênio.....	50
5	RESULTADOS.....	51
5.1	Capítulo I.....	51
5.2	Capítulo II.....	62
5.3	Capítulo III.....	77
6	CONCLUSÃO.....	93
	REFERÊNCIAS.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Representação esquemática (a) da célula unitária e dos sítios octaédricos (sítio B) e (c) tetraédricos (sítio A) da estrutura de espinélio normal.....	16
Tabela 2 - Ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos de acordo com o tipo de espinélio.....	18
Tabela 3 - Valores teóricos do momento magnético por unidade de fórmula (μ_B) e da magnetização de saturação (M_s) de acordo com o grau de inversão do espinélio das ferritas de cobalto, níquel e cobre (adaptada).....	35
Tabela 4 - Materiais utilizados nas sínteses das ferritas MFe_2O_4 (M= Ni, Co e Cu)..	43
Tabela 5 - Polimerizantes utilizados nas sínteses das amostras MFe_2O_4 (M= Ni, Co e Cu).....	43

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Parâmetros refinados de nanopartículas de MFe_2O_4 (M= Ni, Co, Cu).....	53
Tabela 2 - Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer a 12 K.....	56
Tabela 3 – Parâmetros magnéticos de MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu).....	57
Tabela 4 – Taxa de aquecimento inicial (dT/dt) e SAR de MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu).....	60
Tabela 5 – Comparação dos valores de SAR para diferentes ferritas.....	61

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Parâmetros refinados de MFe_2O_4 (M= Ni, Co, Cu).....	64
---	----

CAPÍTULO III

Tabela 1 – Tamanho de cristalito (D_{DRX}), parâmetro de rede (a) e ocupância dos sítios catiônicos estimados pelo refinamento Rietveld.....	79
Tabela 2 - Parâmetros hiperfinos e magnéticos de $CoFe_2O_4$	82
Tabela 3 - Comparação da performance de OER de vários eletrocatalisadores de $CoFe_2O_4$ para gerar $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (η_{10}).....	89
Tabela 4 - Ajuste dos espectros de impedância obtidos sob polarização DC (1.2, 1.4, 1.6, and 1.8 V vs. RHE).....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática (a) da célula unitária e dos sítios (b) octaédricos (sítio B) e (c) tetraédricos (sítio A) da estrutura de espinélio normal.....	17
Figura 2 - Interação spin-órbita.....	19
Figura 3 - Ferrimagnetismo como resultado da interação negativa dos dipolos magnéticos na estrutura cristalina da magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).....	20
Figura 4 - (a) Formação de domínio magnético, (b) parede de domínio, (c) desalinhamento dos dipolos magnéticos com o aumento da temperatura e (d) relação entre Temperatura de Curie (T_C) e a magnetização.....	22
Figura 5 - (a) Curva de magnetização, (b) histerese (c) classificação dos materiais de acordo com a histerese.....	23
Figura 6 - Diagrama de Ragone.....	27
Figura 7 - (a, b, d, e, g, h) voltametria cíclica e (c, f, i) curva de descarga características de materiais com comportamento tipo capacitivo, pseudocapacitivo e tipo bateria.....	28
Figura 8 - Curvas de polarização típicas de ORR/OER.....	33
Figura 9 - Método sol-gel.....	39
Figura 10 - Composição química do agar-agar.....	41
Figura 11 - Estrutura em sua forma linear da unidade básica do agar-agar (D-galactose).....	42
Figura 12 - Etapas da síntese de ferritas MFe_2O_4 (M= Ni, Co e Cu) via método sol-gel proteico.....	44
Figura 13 - Registro das etapas de (a) dissolução do polimerizante (agar-agar ou gelatina) na água destilada, (b) adição dos nitratos na solução, (c) e (d) formação do gel, (e) pó pré-calcinado e (f) pós cerâmicos calcinados para a obtenção de ferritas MFe_2O_4 (M= Ni, Co e Cu) pelo método sol-gel proteico.....	45

CAPÍTULO I

Figura 1 – Padrões de DRX refinados de nanopartículas de (a) NiFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 and (c) CuFe_2O_4	53
Figura 2 - Imagens de FESEM de (a) NiFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 and (c) CuFe_2O_4 e seus respectivos histogramas revelando a distribuição de tamanho de partícula.....	54
Figura 3 – Espectros Mössbauer registrados a 12 K para (a) NiFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) CuFe_2O_4	55
Figura 4 – (a-c) Magnetização isotérmica a 5 K e (d-f) ajuste de LAS de MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu).....	57
Figura 5 - Curva de variação da temperatura pelo tempo de MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu).....	60

CAPÍTULO II

Figura 1 - Padrão refinados de DRX de (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) NiFe_2O_4 calcinados a 800 °C.....	64
Figura 2 – Imagens de FESEM de (a) CuFe_2O_4 , (d) CoFe_2O_4 e (e) NiFe_2O_4 e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula (b), (d), (f).....	65
Figura 3 - Espectros Raman deconvoluídos de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4	68
Figura 4 - Espectros XPS de alta resolução das ferritas MFe_2O_4 (M = Cu, Co): (a) Visão geral, (b) Fe 2p, (c) Cu 2p, (d) Co 2p e (e) O 1s.....	70
Figura 5 – Curvas de VC de eletrodos de MFe_2O_4 realizadas entre 0 e 0.5 V em taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} : (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 , (c) NiFe_2O_4 , e (d) comparação das curvas de VC em 100 mV s^{-1}	72
Figura 6 – Picos da corrente anódica e catódica vs. a raiz quadrada da taxa de varredura, com a taxa de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1}	73
Figura 7 – Curvas de descarga de (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) NiFe_2O_4 , e (d) capacidade específica em densidades de corrente variando de 0.5 a 10 A g^{-1}	74
Figura 8 – Estabilidade cíclica de CuFe_2O_4 em KOH (3 M) mostrando a retenção da capacidade durante 1000 ciclos de carga-descarga em uma densidade de corrente de 1 A g^{-1}	75
Figura 9 – Gráfico de Nyquist dos eletrodos de MFe_2O_4 com inset mostrando a região de alta frequência.....	76

CAPÍTULO III

Figura 1 – Difrátograma refinado de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a) agar-agar e (b) gelatina.....	79
Figura 2 – Imagens de FESEM e distribuição de tamanho de partícula de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a-b) agar-agar e (c-d) gelatina.....	80
Figura 3 - Espectros Mössbauer realizados a 12 K para amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a) agar-agar e (b) gelatina.....	82
Figura 4 - (a) Magnetização isotérmica a 5 K e ajuste LAS de altos campos dos dados de $M \times H^2$ para CoFe_2O_4 obtido usando (b) agar-agar e (c) gelatina.....	85
Figura 5 - (a) Curvas de LSV coletadas a 5 mV s^{-1} em KOH 1M para CoFe_2O_4 em pó obtidas por agar-agar e gelatina e (b) suas inclinações Tafel correspondentes (espuma de Ni em branco foram usadas para comparação); (c) frequência turnover (TOF); e teste de cronopotenciometria em múltiplas etapas em várias densidades de corrente para pós de CoFe_2O_4 obtidos por (d) agar-agar e (e) gelatina.....	88
Figura 6 – Espectros de impedância eletroquímica obtidos em potências DC de 1.2, 1.4, 1.6, e 1.8 V vs. RHE. Gráficos de Nyquist (a e c) e Bode (b e d) para os eletrodos feitos de pós de CoFe_2O_4 preparados usando agar-agar e gelatina, respectivamente. Modelo de circuito elétrico usado para ajustar os espectros é mostrado como um inset.....	91

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico tem possibilitado novas perspectivas científicas nas mais diversas áreas do conhecimento e como resultado surge processos e produtos cada vez mais versáteis e multifuncionais. Dentro desse contexto, os óxidos espinélio, de fórmula estrutural AB_2O_4 , em que A e B são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente, vêm ganhando destaque por constituírem uma extensa família de materiais, tendo em vista que ambos os sítios catiônicos, A e B, podem ser e/ou conter mais de um elemento metálico, permitindo diferentes tipos de dopagens, boa condutividade elétrica e estabilidade química, térmica e estrutural (BRIK, 2014; GUO, 2015; KUMAR, 2018; LING, 2012; TAFFA, 2016; ZHAO, 2017).

Os espinélio à base de ferro, ou ferritas, de fórmula estrutural MFe_2O_4 , se diferenciam por conter em sua composição elementos de transição do ferro ($M^{2+} = Fe^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.) (TAFFA, 2016), os quais atribuem propriedades magnéticas à esse composto que resultam, por sua vez, de um conjunto de fatores (composição, estrutura cristalina e a interação parcialmente negativa sofrida pelos dipolos magnéticos na estrutura espinélio) (CULLITY; GRAHAM, 2009; REZENDE, 2004). As ferritas de cobalto, níquel e cobre, (MFe_2O_4 , $M^{2+} = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}), estão entre os espinélio à base de ferro que têm sido amplamente investigados para aplicações diversas, desde dispositivos magnéticos para armazenamento de informações, absorvedores de microondas, dispositivos de spintrônica à materiais para transporte, liberação de fármacos, materiais com atividade antimicrobiana, sensores de gás, fotocatalise, supercapacitores e catalisadores eletroquímicos (TAFFA, 2016; SAMAVATI; ISMAIL, 2017; SUN, 2017; ZHAO, 2017).

É importante citar que a diversidade de aplicação dos espinélio, magnéticos ou não, está intimamente relacionada à composição e à distribuição dos cátions (M^{2+} e $B^{3+} = Fe^{3+}$) entre os sítios tetraédricos e octaédricos de sua estrutura, de forma que os espinélio têm sua fórmula geral dada por $(M^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{\delta})[M^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{2-\delta}]O^{2-}_4$ em que os íons entre parênteses representam o sítio tetraédrico (sítios A), os íons entre colchetes representam o sítio octaédrico (sítios B) e δ é o grau de inversão que classifica-os em espinélio normal ($\delta = 0$), inverso ($\delta = 1$) e misto ($0 < \delta < 1$) (CULLITY; GRAHAM, 2009; ÖZGÜR et al, 2009). Tal distribuição resulta não apenas da preferência do íon por

determinado sítio catiônico, mas também da influência de variáveis características (tipo de síntese, temperatura e tempo de calcinação, taxas de aquecimento, etc.) dos processos de obtenção desses materiais (TAFFA, 2016; ZHAO, 2017). A partir da versatilidade desses materiais, juntamente com a demanda por materiais multifuncionais, uma variedade de métodos de síntese tem sido desenvolvida nas últimas décadas para a obtenção de espinélios com diferentes composições, morfologias, tamanhos, elevadas áreas superficiais, entre outras características (ZHAO, 2017).

Dentre os métodos mais comuns para obtenção de espinélios está o método de combustão, a síntese hidrotermal, o método Pechini, o método citrato-gel, o método via co-precipitação, o método sol-gel (convencional e proteico), o electrospinning e o solution blow spinning (GHAANI; SAFARI, 2016; LIMA, 2015; PONHAN, 2009; SILVA, 2018; TOKSHA, 2008; VLAZAN; STOIA, 2017). Dentre esses, o método sol-gel vem se destacando por levar à formação de materiais de forma muito versátil (LMDM, 2019; MEHROTRA, 1992). Além disso, têm surgido variações do método sol-gel, o método sol-gel proteico, o qual faz uso de precursores orgânicos, tais como a gelatina e a água de coco, para a produção de nanopartículas metálicas (LIMA, A., 2015; LIMA, C., 2017; SAMPAIO, 2009; SANTOS, 2018; SILVA, 2018; SOARES, 2013).

Nesse sentido, o presente trabalho apresenta a síntese de ferritas do tipo espinélio (MFe_2O_4 , $M = Cu, Co, Ni$) pelo método sol-gel proteico usando polimerizantes orgânicos (gelatina convencional e agar-agar), bem como a avaliação das propriedades magnéticas, hipertérmicas e eletroquímicas dessas amostras. Além disso, este trabalho apresenta inovações científico-tecnológicas, sejam elas relacionadas às aplicações multifuncionais (magnéticas, biomédicas e eletroquímicas) desses materiais, sejam relacionadas à rota de síntese verde aqui proposta. Os resultados encontram-se divididos em capítulos, a saber: i) Capítulo I – apresenta o estudo das propriedades magnéticas de ferritas (MFe_2O_4 , $M = Ni, Co, Cu$) obtidas pelo método sol-proteico usando gelatina como agente polimerizante e avalia a propriedade de liberação de calor destas para aplicações em magneto hipertermia; o ii) Capítulo II – aborda o comportamento *battery-type* de espinélios a base de ferro (MFe_2O_4 , $M = Cu, Co, Ni$) sintetizados via método sol-gel proteico para fins de uso como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia ; e o iii) Capítulo III – apresenta a avaliação magnética e eletroquímica de $CoFe_2O_4$ obtida com agar-agar (*Rhodophyta*) para fins de uso como eletrocatalisadores para reação de evolução do oxigênio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter ferritas do tipo espinélio, (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), pelo método sol-gel proteico usando agentes polimerizante orgânicos (gelatina convencional e agar-agar) e avaliar suas propriedades magnéticas, hipotérmicas e eletroquímicas.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar a influência de diferentes elementos (Co , Ni e Cu) nas propriedades magnéticas das amostras MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) através de espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas sob variação da temperatura;
- Estudar a viabilidade de uso das amostras MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) para aplicações em magneto hipertermia através de aquecimento das mesmas sob campo magnético alternado em via úmida;
- Avaliar as propriedades eletroquímicas dos espinélios (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) para uso como eletrodos em dispositivos de armazenamento de energia através de testes de voltametria cíclica, carga-descarga galvanostática e espectroscopia de impedância;
- Avaliar as propriedades magnéticas e eletrocatalíticas para produção de gás O_2 através de Reação de Evolução do Oxigênio de CoFe_2O_4 obtido através do uso de agar-agar como agente polimerizante no método sol-gel proteico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Ferritas

Ferritas são materiais cerâmicos constituídos por uma mistura de óxidos dentre os quais deve estar o óxido de ferro ($MO.Fe_2O_3$, $M = M^{2+}$). Essa classe de materiais tem sido classificada cristalograficamente com base no arranjo atômico, uma vez que a simetria das células unitárias destes materiais pode se enquadrar em mais de um sistema cristalino (Tabela 1) (CALLISTER, 2012; LELIS, 2003; ÖZGÜR, 2009). Dessa forma, as ferritas têm sido classificadas, cristalograficamente, em quatro grupos, os quais recebem nomes análogos aos minerais de arranjo atômico correspondente: i) espinélio; ii) magnetoplumbita; iii) granada; e iv) perovskita.

Tabela 1 - Exemplo de ferritas e de minerais para os grupos espinélio, magnetoplumbita, granada e perovskita.

Estrutura cristalina	Sistema	Ferrita	Mineral
Espinélio	Cúbico, Tetragonal	$CoFe_2O_4$	$MgAl_2O_4$
Magnetoplumbita	Hexagonal	$BaFe_{12}O_{19}$	$PbFe_{12}O_{19}$
Granada	Cúbico	$Y_3Fe_5O_{12}$	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$
Perovskita	Cúbico, tetragonal, monoclinico, ortorrômbico, romboédrica	$YFeO_3$	$CaTiO_3$

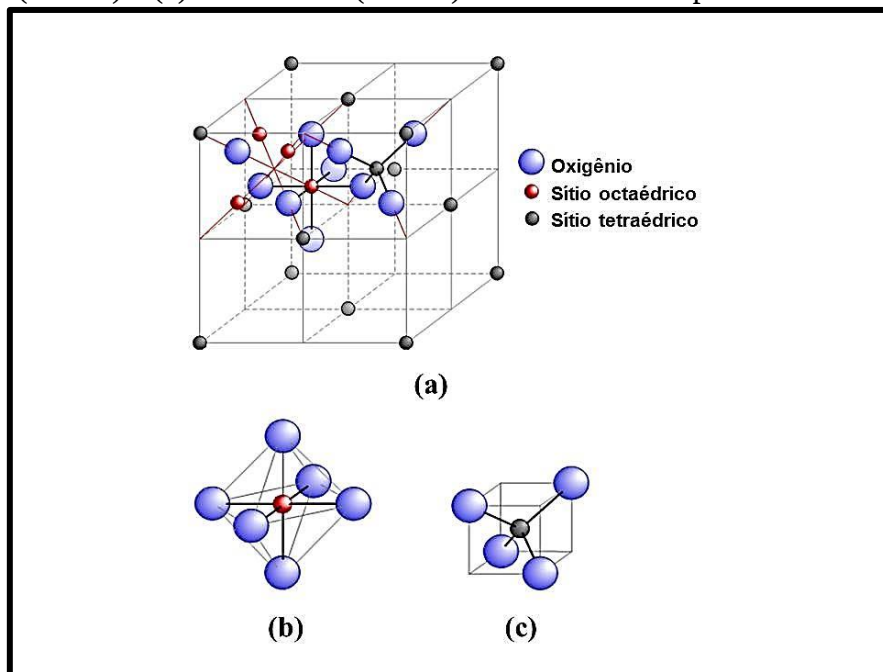
Fonte: LELIS, 2003; SILVA, 2010.

3.1.1 Ferritas do tipo espinélio (MFe_2O_4)

A estrutura cristalina do tipo espinélio (AB_2O_4) recebe esse nome por ser a simetria, em termos de arranjo atômico, do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$), em que A é um íon divalente e B é um íon trivalente que ocupam, respectivamente, sítios tetraédricos e octaédricos (Figura 1). As ferritas do tipo espinélio apresentam arranjo atômico análogo ao mineral espinélio (AB_2O_4), mas também são conhecidas como ferroespinel por possuírem uma composição química específica do tipo MFe_2O_4 , em

que M^{2+} é o íon divalente e $Fe = Fe^{3+}$ são os íons de ferro trivalentes necessários na composição desses materiais (CALLISTER, 2012; CULLITY; GRAHAM, 2009; ÖZGÜR, 2009; REZENDE, 2004). Na estrutura espinélio, cada célula unitária é constituída de oito fórmulas mínimas que possui 32 ânions (O^{2-}), 8 cátions divalentes (M^{2+}) e 16 cátions trivalentes (Fe^{3+}), totalizando 56 íons. Existem 64 possíveis posições para os cátions nos sítios tetraédricos e 32 possíveis posições nos sítios octaédricos, porém apenas 8 das 64 e 16 das 32 posições são ocupados por cátions (CULLITY; GRAHAM, 2009; ÖZGÜR, 2009).

Figura 1 - Representação esquemática (a) da célula unitária e dos sítios (b) octaédricos (sítio B) e (c) tetraédricos (sítio A) da estrutura de espinélio normal.



Fonte: ÖZGÜR, 2009. (adaptada).

A distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos dentro da estrutura é determinada por um balanço de energia na rede cristalina. Por isso, podem ocorrer casos em que os íons M^{2+} e Fe^{3+} podem estar distribuídos tanto nos sítios tetraédricos quanto nos sítios octaédricos. Dessa forma, os espinélios e, portanto as ferritas do tipo espinélio, têm sua fórmula geral dada por $(M^{2+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{\delta})[M^{2+}_{\delta}Fe^{3+}_{2-\delta}]O^{2-}_4$ em que os íons entre o parêntese representam o sítio tetraédrico (sítios A) e os íons entre colchetes representam o sítio octaédrico (sítios B) e δ é o grau de inversão que

classifica-os em espinélio normal ($\delta = 0$), inverso ($\delta = 1$) e misto ($0 < \delta < 1$) (CULLITY; GRAHAM, 2009; ÖZGÜR, 2009). A tabela 2 apresenta a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos de acordo com o tipo de espinélio.

Tabela 2 - Ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos de acordo com o tipo de espinélio.

Sítios de ocupação	Posições possíveis	Posições ocupadas	Espinélio normal	Espinélio invertido
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico [B]	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8M^{2+}$
			$(M^{2+})[Fe_2^{3+}]O_4$	$(Fe^{3+})[M^{2+}Fe^{3+}]O_4$

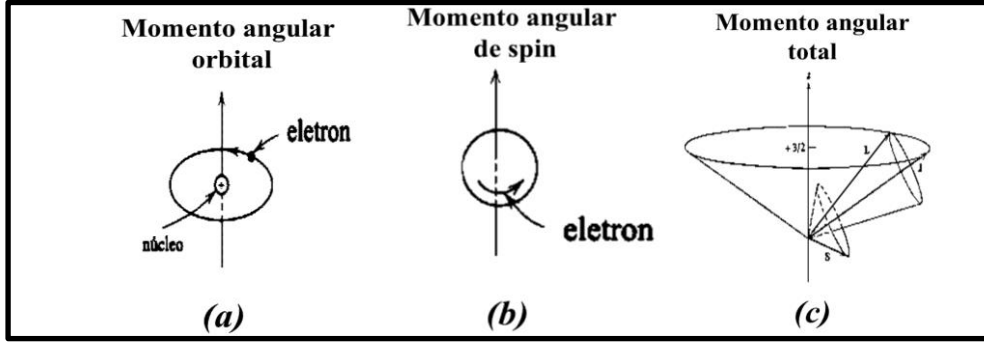
Fonte: CULLITY; GRAHAM, 2009.

3.2 – Propriedades das ferritas

3.2.1 Propriedades magnéticas

Ao longo dos séculos, e a partir dos avanços científicos, soube-se que as propriedades magnéticas apresentadas pelos elementos químicos se originam de propriedades intrínsecas dos elétrons, mais especificamente da interação spin-órbita dos mesmos (Figura 2), que compõem cada elemento químico dando origem ao dipolo magnético, o qual tem a ele associado o vetor momento de dipolo magnético ($\vec{\mu}$), caracterizado por seu módulo, sentido e direção. É a origem dos dipolos magnéticos que compõem os átomos e íons, e também a forma como estes dipolos interagem entre si, que determina o comportamento dos materiais quando submetidos a um campo magnético externo e, portanto, a classificação magnética dos mesmos (CALLISTER, 2012; CULLITY; GRAHAM, 2009; REZENDE, 2004).

Figura 2 - Interação spin-órbita.



Fonte: REZENDE, 2004. (adaptada)

Macroscopicamente, o estado magnético de um material é dado pelo vetor magnetização ($\vec{M}$):

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (\text{Equação 1}),$$

em que $\vec{M}$ é dado em emu/cm³ no CGS, $\vec{\mu}_i$ é o momento de dipolo magnético e V é o volume do sólido considerado. A magnetização ($\vec{M}$) característica de um material, para casos em que o efeito da temperatura é desprezível, pode ser relacionada ainda com o campo magnético ($\vec{H}$) aplicado ao mesmo:

$$M = \chi H \quad (\text{Equação 2}).$$

Este último, por sua vez, pode ser relacionado ao vetor indução magnética ($\vec{B}$):

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{Equação 3}),$$

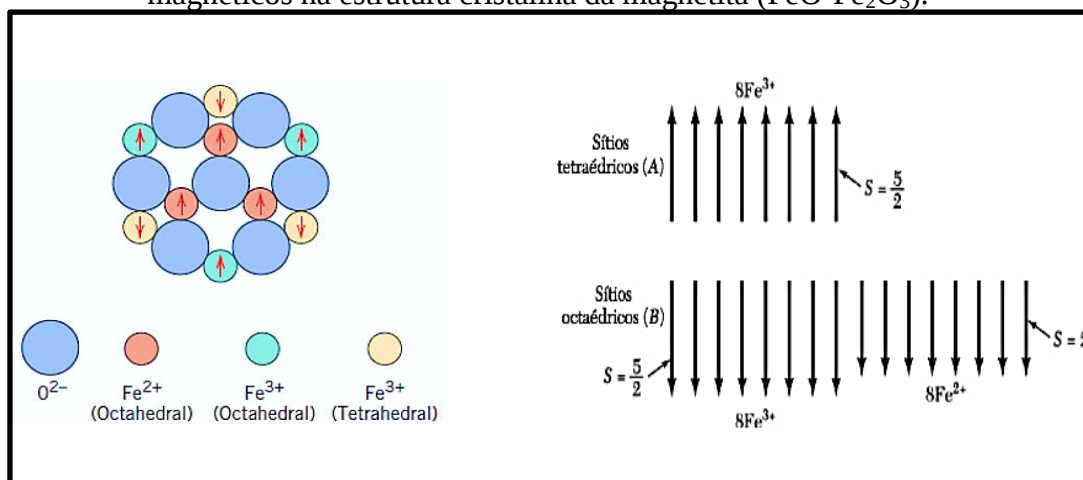
em que $\vec{B}$ é dado em gauss, $\vec{H}$ em oersted, χ é o tensor de susceptibilidade magnética e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ N/A² é a permeabilidade magnética do vácuo. A susceptibilidade magnética e a permeabilidade magnética do vácuo, por sua vez, relacionam-se através da Equação 4 dando origem ao tensor permeabilidade magnética.

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (\text{Equação 4}).$$

É possível, portanto, a partir da análise do comportamento dos materiais quando submetidos a um campo magnético externo e das grandezas magnéticas que os caracterizam, levando em consideração o tipo de interação e alinhamento sofrido pelos dipolos magnéticos que os constituem, classificá-los em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos (CALLISTER, 2012; CULLITY; GRAHAM, 2009; KITTEL, 2013; REZENDE, 2004).

As ferritas, especificamente, são classificadas como materiais ferrimagnéticos, uma vez que a origem de suas propriedades magnéticas resulta de um conjunto de fatores tais como: (i) a composição, pois estes materiais cerâmicos são compostos por íons dos elementos de transição do ferro e/ou com elementos terras raras do grupo dos lantanídeos que possuem, respectivamente, suas camadas 3d e 4f incompletas resultando em íons com momento magnético (dipolo magnético) total não nulo; (ii) a estrutura cristalina, que nestes materiais se caracteriza por ser uma estrutura complexa que leva a uma (iii) interação parcialmente antiferromagnética entre os dipolos magnéticos presentes nas duas sub redes destes materiais resultando no cancelamento incompleto destes momentos como mostra a Figura 3. Apesar de hoje se conhecer a origem do ferrimagnetismo, foi somente em meados das décadas de 30 e 40 do século XX que Néel, usando as teorias sobre a formação dos sólidos magnéticos, forneceu a chave teórica para o entendimento deste tipo de material (CALLISTER, 2012; CULLITY; GRAHAM, 2009; KITTEL, 2013; REZENDE, 2004; SUGIMOTO, 1999).

Figura 3 - Ferrimagnetismo como resultado da interação negativa dos dipolos magnéticos na estrutura cristalina da magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).



Fonte: CALLISTER, 2012; REZENDE, 2004. (adaptada).

As ferritas apresentam magnetização espontânea mesmo com campo magnético externo nulo e tal fenômeno foi explicado pelos modelos teóricos de Curie e Weiss no início do século XX (REZENDE, 2004). Weiss propôs que cada dipolo magnético dentro do sólido sofresse a ação de um campo magnético, denominado campo molecular de Weiss, criado pelos dipolos magnéticos vizinhos, de forma que os dipolos magnéticos adjacentes se alinhem em uma mesma direção mesmo quando o campo magnético externo é nulo. Em consequência disso, ocorre a formação de pequenas regiões dentro dos sólidos magnéticos, os domínios magnéticos (Figura 4a), que apresentam alinhamento dos dipolos magnéticos total na mesma direção, sendo a região que separa os domínios magnetizados em direções diferentes conhecida como parede de domínio ou parede de Bloch (Figura 4b) (CULLITY; GRAHAM, 2009; KITTEL, 2013; REZENDE, 2004).

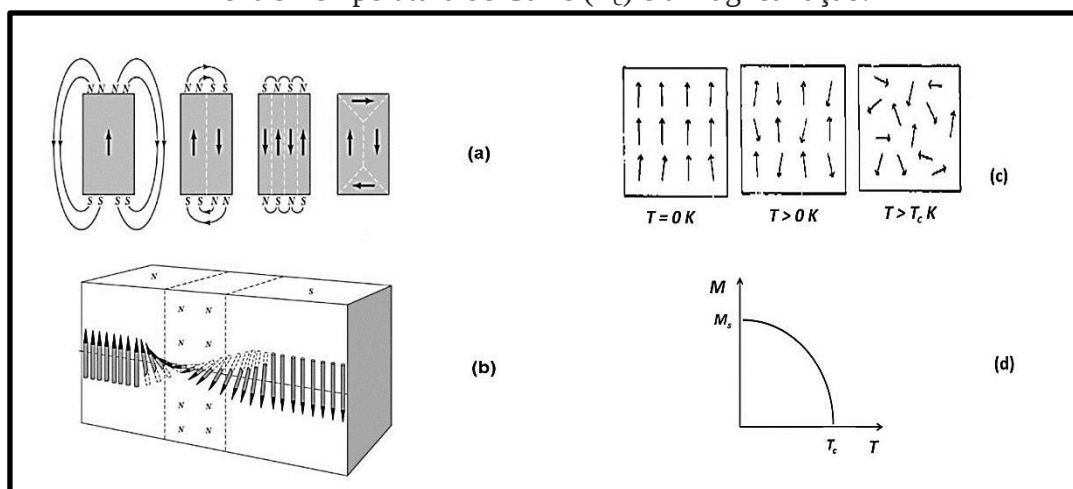
Hoje se sabe que o campo molecular de Weiss é de origem eletrostática, porém de natureza quântica, e resulta da diferença entre a energia das cargas eletrostáticas de dois elétrons nas situações de spins paralelos ou antiparalelos, a chamada energia de intercâmbio (conhecida também por energia de troca ou *exchange*), e é dada pela Equação 5:

$$U_{12} = -2J_{12}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (\text{Equação 5})$$

em que J_{12} é a integral de Heisenberg e $\vec{S}_1$ e $\vec{S}_2$ são spins de elétrons de dois íons vizinhos. No caso de materiais ferrimagnéticos, a ligação química entre os átomos de momento magnético não-nulo é intermediada por outros elementos, tal como O, F e Cl. Por essa razão, J_{12} tende a ser, na maioria dos casos, negativo para esses materiais e, neste caso, o estado de menor energia de intercâmbio tem os spins interagindo de forma antiparalela (REZENDE, 2004; SMIT; WIJN, 1959).

Curie, por sua vez, propôs a explicação teórica para a diminuição da magnetização com o aumento da temperatura com base na prevalência da agitação térmica sofrida pelos dipolos magnéticos sobre a interação entre eles (Figura 4c) de forma tal que, acima de determinada temperatura, denominada Temperatura de Curie (T_c), a magnetização torna-se nula (Figura 4d) (CULLITY; GRAHAM, 2009; REZENDE, 2004).

Figura 4 - (a) Formação de domínio magnético, (b) parede de domínio, (c) desalinhamento dos dipolos magnéticos com o aumento da temperatura e (d) relação entre Temperatura de Curie (T_c) e a magnetização.



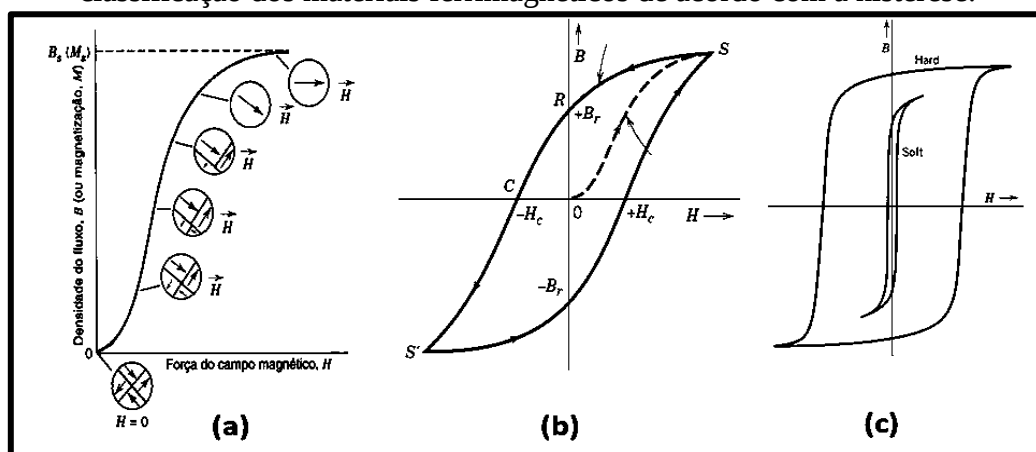
Fonte: KITTEL, 2013; REZENDE, 2004. (adaptada).

Em sua maioria, esses materiais consistem de amostras que apresentam um grande número de domínios magnéticos (ou multidomínios) cada um com uma orientação específica. Quando submetidos a um campo magnético externo ($\vec{H}$), estes materiais exibem uma curva de magnetização (Figura 5a) que mostra o alinhamento sofrido pelos dipolos magnéticos (presentes dentro dos domínios magnéticos) para a mesma direção de orientação do campo magnético externo aplicado. Tal alinhamento aumenta à medida que as paredes de domínio se deslocam levando à magnetização de saturação (M_s) do material. Quando a intensidade do campo magnético aplicado diminui, e à medida que seu sentido é invertido, a magnetização também diminui, porém não retorna pelo trajeto da curva inicial produzindo uma histerese (Figura 5b), a qual resulta da resistência ao movimento apresentado pelas paredes de domínio e pelas imperfeições presentes no material.

Como consequência disso, mesmo quando o campo aplicado ($\vec{H}$) torna-se nulo, há ainda uma magnetização, denominada magnetização remanescente (M_r), indicando que o material continua magnetizado mesmo na ausência de um campo externo. Para que a amostra apresente magnetização nula, é preciso aplicar um campo magnético no sentido oposto e igual a $H = H_c$, em que H_c é denominado campo coercitivo. Ainda a partir das características da curva de magnetização, os materiais ferrimagnéticos podem

ser classificados como materiais magneticamente duros, moles ou intermediários (Figura 5c) (CALLISTER, 2012; REZENDE, 2004).

Figura 5 - (a) Curva indução magnética versus campo magnético, (b) histerese (c) classificação dos materiais ferrimagnéticos de acordo com a histerese.



Fonte: CALLISTER, 2012. (adaptada).

Além dessas propriedades, os materiais ferrimagnéticos apresentam ainda magnetoestricção e anisotropia magnetocristalina. A magnetoestricção é o fenômeno causado pela mudança espontânea nas dimensões de um cristal ferrimagnético quando o mesmo é submetido a um campo magnético externo. A energia de interação entre os momentos magnéticos dentro da rede cristalina depende da separação entre eles e de suas orientações. Quando um campo magnético é aplicado ao material, a orientação dos momentos magnéticos muda de tal forma que a energia de interação aumenta e as distâncias entre as ligações se ajustam para reduzir a energia total. Isto produz tensões que resultam em mudanças nas dimensões do material ferrimagnético. A magnetoestricção pode ser positiva ou negativa, respectivamente, se o material se alonga na direção da magnetização ou se ele diminui paralelo à magnetização (CHIKAZUMI, 1997).

A anisotropia magnetocristalina, por sua vez, é o fenômeno da existência de eixos preferenciais de magnetização causados pela simetria da estrutura da rede cristalina. A interação entre os spins de átomos vizinhos é essencialmente isotrópica, os quais se orientam paralelamente no grão magnético. Entretanto, dentro do sólido cristalino existem eixos preferencias de magnetização que dão origem ao fenômeno de anisotropia magnetocristalina. Se os momentos magnéticos estão orientados ao longo

dos eixos preferências, então a energia de anisotropia magnetocristalina será mínima. A partir de medidas de magnetização é possível determinar a constante de anisotropia magnetocristalina característica do material magnético através da Lei de Aproximação à Saturação (LAS) (Equação 6) considerando, entretanto, que em campos suficientemente altos ($H \gg H_c$) apenas processos rotacionais permanecem, (CHIKAZUMI, 1997; FRANCO, 2011):

$$M = M_s \left[1 - \frac{8}{105} \left(\frac{K_1}{M_s H} \right)^2 \right] \quad (\text{Equação 6}),$$

em que M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação (emu/g), $8/105$ é o coeficiente numérico válido para amostras policristalinas aleatórias com anisotropia cúbica, H é o campo magnético aplicado e K_1 é a constante de anisotropia magnetocristalina (erg/cc).

3.2.2 Propriedades de liberação de calor – magneto hipertermia

A hipertermia está relacionada ao aumento de calor, atribuído ao aumento da temperatura corporal, e é um método terapêutico usado para o tratamento do câncer. Isso se deve ao fato de que células cancerígenas são consideradas vulneráveis a altas temperaturas, de forma que o crescimento dessas células pode ser encerrado a temperaturas que variam de 41 °C a 46 °C ou abaixo de 47 °C por um período de tempo de pelo menos 20 a 60 minutos (CHANG, et al., 2018; CHIRIAC, et al., 2015; HERVAULT, 2014). Apesar disso, a hipertemia pode causar efeitos indesejáveis, tais como queimaduras e dor, inclusive em células saudáveis e, por essa razão, este método é usado localmente em locais específicos do corpo humano (HEDAYATNASAB, 2017).

Para tornar a hipertermia um método mais seguro e eficaz, os cientistas propuseram o uso de nanotecnologia, especificamente o uso de nanopartículas magnéticas com altos valores de magnetização de saturação, tendo em vista que essas nanopartículas podem ser injetadas localmente ou através da região intravascular nas proximidades de um campo magnético alternado externo podendo, então, ter a elevação

de sua temperatura devido à interação do campo magnético alternado externo com os momentos magnéticos das mesmas (HEDAYATNASAB, 2017).

Dentro dessa perspectiva, a geração de calor pelas partículas magnéticas usadas em magneto hipertermia é uma propriedade fundamental que deve ser considerada. Dessa forma, a propriedade de liberação de calor pelas partículas é dada pela taxa de absorção específica (*specific absorption rate* - SAR), também denominada como potência específica de perda (*specific loss power* - SLP), e consiste na potência gerada pelas partículas devido ao aquecimento normalizado pela massa das mesmas (GARAIO, 2015; HEDAYATNASAB, 2017). O SAR se deve a dois mecanismos principais de aquecimento, as perdas por histerese e as perdas por relaxação, sendo este último mecanismo podendo estar associado a dois fenômenos, relaxação de Brown e relaxação de Néel (HEDAYATNASAB, 2017; KOMBAIAH, et al., 2018).

As perdas histeréticas podem ser estimadas a partir da área da curva de magnetização gerada ao longo de um ciclo completo, em processos quase estáticos de reversão da magnetização e resultam devido a fatores tais como defeitos na estrutura cristalina, movimento de paredes de domínios magnéticos, anisotropia, entre outros (ZHANG, 2007). As perdas por relaxação de Brown se devem ao atrito dinâmico entre as partículas e o meio no qual elas estão dispersas, de modo que estas tenderão a sofrer rotações aleatórias e também poderão ser induzidas a rotacionar devido a um campo magnético aplicado, resultando em dissipação de calor por meio do atrito entre a partícula e o meio circundante (SHLIOMIS, 1974). As perdas por relaxação de Néel, por sua vez, é o mecanismo dominante nas propriedades de liberação de calor de partículas superparamagnéticas (HEDAYATNASAB, et al., 2017) e está associado às inversões da magnetização de saturação de cada partícula monodomínio em relação a seu eixo de anisotropia, uma vez que, nesse tipo de mecanismo, a partícula permanece imóvel enquanto seu momento oscila entre dois estados de energia gerando, dessa forma, o aquecimento das partículas (LAURENT, 2011).

Matematicamente, o SAR (W/g) de partículas dispersas em meios líquidos, como água ou fluidos de hidrocarbonetos (THORAT, et al., 2013), pode ser obtido através da Equação 7 (ANDREU, 2014; BARBOSA, 2019):

$$\text{SAR} = ((m_F/m_{NP})C_F + C_{NP})(d\Delta T/dt) \quad (\text{Equação 7}),$$

em que m_F e C_F são a massa e a capacidade térmica do fluido; m_{NP} e C_{NP} são a massa e a capacidade de calor da partícula dispersa no fluido, respectivamente; dT/dt é a taxa inicial de aquecimento obtida pelas curvas de aquecimento.

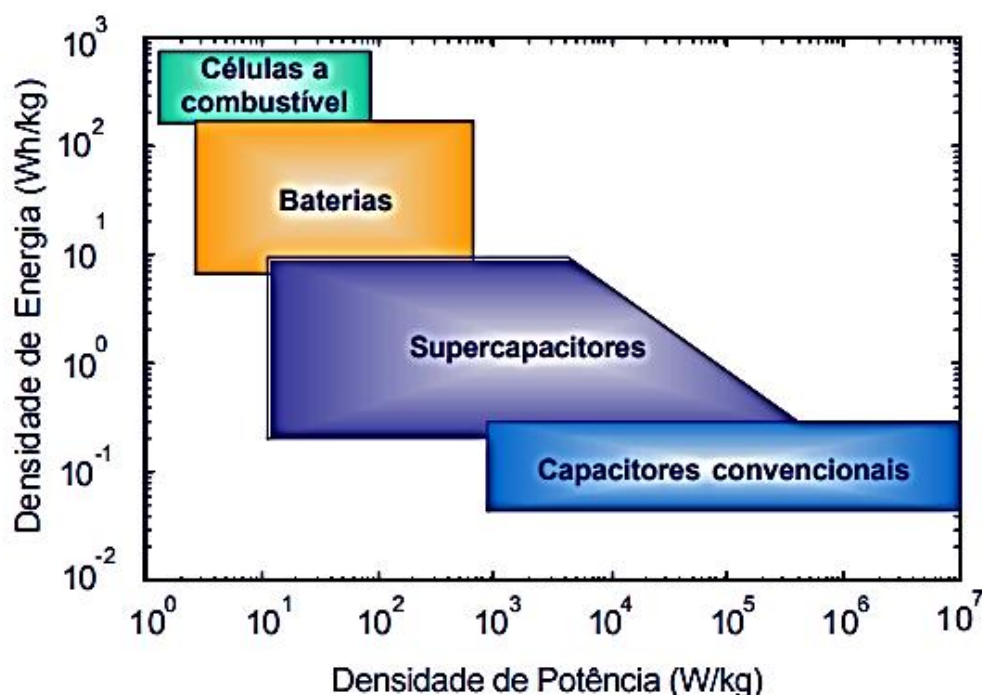
É importante citar que, a funcionalidade das partículas, incluindo o SAR característico desses materiais, varia de acordo não só com as propriedades intrínsecas das mesmas, tais como suas propriedades magnéticas (temperatura de Curie, magnetização de saturação), propriedades microestruturais (tamanho, forma, estado de aglomeração e polidispersão) e propriedades biofísicas (biocompatibilidade, não toxicidade em condições de pH fisiológico), como também de parâmetros externos (frequência e intensidade do campo magnético aplicado) e até de propriedades do meio de dispersão usado (viscosidade, condutividade térmica) (GARAIO, 2015; HEDAYATNASAB, 2017; KOMBAIAH, et al., 2018).

3.2.3 Propriedades eletroquímicas

3.2.3.1 Supercapacitância

Baterias e supercapacitores assemelham-se pela característica de armazenar energia e por dependerem de processos eletroquímicos para que esse armazenamento ocorra. Por outro lado, diferenciam-se pelo fato de as baterias possuírem alta densidade de energia, enquanto que os supercapacitores possuem alta densidade de potência, uma vez que possuem maior capacidade de fornecer e armazenar alta quantidade de energia em curto intervalo de tempo (Figura 6). Essas diferenças entre baterias e supercapacitores estão relacionadas aos mecanismos eletroquímicos de armazenamento de energia em cada um desses dispositivos (GAO, 2017; SIMON, 2014).

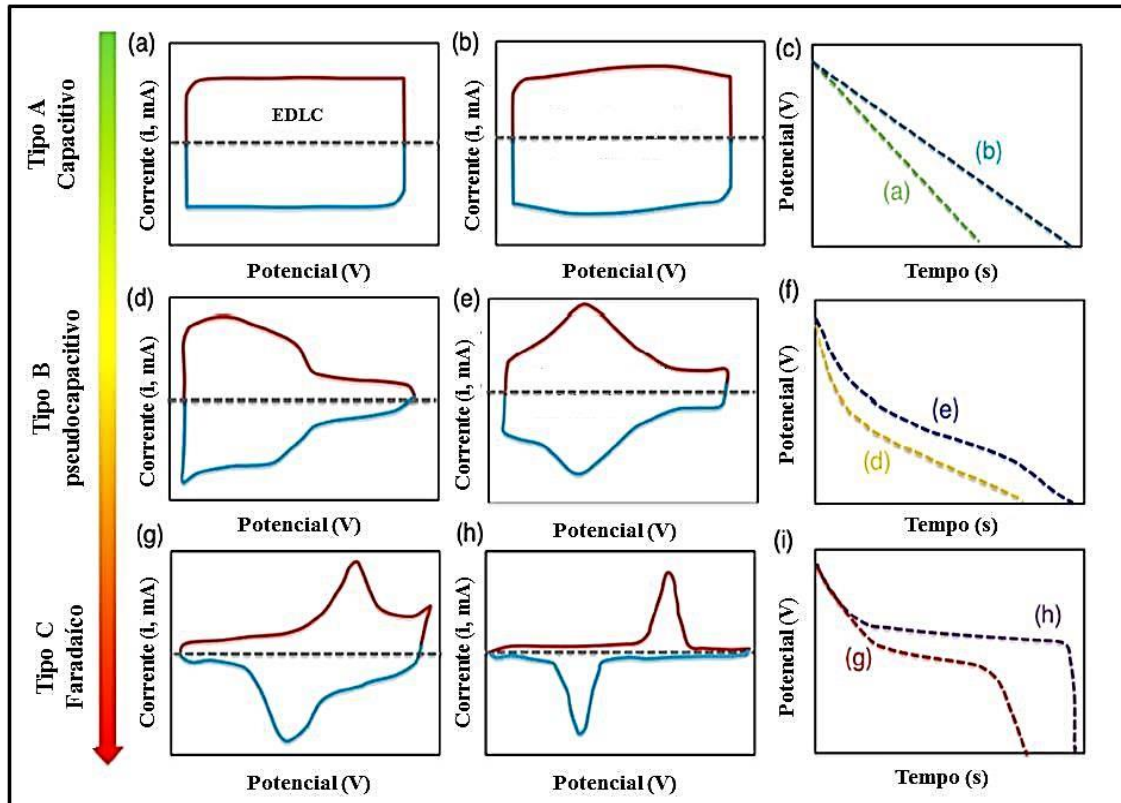
Figura 6 – Diagrama de Ragone.



Fonte: LOPES, 2012. (adaptada).

Os supercapacitores podem ser classificados de acordo com o mecanismo de armazenamento de energia em i) capacitores de dupla camada elétrica (EDLC), ii) pseudocapacitores ou iii) supercapacitores híbridos (SIMON, 2014). Nos capacitores de dupla camada elétrica (Electric Double Layer Capacitor – EDLC), o armazenamento de energia se dá por adsorção de íons eletrolíticos na superfície dos eletrodos sem a necessidade de reações redox (GAO, 2017; SIMON, 2014). Nos pseudocapacitores, o armazenamento de cargas elétricas se dá através de reações eletroquímicas reversíveis, de redução e oxidação (redox), na interface do eletrodo com o eletrólito (CONWAY, 1999). Nos últimos anos, porém, alguns autores têm proposto e defendido o uso de uma terminologia apropriada para definir materiais que apresentam características eletroquímicas intermediárias entre capacitores e baterias (Figura 7). Essa classificação tem como base o mecanismo de armazenamento de cargas e também as características dos perfis eletroquímicos que estes materiais apresentam quando analisados por técnicas de avaliação de desempenho eletroquímico (GOGOTSI; PENNER, 2018; SIMON, 2014).

Figura 7 - (a, b, d, e, g, h) voltametria cíclica e (c, f, i) curva de descarga características de materiais com comportamento tipo capacitivo, pseudocapacitivo e tipo bateria.



Fonte: GOGOTSI; PENNER, 2018. (adaptada).

A partir disso, Gogotsi e Penner (2018) sugerem que, ao analisarmos eletroquimicamente um material com potencial para armazenamento energético, o mesmo seja classificado de acordo com os seus perfis eletroquímicos, uma vez que estes autores defendem que, se o material apresenta voltamogramas retangulares (Figura 7a,b) e um comportamento linear no perfil de descarga (7c) então este deve ser categorizado como sendo um material para eletrodo tipo capacitor (*capacitor-like* ou *capacitor-type*). Por outro lado, se o material apresenta voltamogramas cíclicos contendo picos de oxidação e redução intensos e claramente definidos (Figura 7g,h), ou curvas de descarga com perfil não-linear (Figura 7i), então este deve ser categorizado como sendo um material para eletrodo tipo bateria (*battery-like* ou *battery-type*). Caso o perfil eletroquímico seja intermediário a estes dois extremos, como mostrado nas Figuras 7d-f, então o material deve ser categorizado como sendo um material para eletrodo com perfil pseudocapacitivo. Além disso, matematicamente o perfil eletroquímico destes materiais se diferencia, uma vez que um eletrodo tipo capacitor mostrará um

comportamento linearmente dependente entre a corrente (i) e a taxa de varredura ($i \sim v$), enquanto que em um eletrodo tipo bateria a corrente (i) variará proporcionalmente à raiz quadrada da taxa de varredura ($i \sim v^{1/2}$) (GOGOTSI; PENNER, 2018; SIMON, 2014).

A partir da categorização do material, a avaliação quantitativa do desempenho eletroquímico do mesmo deve ser feita através de ensaios eletroquímicos tais como, voltametria cíclica (cyclic voltammetry – CV) e o teste de carga/descarga galvanostática (galvanostatic charge-discharge - GCD). Para materiais que se comportam tipo bateria, tais como os materiais à base de níquel, cobalto e compostos de ferro, se faz uso do termo capacidade específica (C_s dada em C/g) (GOGOTSI; PENNER, 2018; IQBAL, 2018). Dessa forma, o desempenho eletroquímico destes materiais pode ser quantificado por:

$$Q_s = \int IdV/2mv \quad (\text{Equação 8}),$$

em que o numerador é determinado pela área da curva de voltametria cíclica e o denominador é o dobro do produto da massa (g) do material ativo em cada eletrodo pela taxa de varredura (mV/s). Ou através de:

$$Q_s = I\Delta t/m \quad (\text{Equação 9}),$$

em que I é a corrente (A), m é a massa do material ativo (g) e Δt é o tempo de descarga (s) obtido pela curva de descarga galvanostática (GOGOTSI, PENNER, 2018; IQBAL, 2018). Dentre os materiais estudados para uso em dispositivos de armazenamento de energia, as ferritas têm se apresentado como materiais versáteis para este fim por serem óxidos metálicos compostos por elementos que apresentam estados múltiplos de oxidação para reações eletroquímicas ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$), além de serem materiais de baixo custo de síntese e provenientes de precursores relativamente abundantes na natureza, fatores que tornam estes materiais como uma alternativa para substituição de metais nobres usados para essas finalidades (LIU, 2016; ZAO, 2017).

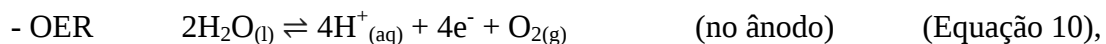
3.2.3.2 Reação de Evolução de Oxigênio (OER)

A eletroquímica envolvida na eletrólise da água para produzir H_2 e O_2 tem se tornando um dos assuntos mais estudados nos últimos anos, além de estar sendo aceita

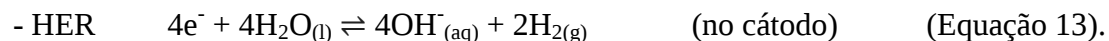
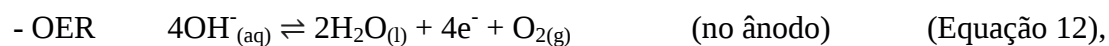
como meio de armazenamento secundário de energia através de combustível químico (ANANTHARAJ, 2018). A partir da eletrólise da água, e em condições extremas de pH, dois processos eletroquímicos podem ocorrer: a reação de evolução de hidrogênio (*Hydrogen Evolution Reaction* - HER) e a reação de evolução de oxigênio (*Oxygen Evolution Reaction* - OER), sendo a HER uma semi-reação catódica ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$) e a OER uma semi-reação anódica ($4\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$) (TAHIR, 2017; WANG, 2016; ZHAO, 2017).

O uso de meios extremos de pH para as reações se faz necessário para minimizar a perda de energia associada à reação em condições neutras, sendo possíveis as seguintes reações (ANANTHARAJ, 2018; WANG, 2016):

(i) meio ácido (H_2SO_4):



(ii) meio alcalino (KOH):



Por outro lado, cada meio tem suas vantagens e desvantagens, uma vez que a eficiência de HER é sempre apreciável em solução ácida devido a disponibilidade de prótons para liberação imediata e consequente liberação de H_2 . Em contrapartida, nessas mesmas condições a OER só pode ser catalisada com um mínimo de potencial em excesso (*overpotential*), o qual pode ser feito através do uso de óxidos ou ligas de Ir ou Ru, que são metais preciosos e caros (LOCKE, 2018). É nesse cenário que os metais de transição 3d e seus óxidos/hidróxidos, tais como as ferritas, surgem como alternativas por serem materiais que apresentam estabilidade em condições alcalinas e que apresentam uma atividade catalítica para OER apreciável (ANANTHARAJ, 2018; ZHAO, 2017). Os compostos à base de ferro e/ou que contenham óxidos metálicos de transição do ferro têm demonstrado atividades catalíticas comparáveis aos metais nobres e seus óxidos (IrO_2 e RuO_2) e a outros compostos não-nobres (TAHIR, 2017; WANG, 2016; ZHAO, 2017).

A atividade catalítica do material para reação de evolução de oxigênio (OER) pode ser avaliada a partir de alguns parâmetros (ANANTHARAJ, 2018; ZHAO, 2017):

(i) **sobrepotencial ou overpotential (η)**: definido como o excesso de potencial, em uma densidade de corrente definida, necessário para impulsionar a reação eletroquímica a partir do seu potencial reversível. O potencial reversível para OER é 1,23 V *versus* o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE). Portanto, para calcular o sobrepotencial característico de um material para OER, deve-se fazer uso de $\eta_{OER} = E_{RHE} - 1,23 \text{ V}$ (Equação 14), uma vez que 1,23 V é o potencial de reversão da reação (Figura 8). É importante também fazer a correção da contribuição da resistência do eletrólito ($-iR$) no valor do sobrepotencial em uma dada densidade de corrente. A densidade de corrente referência para o comportamento eletroquímico de materiais eletrocatalíticos foi definido como sendo 10 mA cm^{-2} ;

(ii) **Tafel plot**: fornece informações sobre a cinética do eletrocatalisador e ajuda a prever semi-quantitativamente o quão rápido a reação ocorre em uma interface eletrocatalítica. A relação entre a corrente e o sobrepotencial é dada pela equação de Butler–Volmer:

$$I = I_0 [\exp(\alpha_A n F / RT \times \eta) - \exp(-\alpha_C n F / RT \times \eta)] \quad (\text{Equação 15}),$$

em que I é a corrente, I_0 é a corrente no potencial de equilíbrio, α_A e α_C são, respectivamente, os coeficientes de cargas transferidas nas reações anódicas e catódicas, n é o número de elétrons transferidos, F é a constante de Faraday (96.485 C), R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura absoluta em kelvin e η é o sobrepotencial. Em condições de equilíbrio ($I = I_0$), as contribuições anódicas e catódicas são iguais ($\alpha_A = \alpha_C$) de forma que a equação de Butler–Volmer pode ser reescrita como:

$$\ln I = \ln I_0 + (-\alpha_C n F / RT) \eta \quad (\text{Equação 16})$$

$$\ln I = \ln I_0 + (\alpha_A n F / RT) \eta \quad (\text{Equação 17}),$$

as quais são equivalentes à:

$$\eta = RT / \alpha_C n F \ln I_0 - RT / \alpha_C n F \ln I \quad (\text{Equação 18}).$$

Fazendo uso da mudança de base de $\ln$ para $\log$, e considerando que:

$$a = 2,303 RT/\alpha_C n F \log(I_0) \quad (\text{Equação 19})$$

$$b = 2,303 RT/\alpha_C n F \quad (\text{Equação 20}),$$

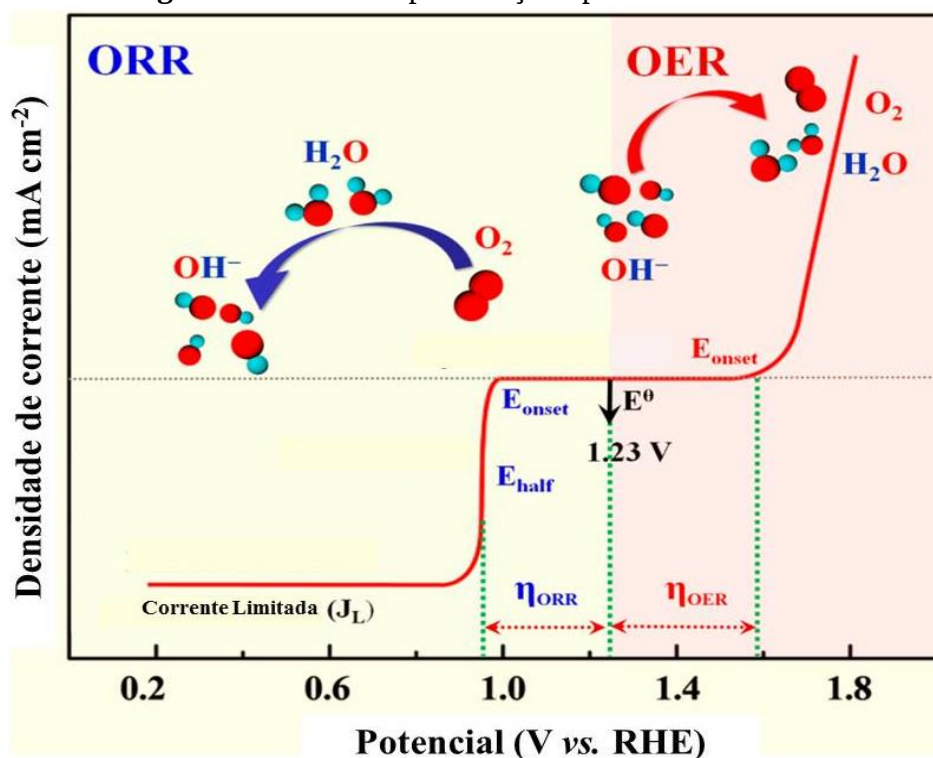
a equação 18 pode ser dada por $\eta = a + b \log(I)$ (Equação 21), neste caso para processos anódicos, conhecida como *Tafel plot*, em que η é o sobrepotencial, a é uma constante e b , ou slope de Tafel, é dado por $b = \eta / \log(I)$ (mV dec⁻¹).

(iii) capacitância de dupla camada (C_{dl}): é a dupla camada formada na interface entre um eletrodo e o eletrólito ao seu redor quando os íons da solução "aderem" à superfície do eletrodo. Pode ser determinada através de voltametria cíclica em região não-faradaica através da relação linear entre a corrente anódica (i_a) e a taxa de varredura (v), de acordo com $i_a = v \times C_{DL}$ (Equação 22);

(iv) área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA): reflete a área de superfície real do material que é verdadeiramente exposta ao eletrólito e, ao contrário da área superficial geométrica, a atividade catalítica normalizada pela ECSA fornece uma medida significativa das propriedades catalíticas de diferentes tipos de eletrocatalisadores que se distinguem por tamanho, forma, morfologia, porosidade e natureza. Uma das formas de determinar a ECSA característica de um material é através de $ECSA = C_{DL}/C_S$ (Equação 23), em que C_{DL} é a capacitância de dupla camada e C_S é a capacitância específica que, para materiais à base de metal em soluções alcalinas, é frequentemente considerado como sendo $C_S = 0,040 \text{ mF cm}^{-2}$ (LIU, 2016; McCrory, 2013; SAGU, 2018);

(v) frequência de turnover (TOF): fornece informações sobre a cinética da reação e representa, especificamente, a taxa de espécies produzidas em mol por átomo metálico de superfície por segundo. O TOF é dado por unidade de tempo e pode ser calculado através de $TOF = j \times A / (4 F m)$ (Equação 24), em que j é a densidade de corrente obtida em um determinado potencial (A cm⁻²), A é a área da superfície do eletrodo (1 cm²), F é a constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹) e m é o número de mols dos cátions que compõem o material assumindo que todos estão envolvidos na reação de OER.

Figura 8 - Curvas de polarização típicas de ORR/OER.



Fonte: ZHAO, 2017. (adaptada).

3.3 Ferritas de cobalto, níquel e cobre

Ferritas, em geral, são materiais que apresentam inúmeras aplicações que vão desde seu uso como transporte e liberação de fármacos, armazenamento de informação de alta densidade, magneto hipertermia, absorvedores de micro-ondas a dispositivos de spintrônica, sensores de gás, fotocatalise, catalisadores, entre outras (GAO, 2017; SUN, 2017; TAFFA, 2016; ZHAO, 2017). Especificamente as ferritas do tipo espinélio, tais como as ferritas de níquel, cobalto e cobre (MFe_2O_4 , em que $M = Ni^{2+}$, Co^{2+} ou Cu^{2+}), constituem materiais de grande interesse científico e tecnológico devido à propriedade de acomodar diferentes cátions, em tipos e proporções, em seus sítios tetraédricos e octaédricos o que permite a obtenção de materiais com diferentes propriedades (HOSSEINI, 2008).

Magneticamente, a ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) apresenta alta permeabilidade, além de boa magnetoestricção, dureza mecânica, baixas perdas magnéticas em altas frequências e boa estabilidade química (GUO, 2010; HOYOS, 2013; LI, 2016). A ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) é um material magneticamente duro, apresentando alta

coercividade, remanência e grande resistência à magnetização, além de excelente estabilidade química e elevada dureza (CULLITY; GRAHAM, 2009; LIMA, 2015; VLAZAN; STOIA, 2017).

A ferrita de cobre (CuFe_2O_4), por sua vez, sofre transição da fase cúbica para tetragonal dependendo da temperatura de calcinação que influencia suas propriedades magnéticas e apresenta elevada estabilidade química (DESAI; PRASAD, 2002; JIANG, 1999; KIM, 2004).

É importante citar que, as propriedades magnéticas destes materiais podem variar uma vez que, teoricamente, os valores de magnetização para essas ferritas podem variar de acordo com o grau de inversão dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos característicos desses espinélios (Tabela 3). Apesar do que é apresentado na Tabela 3, é importante enfatizar que a obtenção desses espinélios, dependendo do grau de inversão, nem sempre é possível, uma vez que ou os íons podem apresentar, além de um momento devido ao spin, um momento orbital, que não é completamente extinto, a preferência energética dos cátions por um ou outro sítio catiônico (ZHAO, 2017), além de outros fatores como discutido por Smit e Wijn (1959).

Tabela 3 - Valores teóricos do momento magnético por unidade de fórmula ($x\mu_B$) e da magnetização de saturação (M_s) de acordo com o grau de inversão do espinélio das ferritas de cobalto, níquel e cobre. (adaptada).

Grau de inversão	Ferrita de Cobalto					
δ	Sítio Tetraédrico		Sítio Octaédrico		$x\mu_B$	M_s (emu/g)
	$Co^{2+} (1-\delta)$	$Fe^{3+} (\delta)$	$Co^{2+} (\delta)$	$Fe^{3+} (2-\delta)$		
0	3	0	0	10	7	166.8
0.2	2.4	1	0.6	9	6.2	147.7
0.4	1.8	2	1.2	8	5.4	128.6
0.6	1.2	3	1.8	7	4.6	109.6
0.8	0.6	4	2.4	6	3.8	90.5
1	0	5	3	5	3	71.5

Grau de inversão	Ferrita de Níquel					
δ	Sítio Tetraédrico		Sítio Octaédrico		$x\mu_B$	M_s (emu/g)
	$Ni^{2+} (1-\delta)$	$Fe^{3+} (\delta)$	$Ni^{2+} (\delta)$	$Fe^{3+} (2-\delta)$		
0	2	0	0	10	8	190.6
0.2	1.6	1	0.4	9	6.8	162.0
0.4	1.2	2	0.8	8	5.6	133.4
0.6	0.8	3	1.2	7	4.4	104.8
0.8	0.4	4	1.6	6	3.2	76.2
1	0.24	4.4	1.76	5.6	2	47.6

Grau de inversão	Ferrita de cobre					
δ	Sítio Tetraédrico		Sítio Octaédrico		$x\mu_B$	M_s (emu/g)
	$Cu^{2+} (1-\delta)$	$Fe^{3+} (\delta)$	$Cu^{2+} (x)$	$Fe^{3+} (2-\delta)$		
0	1	0	0	10	9	214.4
0.2	0.8	1	0.2	9	7.4	176.3
0.4	0.6	2	0.4	8	5.8	138.2
0.6	0.4	3	0.6	7	4.2	100.1
0.8	0.2	4	0.8	6	2.6	61.9
1	0	5	1	5	1	23.8

Fonte: SMIT; WIJN, 1959. (adaptada).

Nota: Spin up: $Fe^{3+} = 5$; $Co^{2+}=3$; $Ni^{2+}=2$ e $Cu^{2+}=1$;

Uma das formas de conhecer a distribuição catiônica desses espinélios é através do refinamento do difratograma de raios-X da amostra ao qual se aplica o refinamento Rietveld, sendo necessário, porém, a obtenção de um difratograma de alta qualidade e, consequentemente, de um refinamento de alta qualidade (CARDOSO, 2011; FRANCO, 2011). No entanto, para materiais que possuem ferro em sua composição, como no caso

das ferritas de cobalto, níquel e cobre, é possível obter a distribuição catiônica fazendo uso de outras técnicas como, por exemplo, a espectroscopia Mössbauer através da análise dos parâmetros hiperfinos característicos da amostra analisada (SAWATZKY, 1969). A partir desses parâmetros é possível relacionar as razões entre as áreas das absorções relativas referente ao sítio tetraédrico (A) e octaédrico (B) através de:

$$\frac{RA(A)}{RA(B)} = \frac{f_A}{f_B} \left(\frac{\delta}{(2-\delta)} \right) \quad (\text{Equação 25}),$$

em que RA(A) e RA(B) são as áreas das absorções relativas referente, respectivamente, ao sítio tetraédrico (A) e octaédrico (B), $f_A/f_B=0.94$ e δ o grau de inversão do espinélio (SAWATZKY, 1969).

As ferritas de níquel, cobalto e cobre apresentam também as propriedades de liberação de calor devido ao aumento gradual da temperatura desses materiais quando expostos a um campo magnético alternado externo (COÏSSON, et al., 2017; FOTUKIAN, 2019; SALINKE, 2016). Isso se deve à interação do campo magnético alternado externo com os momentos magnéticos das mesmas. Dessa forma, estas ferritas têm sido investigadas como materiais para aplicações em magneto hipertermia através da avaliação da taxa de absorção específica (SAR), o qual, nestas ferritas, é dominado, mas não limitado, pela perda de histerese, uma vez que uma combinação dos três mecanismos que levam à geração de calor em nanopartículas, a saber: (i) perda de histerese; (ii) relaxamento browniano e (iii) relaxamento de Neel, é mais favorável (GARAIO, 2015; HEDAYATNASAB, 2017; KOMBALIAH, et al., 2018).

Além das propriedades magnéticas, as ferritas de níquel, cobalto e cobre têm se apresentado como materiais versáteis para uso em dispositivos de produção e armazenamento de energia pelo fato de esses materiais serem constituídos por elementos que apresentam estados múltiplos de oxidação para reação de oxidação e redução (ZAO, 2017). Dessa forma, as ferritas de níquel, cobalto e cobre (MFe_2O_4 , $M = Ni, Co \text{ ou } Cu$) exibem características peculiares para aplicações eletrocatalíticas devido à coexistência de dois tipos de íons metálicos em um único composto, Fe^{3+}/Fe^{2+} e M^{3+}/M^{2+} , aprimorando a atividade eletroquímica desses materiais para uso em dispositivos de armazenamento de energia (KALE; TENDOLKAR, 2013; LIU, 2016; VENKATACHALAM; JAYAVEL, 2015; KUO, 2015). Para aplicações em dispositivos

de armazenamento de energia, estes materiais sofrem reações de oxidação e redução, quando submersos em solução alcalina, dadas pelas Equações 26 e 27 (CHANDEL, 2018; ELKHOLY, 2017; ZHANG, 2018):



e



Com relação às aplicações em dispositivos de produção de energia, as ferritas do tipo espinélio têm apresentado atividades catalíticas comparáveis aos metais nobres, tais como IrO_2 e RuO_2 , e também atividades catalíticas comparáveis a outros compostos metálicos não-nobres (SAGU, 2018; SILVA, 2018; ZAO, 2017), o que têm promovido seu uso como materiais de eletrodo para várias reações (HER, ORR, OER) devido a possibilidade de ter suas propriedades ajustadas através do controle de sua estrutura, composição, distribuição de cátions nos sítios tetraédricos/octaédricos e/ou morfologia e também ao baixo custo dos precursores e dos métodos de síntese para obtenção destes materiais (CHENG, 2011; KANG, 2015; LEE, 2012; LIANG, 2011; WALTER, 2010; WANG, 2016). Além disso, as ferritas têm a possibilidade de assumir vários estados de oxidação lhes garantindo uma notável atividade eletrocatalítica proporcionada pelos pares redox M^{3+}/M^{2+} e Fe^{3+}/Fe^{2+} (KANG, 2015; ZHAO, 2017).

3.4 MÉTODOS DE SÍNTESE DE FERRITAS

Ferritas são materiais multifuncionais por possuírem inúmeras possibilidades de aplicações, as quais resultam da presença de óxidos metálicos em sua composição e por permitirem a distribuição composicional entre os sítios tetraédricos e octaédricos característicos de ferritas do tipo espinélio. Dessa forma, as propriedades destes materiais são sensíveis à composição, distribuição catiônica, cristalinidade, estrutura/microestrutura, morfologia, entre outros fatores. Nesse sentido, produzir ferritas com excelentes propriedades para atender a demanda científico-tecnológica se tornou um desafio dentro do processamento destes materiais. Por outro lado, levou a

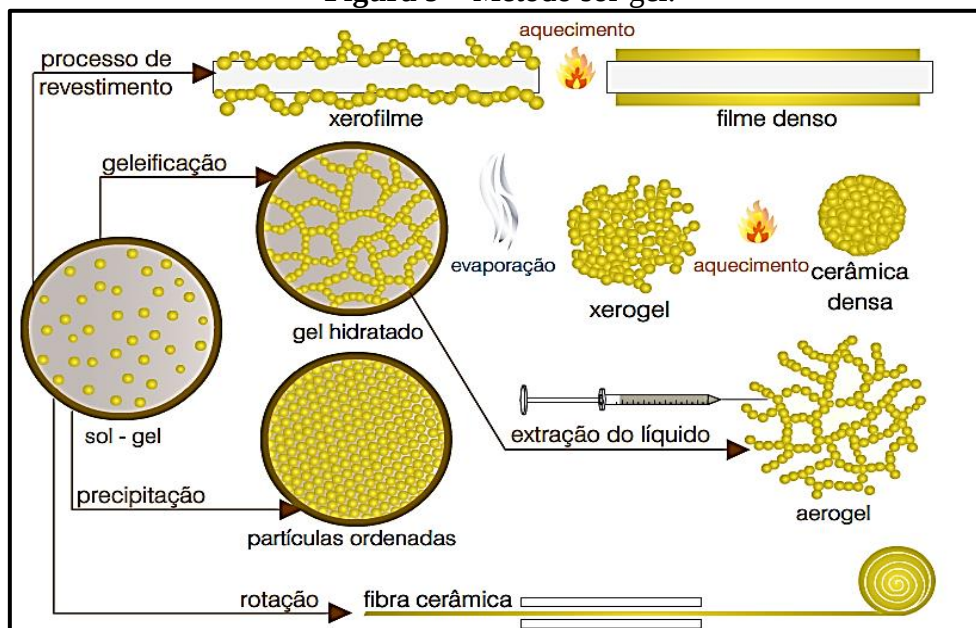
inovações nos processos de obtenção das mesmas (REZLESCU, 2000; SUGIMOTO, 1999).

Ao longo das últimas décadas, novos métodos de processamento de ferritas têm sido desenvolvidos de forma a atender a demanda de ferritas com propriedades aprimoradas. Dentre esses métodos estão os métodos de combustão, síntese hidrotermal, método Pechini, método citrato-gel, método via co-precipitação, método sol-gel (convencional e proteico), dentre outros (FERREIRA, 2003; GHAANI; SAFARI, 2016; GOPAL, 2000; SELVAN, 2006). Além dos métodos citados acima, têm surgido também métodos de síntese que permitem obter partículas de ferritas depositadas em uma estrutura de carbono em formato de fibras, uma vez que a mudança na morfologia destes materiais aprimora as propriedades dos mesmos, principalmente àquelas relacionadas à eletrocatalise, tal como o aumento da área superficial (KANG, 2015; SILVA, 2019; WANG, 2016). Dentre esses métodos estão o electrospinning, o solution blow spinning e sol-gel/blow spinning (COSTA, 2003; GHAANI; SAFARI, 2016; SELVAN, 2006; SUGIMOTO, 1999), os quais levam à obtenção de nanofibras de ferritas com aplicações tecnológicas em diversas áreas devido a sua relação superfície-volume (LI, 2003; PONHAN, 2009; RAJENDRAN, 2004; RAMASESHAN, 2007; SILVA, 2018; JU, 2008).

3.4.1 Método sol-gel proteico

O método sol-gel, apesar de ser reportado como um método que surgiu nos últimos 30 anos, existe a mais de um século e foi empregado pela primeira vez em uma escala industrial em 1939 para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros (HIRATSUKA, 1995; LEVY; ZAYAT, 2015; MEHROTRA, 1992). Esse método consiste na formação de uma rede inorgânica obtida via reações de polimerização a partir da dispersão de fontes de metais (nitratos, citratos) em uma solução de água e polimerizante, seguida pelos processos de hidrólise, gelatinização, remoção de resíduos orgânicos e água dos poros do gel e densificação do gel seco, ambos por tratamento térmico (ANDRADE; DOMINGUES, 2006; BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA, 1995), o qual pode levar a formação de materiais de forma muito versátil, desde porosos a densos, seja na forma de pós, fibras ou filmes (Figura 9).

Figura 9 – Método sol-gel.



Fonte: LMDM, 2019.

O termo sol é empregado para definir a dispersão de partículas coloidais em um fluido, enquanto que o termo gel é empregado para definir um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida em seus interstícios. A transição sol-gel se dá pelo estabelecimento de ligações entre as partículas levando a formação de uma rede sólida tridimensional. Pelo fato de as reações ocorrerem em solução, o termo sol-gel é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida (BRINKER; SCHERER, 1990; HIRATSUKA, 1995; MEHROTRA, 1992).

Esse método apresenta vantagens, tais como boa homogeneidade, controle da composição química, além de ser um método de síntese versátil e de baixo custo que permite a obtenção de materiais cerâmicos em escala nanométrica com inúmeras possibilidades de aplicações. Nos últimos anos, porém, tem surgido uma variação do método sol-gel convencional, o método sol-gel proteico, dentro do qual se faz uso de precursores orgânicos, tais como a gelatina (LIMA, 2017; MACEDO, 2016; MENEZES, 2007; SANTOS, 2018; SILVA, 2018; YONEZAWA, 2008) e a água de coco (ALCÂNTARA; MACÊDO, 2006; MENEZES, 2005; SAMPAIO, 2009; SANTOS, 2003; SOARES, 2013) na produção de nanopartículas metálicas. Uma das razões para o uso de precursores orgânicos se deve ao fato de que as proteínas presentes

nestes materiais permitem a criação das nanopartículas dentro de em um sistema sol-gel (MENEZES, 2007). A gelatina convencional, de origem animal, se origina do colágeno natural que, por sua vez, tem aminoácidos como unidade básica (NOGUEIRA, 2013). Ferritas têm sido obtidas com sucesso tanto pelo método sol-gel convencional quanto pelo sol-gel proteico (GUO, 2011; GUL; MAQSOOD, 2008; GOLDMAN, 2006; RAJENDRAN; BHATTACHARYA, 2004; MENEZES, 2007; SANTOS, 2003; TOKSHA, 2008).

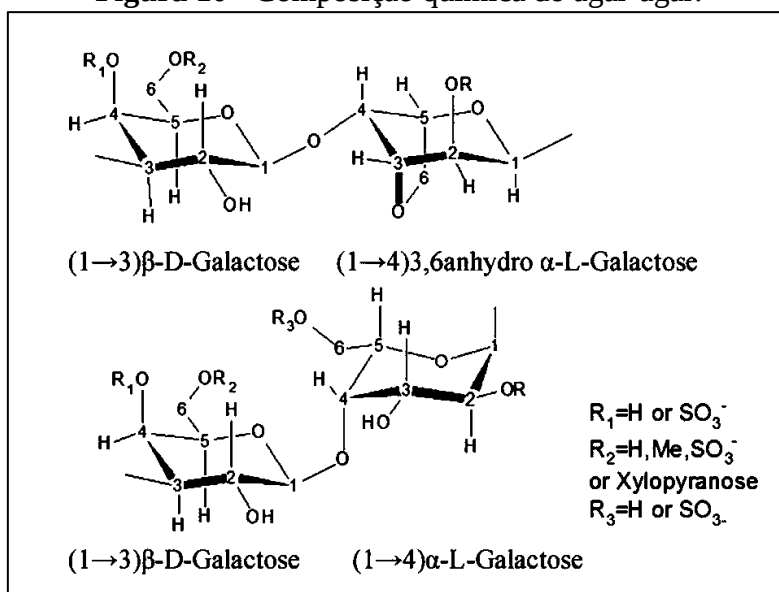
3.4.1.1 Agar-agar como agente polimerizante no método sol-gel proteico

O agar-agar, conhecido também como agarose ou agarana, é um biopolímero extraído de algas vermelhas (*Rhodophyta*), especialmente nas espécies pertencentes aos gêneros *Gelidium* spp., *Gracilaria* spp. e *Pterocladia* spp., e que tem como função biológica a estruturação celular desses vegetais (BASUMATARY, 2018; FREILE-PELEGRÍN; ROBLEDO, 1997). Esse biopolímero possui uma ampla faixa de aplicações, principalmente na indústria alimentícia, mas também tem sua importância para uso como imobilização de enzimas, biossensores, como veículo de liberação de fármaco e aplicações nas indústrias têxteis e outras (ARNOTT, 1974; CUNHA, 2009). Devido esse potencial de aplicação, além da demanda por produtos e serviços cada vez mais sustentáveis, o uso deste biopolímero para os mais variados fins tem aumentado o que tem tornado atrativo o cultivo de algas vermelhas (RODRIGUES, 2006). No Brasil, o nordeste brasileiro tem se destacado no desenvolvimento de experimentos de cultivo racional de algas vermelhas com o objetivo de garantir e valorizar a sustentabilidade da atividade extrativista em comunidades litorâneas, principalmente, nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Pernambuco e Paraíba (MIRANDA, 2004; SIMÕES, 2009). Por essas razões, o agar-agar apresenta-se como um produto de potencial valor social, ambiental e econômico.

Quimicamente, o agar-agar é constituído de uma estrutura básica, uma cadeia linear arranjada na forma de uma unidade de repetição do tipo (AB)_n, em que A e B são, respectivamente, unidades de (1→3)β-D-galactose e (1→4)α-L-galactose. Especificamente no agar-agar, a α-L-galactose, presente na unidade B, pode estar na forma de 3,6-anidro ou pode ser substituída por grupos sulfato (Figura 10) (CUNHA,

2009; LIU, 2018). De forma simplificada, o agar-agar é uma mistura heterogênea de dois tipos de polissacarídeos: a agarose, um polímero neutro, e a agarpectina, um polímero com carga sulfatado, sendo a agarose a molécula responsável pela ação geleificante desse material (FRANCAVILLA, 2013; LIU, 2018).

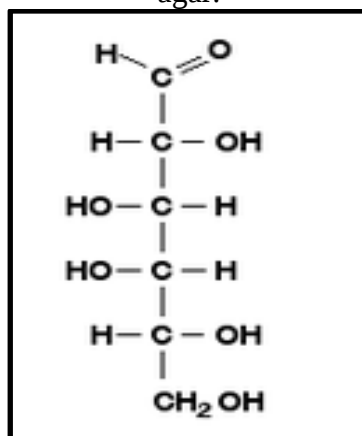
Figura 10 - Composição química do agar-agar.



Fonte: LIU, 2018.

É importante citar que a unidade básica da estrutura do agar-agar, unidades de D-galactose, são unidades do tipo hexose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (Figura 11) e apresentam grupos hidroxila e carboxila que podem promover a quelação dos íons metálicos durante o processo de síntese. Dessa forma, assim como ocorre a complexação dos metais nos elétrons livres do sistema da gelatina convencional (NOGUEIRA, 2013), pode-se considerar também que a estrutura do agar-agar quela os metais de modo que os mesmos fiquem espaçados entre si e distribuídos ao longo da cadeia polimérica sendo, porém, a complexação dos metais feita a partir de um sacarídeo.

Figura 11 – Estrutura em sua forma linear da unidade básica (D-galactose) do agar-agar.



Fonte: NCBI, 2019. (adaptada)

Apesar de se diferenciar tanto biológica quanto quimicamente da gelatina convencional, a similaridade entre suas propriedades geleificantes os tornam materiais com grande potencial para uso científico-tecnológico por agirem como agente quelante na obtenção de nanopartículas de óxidos metálicos via método sol-gel proteico (LIMA, 2017; MACEDO, 2016; MENEZES, 2007; SANTOS, 2018; SILVA, 2018; YONEZAWA, 2008).

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese das amostras

Para a obtenção dos espinélios do tipo MFe_2O_4 ($M = Ni, Co$ e Cu) foram utilizados os materiais listados nas Tabelas 4 e 5. As amostras foram obtidas pelo método sol-gel proteico usando a gelatina convencional e/ou o agar-agar como agente polimerizante e quelante.

Tabela 4 - Reagentes utilizados na síntese das amostras MFe_2O_4 ($M = Ni, Co$ e Cu).

Ferrita	Reagente	Fórmula química	Massa (g)*	Marca	Pureza (%)
CoFe₂O₄	Nitrato de ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6,9040	Merck	99 %
	Nitrato de cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2,4839	Merck	99 %
NiFe₂O₄	Nitrato de ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6,9540	Merck	99 %
	Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2,4878	Merck	99 %
CuFe₂O₄	Nitrato de ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	6,7710	Merck	99 %
	Nitrato de cobre trihidratado	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	2,0057	Merck	99 %

Nota: *Valor de massa dos reagentes utilizado para a preparação da amostra final com 2,0 g.

Fonte: A autora.

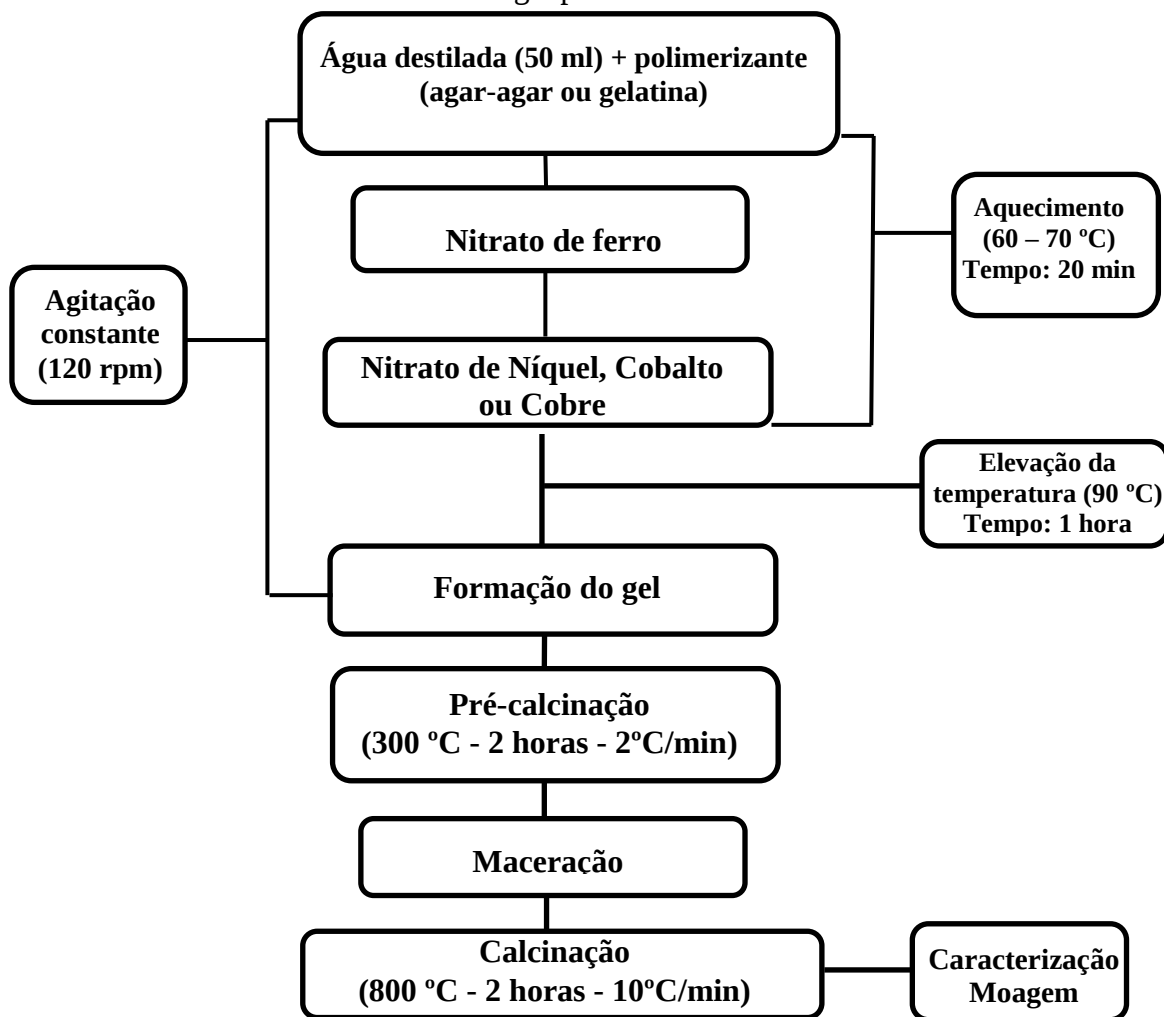
Tabela 5 - Polimerizantes utilizados nas sínteses das amostras MFe_2O_4 ($M = Ni, Co$ e Cu).

Agente polimerizante	Material	Fórmula química	Massa (g)	Marca	Pureza (%)
Vegetal	Agar-agar	-	2,00	Gelialgas®	> 95%
Animal	Gelatina convencional	-	2,00	Dr. Oetker®	> 95%

A síntese das ferritas foi feita, inicialmente, adicionando 2,0 g de gelatina (ou agar-agar) em 50 ml de água destilada aquecida à temperatura compreendida na faixa de

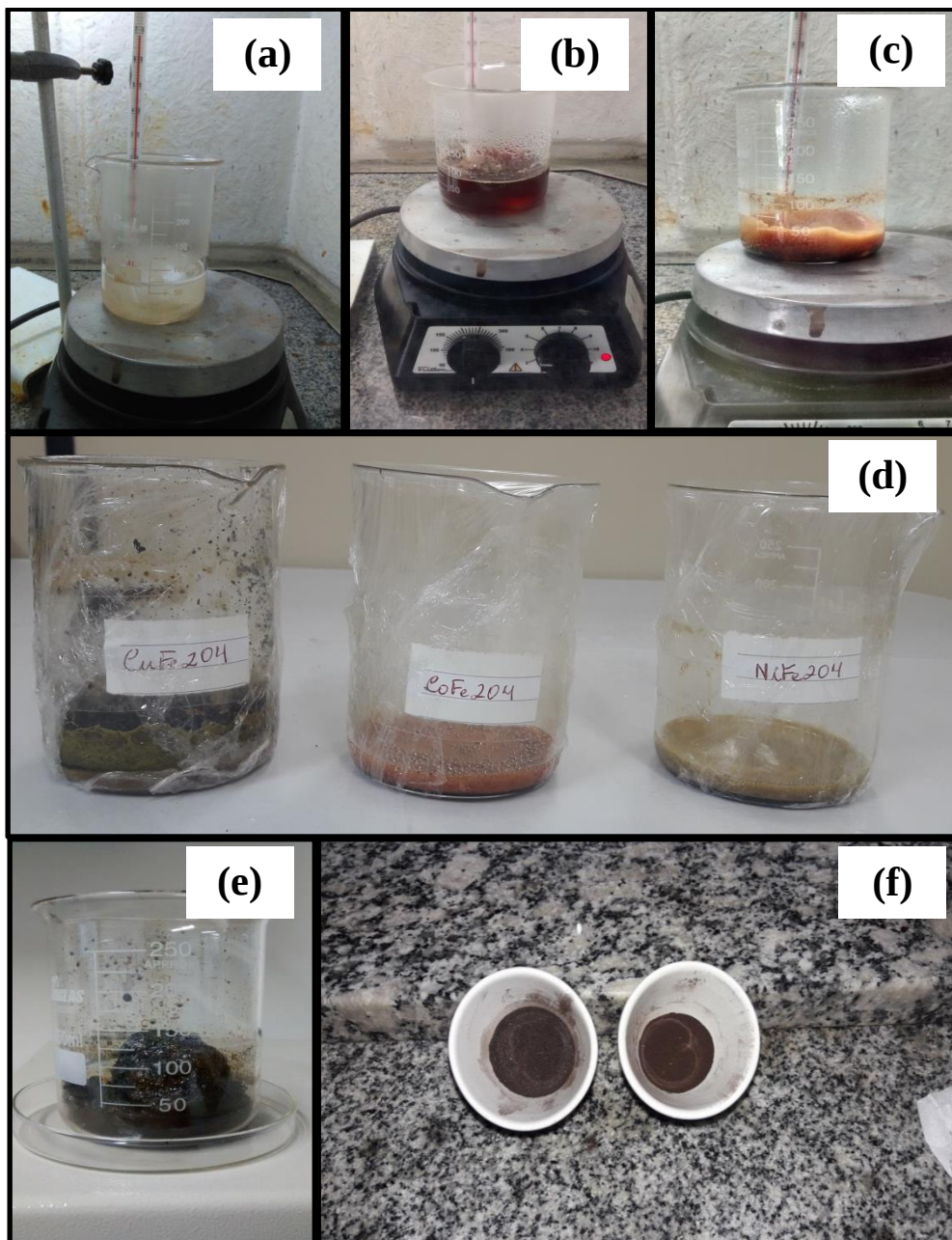
60-70 °C sob constante agitação. Após a completa dissolução do agente polimerizante, o nitrato de ferro foi adicionado à solução precursora ainda sob agitação constante por tempo aproximado de 20 minutos para total dissolução. Em seguida, os nitratos de níquel, cobalto ou cobre foram adicionados à solução ainda mantida sob agitação constante, porém com elevação da temperatura para 90 °C para eliminação da água e consequente formação do gel. Após, o gel formado foi pré-calcinado em forno mufla a 300 °C por um período de duas horas com uma taxa de aquecimento de 2 °C por minuto. Ao fim do processo de pré-calcinação, o pó precursor foi macerado e em seguida levado à calcinação a 800 °C por um período de 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. As etapas da síntese são apresentadas nas Figuras 12 e 13:

Figura 12 - Etapas da síntese de ferritas do tipo MFe_2O_4 (M= Ni, Co e Cu) via método sol-gel proteico.



Fonte: A autora.

Figura 13: Registro das etapas de (a) dissolução do polimerizante (agar-agar ou gelatina) na água destilada, (b) adição dos nitratos na solução, (c) e (d) formação do gel, (e) pó pré-calcinado e (f) pós cerâmicos calcinados para a obtenção de ferritas MFe_2O_4 ($M = Ni, Co$ e Cu) pelo método sol-gel proteico.



Fonte: A autora.

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld

As medidas de difração de raios X das amostras foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM/PPGQ) da UFPB e foram obtidas utilizando um difratômetro (SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000), com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA e utilizando a radiação K_{α} do cobre como fonte de radiação monocromática. Foram feitas varreduras no intervalo 20-80° (2 θ), com passo de 0,02° e velocidade de 3 segundos por passo. A identificação da fase de todas as amostras foi feita usando cartas JCPDS que continham o código de cadastro no banco de dados de estrutura cristalina inorgânica (ICSD). O refinamento dos parâmetros microestruturais pelo método Rietveld foi aplicado aos padrões de difração das amostras e foi feito usando o software TOPAS.

4.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) foram realizadas na Universidade de Aveiro. Os estados químicos da superfície das amostras foram estudados utilizando um equipamento SPECS Phoibos 150 com raio X monocromático do K_{α} -Al de alta intensidade (1486,6 eV). A energia de ligação teve como referência o C 1s (carbono 1s) a 284,5 eV, o qual foi usado para calibração. A altura, a área e a posição dos picos foram determinadas a partir do software CasaXPS.

4.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da UFRN usando um espectrômetro do tipo LabRAM HR Evolution- Horiba. As medidas foram feitas na faixa de 100-1000 cm⁻¹ em temperatura ambiente usando um laser de 532 nm como fonte de excitação. As amostras foram mantidas sob 1 mW com tempo de aquisição de 10 s. A deconvolução dos espectros foi feita usando o software Origin 8.0.

4.2.4 Potencial Zeta

As medidas de Potencial Zeta foram realizadas no Laboratório de materiais e biosistemas da UFPB usando o equipamento Zetasizer Nano-ZS90 (Malvern Panalytical). As medidas foram feitas em solução alcalina de KOH (índice de refração - 1.421) com concentração 3M a 25 °C. Foi aplicada uma sonicação simples da dispersão aquosa das amostras por um período de 10 min. Os índices de refração utilizados foram 2,04 para CuFe_2O_4 (DHINESHBABU, et al., 2017), 2,5 para CoFe_2O_4 (SALMAN, et al., 2016) e 1,8 para NiFe_2O_4 (BAKR, et al., 2015).

4.2.5 Moagem de alta energia

A moagem das amostras se fez necessária para diminuição do tamanho de partícula, desaglomeração e quebra dos agregados presentes nas amostras. A moagem foi feita no Laboratório de materiais cerâmicos e metais especiais da UFRN usando um moinho planetário pulverisette 7 (frisch) por um período de 1 hora em meio úmido (álcool etílico absoluto, 99,5 ° GL) com uma velocidade de rotação de 400 rpm.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica das amostras foi feita no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Materiais da UFRN e utilizou o microscópio do tipo FESEM (Carl Zeiss), modelo Supra 35-VP equipado com um detector EDS da Bruker (XFlash 410-M). A análise quantitativa da distribuição do tamanho das partículas foi feito através do software ImageJ.

4.2.7 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (GNMS/DFTE) da UFRN e foram registradas em modo de transmissão, a 12 K, usando um espectrômetro SEECO com fonte radioativa de ^{57}Co em uma matriz de Rh e atividade de 25 mCi. Os parâmetros hiperfinos foram obtidos através do ajuste dos subespectros. Todos os deslocamentos isoméricos cotados neste trabalho são relativos ao ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$).

4.2.8 Medidas magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Elétrica e Magnética e no Laboratório de Altos Campos e Baixas Temperaturas (GNMS/DFTE) da UFRN. As medidas foram realizadas a 5 K usando um magnetômetro do tipo PPMS (Dynacool from Quantum Design), além de medidas magnéticas em função do campo magnético (até 10 T).

4.2.9 Medidas de magneto hipertermia

Os estudos de liberação de calor foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (GNMS/DFTE) da UFRN em um equipamento próprio com uma amplitude de campo magnético alternado (AC) de 150 Oe e frequência de 70,5 kHz. Nesse processo, as amostras foram dispersas em água destilada com concentração de 50 mg/mL. O campo AC foi aplicado nas amostras ao longo de 600 segundos e a temperatura foi medida com um termômetro do tipo infravermelho.

4.2.10 Caracterização eletroquímica

Os ensaios de desempenho eletroquímico, tais como a espectroscopia de impedância, voltametria cíclica e linear, teste de carga-descarga galvanostática, além dos ensaios para avaliação de desempenho para produção de energia (ORR, OER), são feitos em equipamento eletroquímico próprio composto por um potenciostato acoplado a um computador e uma célula eletroquímica. A célula eletroquímica pode ser do tipo três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (*working electrode* - WE), um contra-eletrodo (*counter electrode* - CE) e um eletrodo de referência (*reference electrode* - RE) imersos em uma solução eletrolítica.

Os eletrodos de referência (RE), tal como o eletrodo calomelano saturado (SCE) ou o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), tem como referência o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) ou o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE). A escolha pelo tipo de eletrodo de referência, em geral, é feita de acordo com o custo-benefício. Por outro lado, a escolha da referência (SHE ou RHE) deve levar em conta que, para o caso em que a referência é o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), a energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica depende do pH da solução eletrolítica, de forma tal que a força motriz termodinâmica da reação depende criticamente da acidez do

eletrólito. Por essa razão, o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) é a referência mais comumente utilizada, uma vez que, neste caso, a força motriz da reação não depende do pH da solução eletrolítica (ZHAO, 2017). O contra eletrodo, em geral, é de platina, mas, para medidas de supercapacitância, a espuma de níquel vem sendo comumente utilizada por proporcionar grande área superficial e excelente eletrocondutividade (LIU, 2016). O eletrodo de trabalho, por sua vez, consiste na deposição do material ativo (amostra) em um substrato através da preparação prévia de uma solução-tinta, a qual é preparada de acordo com a finalidade da medida eletroquímica (carga-descarga galvanostática ou Reação de Evolução do Oxigênio). Em geral, a espuma de níquel tem sido usada como suporte para a preparação do eletrodo de trabalho pelas razões citadas anteriormente, mas também por ser um material de estrutura firme para os óxidos de metais de transição (LIU, 2016).

4.2.10.1 Medidas de carga-descarga galvanostática

As medidas eletroquímicas para mensurar a atividade supercapacitiva das amostras foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR/PPCEM) da UFPB usando um potenciostato do tipo PGSTAT204 com módulo FRA32M (Metrohm Autolab) em uma configuração de três eletrodos imersos em solução alcalina (3 M KOH) a 25 °C. Espuma de níquel e Ag/AgCl foram usados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. A voltametria cíclica (CV) foi realizada entre 0-0,5 V vs. Ag/AgCl com taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s⁻¹ e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada com um potencial constante de 0,30 V vs. Ag/AgCl na faixa de frequência de 0,1 Hz - 10 KHz com amplitude de tensão de 5 mV. Os testes de carga-descarga foram realizados na faixa de potencial de 0-0,45 V em densidades de corrente que variaram de 0,5 a 10 A/g.

Os eletrodos de trabalho foram preparados a partir do uso de uma solução-tinta, a qual consistiu numa mistura de 5 mg da amostra (MFe₂O₄, M = Ni, Co ou Cu), 0,0005 g de carvão ativado, 500 µL de álcool isopropílico e 4 µL de politetrafluoroetileno (PTFE). O carvão ativado foi utilizado para aumentar a condutividade e o PTFE foi usado como ligante devido à sua elevada estabilidade em meio básico. Após, as soluções-tintas foram colocadas num ultrassom por um período de 8 minutos e, em seguida, a solução-tinta foi depositada no substrato de espuma níquel com área de 1,0 cm², o qual foi posto à secagem a 100 °C por 12 horas em estufa a vácuo. A massa ativa

de cada eletrodo foi obtida retirando-se 80% da diferença entre a massa da espuma de níquel antes e após a deposição da solução-tinta na mesma, uma vez que 10%, em massa, é referente ao carbono ativado e 10% é referente ao politetrafluoroetileno (PTFE).

4.2.10.2 Medidas de Reação de Evolução de Oxigênio

As medidas eletroquímicas para mensurar a Reação de Evolução de Oxigênio (OER) das amostras foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR/PPCEM) da UFPB usando um potenciostato do tipo PGSTAT204 com módulo FRA32M (Metrohm Autolab) em uma configuração de três eletrodos num eletrólito aquoso alcalino (1 M KOH) a 25 °C. Platina e Ag/AgCl foram usados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. A voltametria linear (LSV) foi conduzida em uma região não-faradaica a 5 mV/s e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada utilizando a faixa de frequência de 0,1 Hz - 10 KHz à potenciais de DC (1,2, 1,4, 1,6 e 1,8 V versus RHE) e amplitude de tensão de 10 mV. Os testes de estabilidade foram realizados por análise cronopotenciometria em multi-etapas de 10-20 mA/cm². Todos os valores potenciais tiveram a correção da resistência do eletrólito (-iR) e foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst, $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \text{ pH} + 0,1976$ (Equação 28).

Os eletrodos de trabalho para os ensaios de OER foram feitos a partir da preparação da solução-tinta misturando-se 5 mg da amostra (MFe₂O₄, M = Ni, Co ou Cu), 20 µl de Nafion (5% em peso) dispersos em 500 µl de isopropanol. Após, as soluções-tintas foram colocadas num ultrassom por um período de 8 minutos e em seguida a solução-tinta foi depositada no substrato (espuma níquel) com área de 1,0 cm², o qual foi posto à secagem em temperatura ambiente por 5 horas. A massa ativa de cada eletrodo foi obtida retirando-se 80% da diferença entre a massa da espuma de níquel antes e após a deposição da solução-tinta na mesma, uma vez que 20%, em massa, é referente ao Nafion.

5 RESULTADOS

Capítulo I

Avaliação magnética e estrutural de ferritas (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) obtidos pelo método sol-gel proteico para uso em magneto hipertermia¹

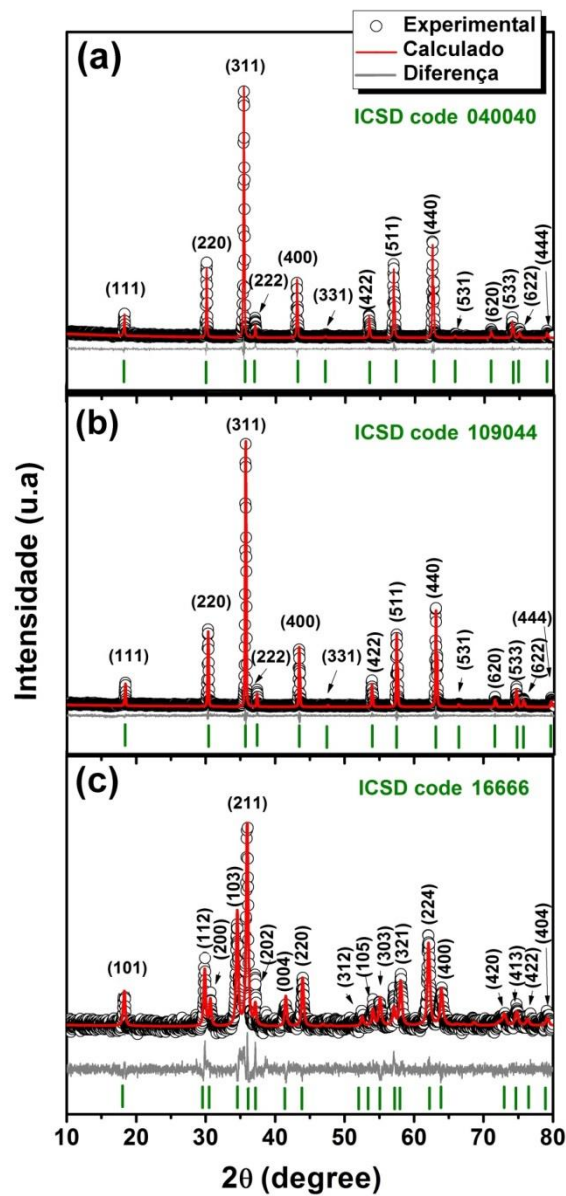
¹ Manuscrito para submissão na Ceramics International.

Caracterização estrutural

As amostras caracterizadas neste capítulo foram obtidas pelo método sol-gel proteico, usando gelatina convencional como agente polimerizante, e passaram pelo processo de moagem de alta energia e peneiramento para diminuição do tamanho de partícula, desaglomeração e quebra dos agregados presentes nas mesmas. Os padrões de DRX das amostras moídas (Fig. 1) foram indexados aos espinélios de ferrita de níquel (*Fd-3m* (227), ICSD code No: 040040) e ferrita de cobalto (*Fd-3m* (227), ICSD code No: 109044), ambas cúbicas, e ferrita de cobre tetragonal (*I41/amd* (141), ICSD code No: 16666). Não ocorreram picos adicionais relacionados à fase secundária nos padrões de difração de nenhuma das amostras, garantindo pureza de fase dentro do limite de detecção de DRX. A análise quantitativa obtida a partir do refinamento de Rietveld é apresentada na Tabela 1. Os parâmetros de rede das amostras calcinadas estão de acordo com os relatados em trabalhos anteriores para as ferritas de NiFe_2O_4 (GOPALANA, et al., 2009; PRAMANIK, et al., 2004), CoFe_2O_4 (PRABHAKARAN, et al., 2017; ZHAO, et al., 2017) e CuFe_2O_4 (COSTA, et al., 2013; PERES, et al., 2012).

O tamanho médio de cristalito apresentado pelas amostras foi de 18 nm (NiFe_2O_4), 23 nm (CoFe_2O_4) e 47 nm (CuFe_2O_4). Para ferritas do tipo espinélio, a fórmula geral é dada por $(\text{M}^{2+}_{1-\delta}\text{Fe}^{3+}_{\delta})(\text{M}^{2+}_{\delta}\text{Fe}^{3+}_{2-\delta})\text{O}_4$, em que δ é o grau de inversão que define a fração de íons Fe^{3+} nos sítios (A) e [B]. A partir dos resultados de refinamento de Rietveld (Tabela 1) entende-se que as ferritas de Ni, Co ou Cu são do tipo espinélio misto, uma vez que os íons Fe^{3+} ocupam tanto o sítio tetraédricos quanto os sítios octaédricos. Portanto, levando em consideração a ocupação dos dois sítios catiônicos na rede dos espinélios MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu), a fórmula química geral das ferritas pode ser escrita como $(\text{Ni}_{0,137}\text{Fe}_{0,863})(\text{Ni}_{0,863}\text{Fe}_{1,137})\text{O}_4$, $(\text{Co}_{0,245}\text{Fe}_{0,755})(\text{Co}_{0,755}\text{Fe}_{1,245})\text{O}_4$ e $(\text{Cu}_{0,103}\text{Fe}_{0,897})(\text{Cu}_{0,897}\text{Fe}_{1,103})\text{O}_4$, em que os parênteses e colchetes representam a fração dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. De acordo com os fatores de concordância do refinamento Rietveld (Tabela 1), observa-se que os valores de $\chi^2 = R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ indicam boa concordância entre os dados experimentais e calculados.

Figura 1 – Padrões de DRX refinados de (a) NiFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) CuFe_2O_4 .



Fonte: A autora.

Tabela 1 - Parâmetros refinados de MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$).

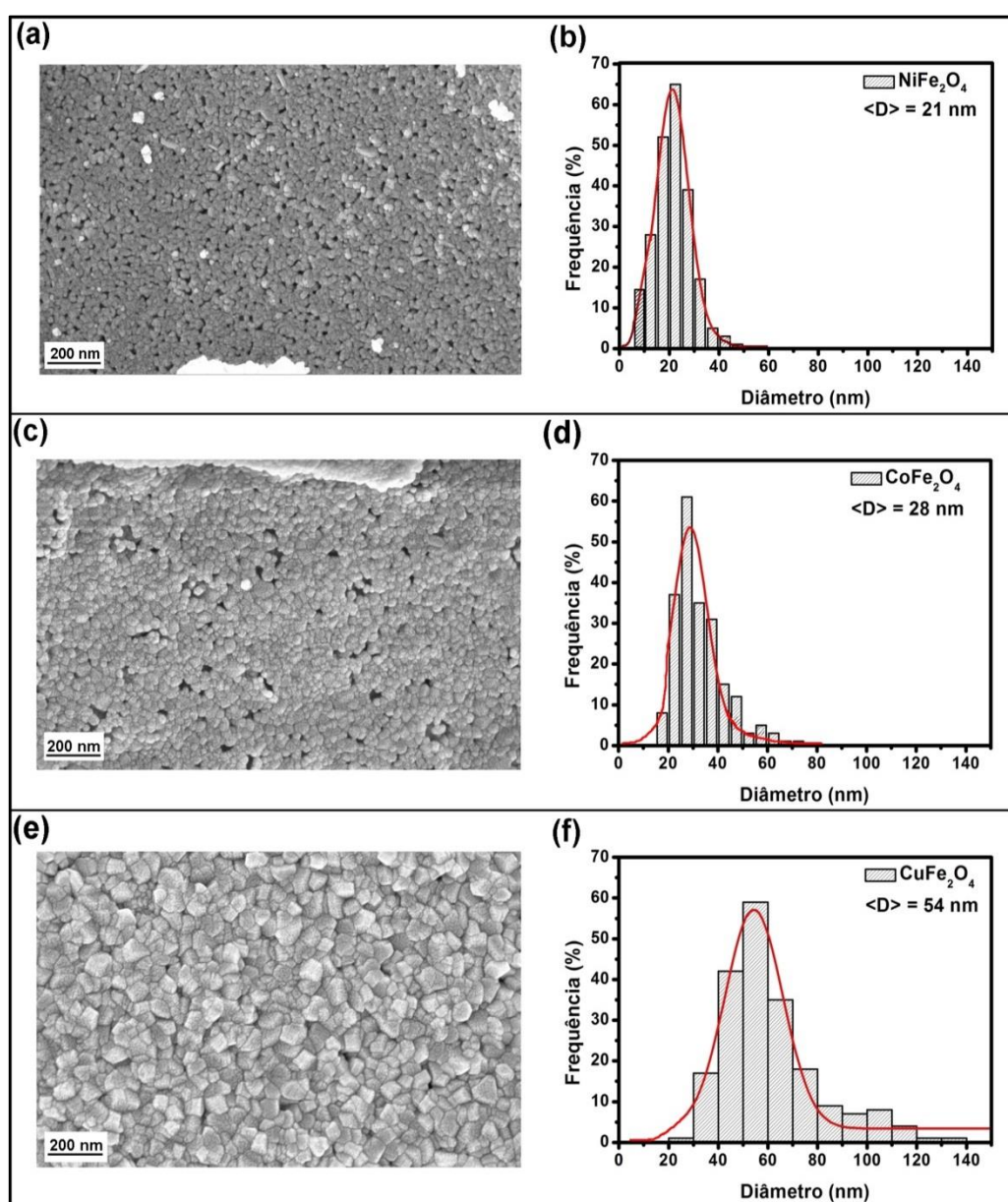
Amostra	D_{DRX} (nm)	a (Å)	Ocupância				Fatores de concordância		
			Sítio A (8a)		Sítio B (16d)		R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
			M^{2+}	Fe^{3+}	M^{2+}	Fe^{3+}			
NiFe_2O_4	18	8,3850	0,137	0,863	0,863	1,137	11,7	7,06	1,65
CoFe_2O_4	23	8,3400	0,245	0,755	0,755	1,245	10,1	5,81	1,74
a/c									
CuFe_2O_4	47	5,8196/8,6885	0,103	0,897	0,897	1,103	11,9	6,66	1,78

Nota: Sítio tetraédrico (A); Sítio octaédrico (B); $\text{M}^{2+} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$.

Fonte: A autora.

Análises FESEM dos pós de NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e CuFe_2O_4 (Fig. 2) revelaram uma microestrutura uniforme, especificamente partículas arredondadas aglomeradas, para todas as amostras. A distribuição de tamanho de partícula foi lognormal e a média do tamanho de partícula de cada amostra foi de 21, 28 e 54 nm para NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e CuFe_2O_4 , respectivamente, e estão em boa concordância com os tamanhos de cristalito dos padrões de DRX refinados.

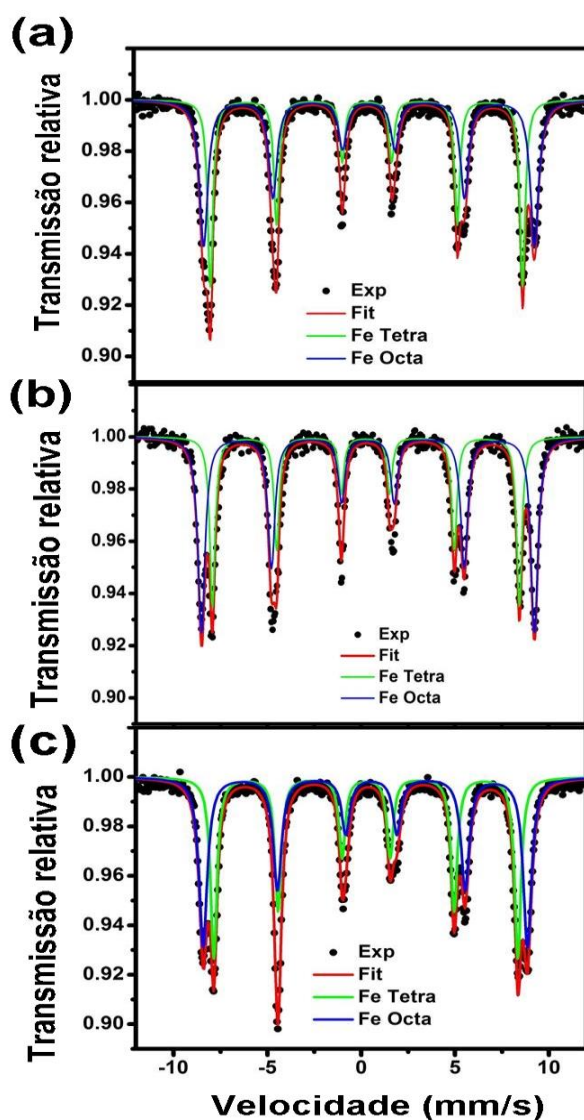
Figura 2 – Imagens de FESEM e a distribuição de tamanho de partícula dos pós de (a-b) NiFe_2O_4 , (c-d) CoFe_2O_4 e (e-f) CuFe_2O_4 .



Fonte: A autora.

Os espectros Mössbauer das amostras foram obtidas a 12 K e são mostrados na Fig. 3. Para todas as amostras, os espectros foram ajustados a dois sextetos, relacionados à interação Zeeman entre o campo magnético hiperfino e o momento magnético nuclear do isótopo ^{57}Fe , os quais são atribuídos a íons de ferro localizados em simetria de coordenação tetraédrica e octaédrica. Nenhum dubleto ou singlete foi observado. Os parâmetros hiperfinos das amostras calcinadas de MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) são apresentados na Tabela 2.

Figura 3 – Espectros Mössbauer registrados a 12 K para (a) NiFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) CuFe_2O_4 .



Fonte: A autora.

Como discutido anteriormente, δ é o grau de inversão que define a ocupância dos sítios A e B em ferritas do tipo espinélio e pode ser calculado a partir dos valores dos parâmetros hiperfinos através de $RA(A)/RA(B) = 0,94 (\delta/(2-\delta))$ (LIMA, et al., 2015; ZHAO, et al., 2017). Portanto, levando em consideração a razão entre os valores da área de absorção relativa, a fórmula geral da ferrita de níquel, cobalto e cobre é dada por $(Ni_{0,120}Fe_{0,880})[Ni_{0,880}Fe_{1,120}]O_4$, $(Co_{0,211}Fe_{0,789})[Co_{0,789}Fe_{1,211}]O_4$ e $(Cu_{0,071}Fe_{0,929})[Cu_{0,929}Fe_{1,071}]O_4$, respectivamente.

Tabela 2 – Parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer a 12 K.

Amostra	Sítio	IS (mm/s)	QS(mm/s)	Hhf (T)	Area (%)	RA(A)/RA(B)
NiFe ₂ O ₄	Sítio A	0,27	0,024	51,0	45	0,818
	Sítio B	0,39	-0,019	54,0	55	
CoFe ₂ O ₄	Sítio A	0,28	-0,36	51,0	40	0,678
	Sítio B	0,38	0,11	54,0	59	
CuFe ₂ O ₄	Sítio A	0,25	-0,17	50,0	47	0,904
	Sítio B	0,37	-0,31	53,0	52	

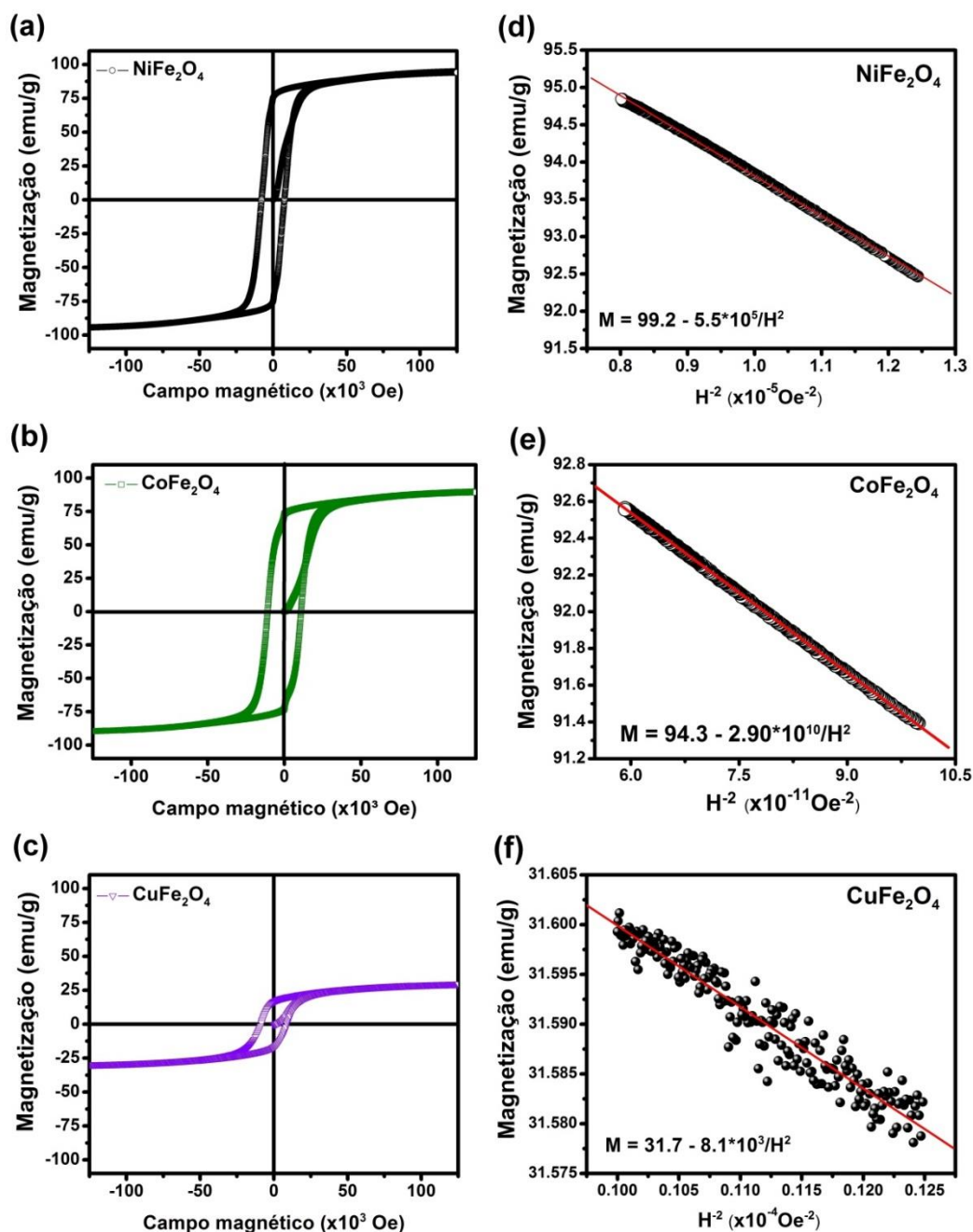
Nota: Deslocamento isomérico (IS); desdobramento quadrupolar (QS); campo magnético hiperfino (Hhf); área de absorção relativa (RA); Sítio Fe-Tetraédrico (sítio A); Sítio Fe-Octaédrico (sítio B).

Fonte: A autora.

Caracterização magnética

As histereses isotérmicas a 5 K das amostras são mostradas na Fig. 4(a-c). Os parâmetros magnéticos, magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e coercividade (H_c) são resumidos na Tabela 3. A partir da Fig. 4(a-c) observa-se que todas as amostras exibem comportamento ferrimagnético, sendo a magnetização de saturação de 99,2 emu/g (NiFe₂O₄), 94,3 emu/g (CoFe₂O₄) e 31,7 emu/g (CuFe₂O₄). Levando em consideração os valores da magnetização de saturação e fazendo uso de $m = W \times M_s \times 10^{-3} / 5,5823$, em unidades de magnetons Bohr, em que W é a massa molecular da amostra e M_s é a magnetização de saturação (RAO, 2015; SIVAKUMAR, et al., 2011; ZHAO, et al., 2017), os valores dos momentos magnéticos (m) por unidade de fórmula obtidos são de $4,16\mu_B$, $3,84\mu_B$ e $1,35\mu_B$ para NiFe₂O₄, CoFe₂O₄ e CuFe₂O₄, respectivamente.

Figura 4 – (a-c) Magnetização isotérmica a 5 K e (d-f) ajuste de LAS de MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, Cu$).



Fonte: A autora.

Tabela 3 – Parâmetros magnéticos de MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, Cu$).

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	H_c (x10 ³ Oe)
$NiFe_2O_4$	99,2	77,33	0,77	7,68
$CoFe_2O_4$	94,3	72,24	0,78	10,9
$CuFe_2O_4$	31,7	16,14	0,50	8,95

Fonte: A autora.

O momento magnético (m) por unidade de fórmula pode também ser obtido através da ocupação de íons $M^{2+} = \text{Ni, Co ou Cu e Fe}^{3+}$ nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos [B] obtidos pelo ajuste dos espectros Mössbauer (IQBAL, et al., 2011) através de $m=gS\mu_B$, em que $g=2$ e (S) é o momento magnético de spin (KÖFERSTEIN, et al., 2014). Considerando $m\text{Fe}^{3+}=5\mu_B$, $m\text{Co}^{2+} = 3\mu_B$, $m\text{Ni}^{2+}= 2\mu_B$ e $m\text{Cu}^{2+}= 1\mu_B$, o momento magnético (m) por unidade de fórmula, por exemplo, para a ferrita de níquel será de $m=(0,880 \times 2 + 1,120 \times 5)\mu_B - (0,120 \times 2 + 0,880 \times 5)\mu_B = 2,72 \mu_B$ (NiFe_2O_4) enquanto que para a ferrita de cobalto será de $m = 3,84 \mu_B$ e para a ferrita de cobre será de $m = 1,56 \mu_B$. Os valores do momento magnético (m) por unidade de fórmula para as ferritas de cobalto e cobre concordam com os valores obtidos experimentalmente ($3,84\mu_B$ para CoFe_2O_4 e $1,35\mu_B$ para CuFe_2O_4) a partir da magnetização de saturação. Além disso, o valor da magnetização para essas duas ferritas está de acordo com o previsto teoricamente levando em consideração a ocupância dos sítios tetraédricos e octaédricos (IQBAL, et al., 2011).

Considerando que em campo suficientemente alto ($H \gg H_c$) apenas processos rotacionais permanecem e fazendo uso da Lei de Aproximação à Saturação (LAS) dada pela Eq. 1 (ZHAO, et al., 2015):

$$M = M_s \left[1 - \frac{8}{105} \left(\frac{K_1}{M_s H} \right)^2 \right] \quad (1)$$

em que $8/105$ é um coeficiente que vale para amostras policristalinas com anisotropia cúbica (GUPTA, et al., 2017; ZHAO, et al., 2015; ZHAO, et al., 2017), a magnetização de saturação (M_s) e a anisotropia magnetocristalina (K_1) podem ser determinadas pelo ajuste das regiões de alto campo ($H > 9 \text{ T}$). Do ajuste mostrado na Fig. 4(d-f), o valor de K_1 foi de $7,98 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ e de $5,70 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ para a ferrita de níquel e cobalto, respectivamente. De fato, o valor da razão $M_r/M_s > 0,5$ (Tabela 3) para essas amostras revela a presença de anisotropia magnetocristalina cúbica (ZHAO, et al., 2015).

Estudos de liberação de calor

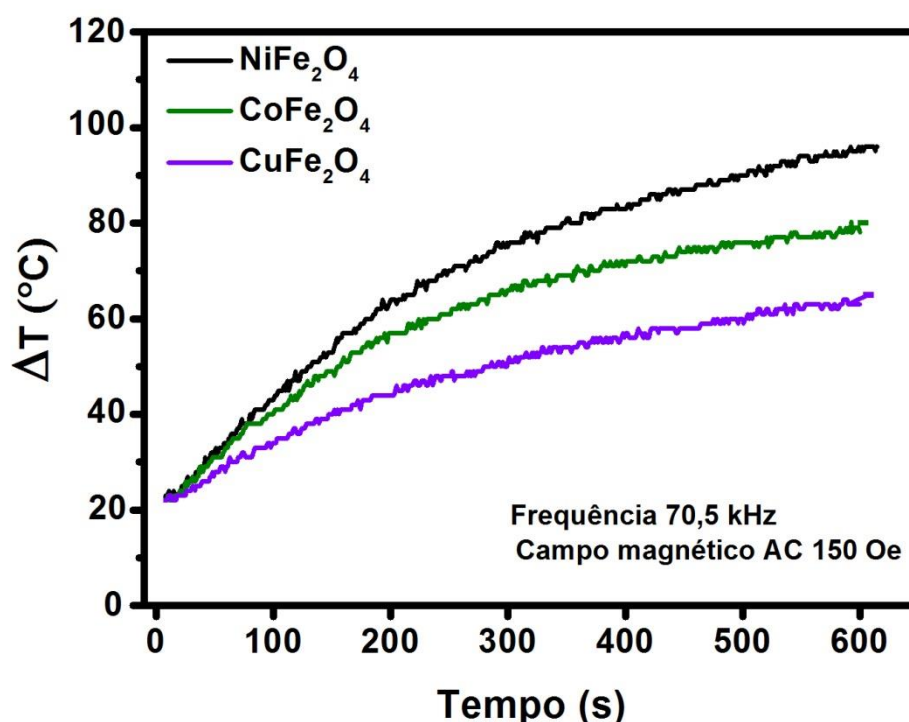
A Figura 5 mostra a variação de temperatura (ΔT) em função do tempo para nanopartículas MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, Cu$) dispersas em meio aquoso sob um campo aplicado alternado. A temperatura de equilíbrio antes do início dos experimentos era de 22 °C e um rápido aumento de temperatura durante os poucos minutos iniciais, mostrado por todas as amostras, ocorre devido ao alinhamento dos momentos magnéticos presentes das nanopartículas com o campo magnético AC aplicado. De acordo com os loops de histerese $M \times H$ (Fig. 4), as amostras exibem coercividade e, portanto, o aumento gradual da temperatura nas curvas de aquecimento é dominado, mas não limitado, pela perda de histerese (ABENOJAR, et al., 2016; BARBOSA, 2019; HEDAYATNASAB, et al., 2017; SHATERABADI, et al., 2018), uma vez que uma combinação dos três mecanismos que levam à geração de calor em nanopartículas, a saber: (i) perda de histerese; (ii) relaxamento browniano e (iii) relaxamento de Néel, é mais favorável (KOMBAIAH, et al., 2018).

A eficiência de aquecimento de um material, geralmente denominada taxa de absorção específica (*specific absorption rate* - SAR), está diretamente relacionada às perdas de calor das nanopartículas quando expostas ao campo magnético AC e pode ser fornecida usando (ANDREAU, et al., 2014; BARBOSA, 2019):

$$SAR = ((m_F/m_{NP})C_F + C_{NP})(d\Delta T/dt) \quad (2),$$

em que m_F e C_F são a massa e a capacidade térmica do fluido; m_{NP} e C_{NP} são a massa e a capacidade de calor da nanopartícula dispersa no fluido, respectivamente; $d\Delta T/dt$ é a taxa inicial de aquecimento obtida pelas curvas de aquecimento mostradas na Fig. 5. Nesse caso, $C_{H_2O} = 4,18$ J/g K, $C_{NiFe_2O_4} = 0,69$ J/g K, $C_{CoFe_2O_4} = 0,67$ J/g K, e $C_{CuFe_2O_4} = 0,30$ J/g K são as capacidades térmicas da água, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $CuFe_2O_4$, respectivamente (INOUE, 1958; NELSON, et al., 2014; PHONG, et al., 2018). Os valores de $d\Delta T/dt$ obtidos das curvas de aquecimento (Fig. 5) e os valores de SAR são apresentados na Tabela 4.

Figura 5 – Curva de variação da temperatura pelo tempo de MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu).



Fonte: A autora.

Tabela 4 – Taxa de aquecimento inicial ($d\Delta T/dt$) e SAR de MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu).

<i>Ferrita</i>	$d\Delta T/dt$ ($^{\circ}C/s$)	SAR (W/g)	T_{Max} ($^{\circ}C$)
$NiFe_2O_4$	0,19	16,01	97
$CoFe_2O_4$	0,14	11,79	81
$CuFe_2O_4$	0,11	9,22	66

Fonte: A autora.

O SAR das nanopartículas MFe_2O_4 (M = Ni, Co, Cu) aumentou com a diminuição do tamanho de partícula (Tabela 1 e Fig. 2) e com o aumento da magnetização de saturação (Tabela 3 e Fig. 4). Assim, $NiFe_2O_4$ com o menor tamanho de partícula e maior magnetização de saturação forneceu o maior valor de SAR. Isso pode ser explicado pela diferença em termos de tamanho de partícula e propriedades magnéticas das amostras, uma vez que partículas pequenas levam a alta magnetização, bem como a alta potência de aquecimento por indução (HEDAYATNASAB, et al., 2017; ROSENSWEIG, 2002) e está de acordo com trabalhos anteriores (GONZALEZ-

FERNANDEZ, et al., 2009; KOMBAIAH, et al., 2018; PHONG, et al., 2018). Além disso, os valores de SAR se mostraram diretamente dependente da inclinação inicial do aumento da temperatura (Tabela 4 e a Fig. 5).

Os valores de SAR de outras ferritas já foram relatados na literatura e estão resumidos na Tabela 5. Como mostrado, o valor de SAR estimado para diferentes ferritas, mesmo aqueles com a mesma composição química, pode variar porque depende de vários outros parâmetros, como propriedades físicas e químicas do meio, frequência e amplitude do campo aplicado, tamanho, forma e polidispersidade das nanopartículas, e até mesmo do tipo de configuração experimental usada (COÏSSON, et al., 2017; DOAGA, et al., 2013; EL-SAYED, et al., 2017; FOTUKIAN, et al., 2019; RAJA, et al., 2017; SALUNKHE, et al., 2016; TERAN, et al., 2017).

Tabela 5 – Comparação dos valores de SAR para diferentes ferritas.

Ferrita	Método de síntese	Concentração (mg/mL)	Frequência (kHz)	Campo magnético (Oe)	SAR (W/g)	Ref.
NiFe ₂ O ₄	Sol-gel proteico	50	70,5	150	16,01	Este trabalho
CoFe ₂ O ₄	Sol-gel proteico	50	70,5	150	11,79	Este trabalho
CuFe ₂ O ₄	Sol-gel proteico	50	70,5	150	9,22	Este trabalho
CoFe ₂ O ₄	Co-precipitação	10	265	376	91,85	SALUNKHE, et al., 2016.
NiFe ₂ O ₄	Co-precipitação	2.2	260	69	30,44	COÏSSON, et al., 2017.
CuFe ₂ O ₄	Solvotermal	15	120	238	44,9	FOTUKIAN, et al., 2019.
CaFe ₂ O ₄	Sol-gel	10	354	128	24,5	TERAN, et al., 2017.
MnFe ₂ O ₄	Co-precipitação	10	1950	30	68,7	DOAGA, et al., 2013.
ZnFe ₂ O ₄	Co-precipitação	-	250	300	27,42	RAJA, et al., 2017.
MgFe ₂ O ₄	Sol-gel	25	198	11,6	190	EL-SAYED, et al., 2017.

Fonte: A autora.

Capítulo II

Estrutura e comportamento *battery-type* de espinélios a base de ferro (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Cu}$, Co , Ni) sintetizados via método sol-gel proteico²

² Capítulo publicado no periódico Advanced Powder Technology “L.S. Ferreira, T.R. Silva, V.D. Silva, T.A. Simões, A.J.M. Araújo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Cu}$, Co , Ni), Advanced Powder Technology, <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.11.015>”.

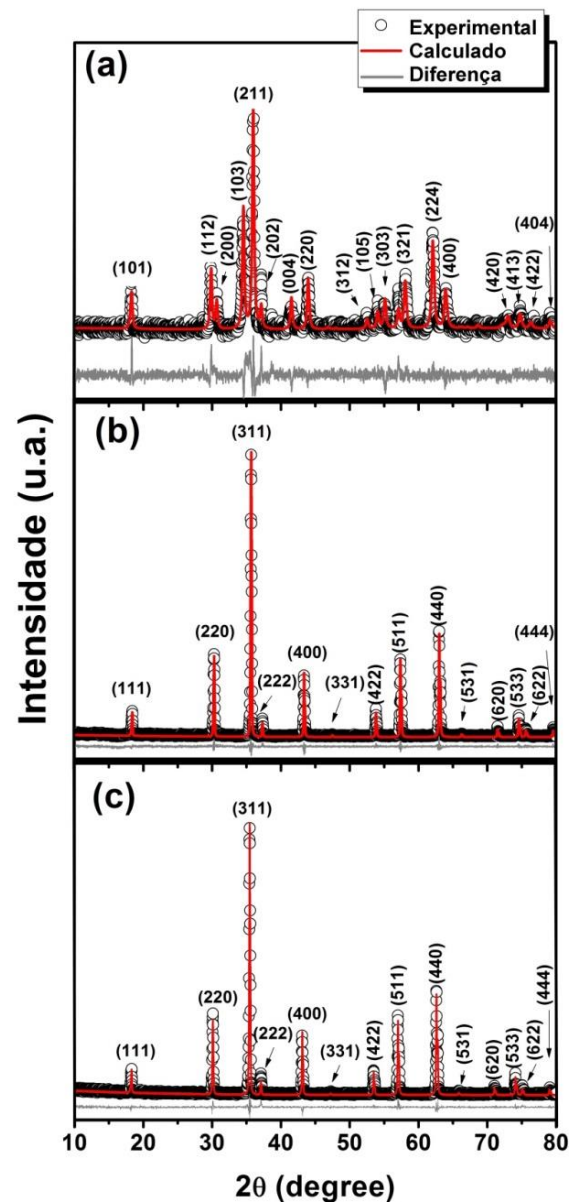
Caracterização estrutural

Nesse capítulo, as amostras foram obtidas pelo método sol-gel proteico usando gelatina convencional e não passaram por processos de moagem e/ou peneiramento. Os padrões de DRX refinados de MFe_2O_4 ($M = Cu, Co$ e Ni) estão apresentados na Figura 1. Os picos apresentados pelas ferritas $NiFe_2O_4$ (JCPDS 86-2267) e $CoFe_2O_4$ (JCPDS 22-1086) foram indexados como espinélios cúbicos (Fd-3m (227), enquanto que a ferrita $CuFe_2O_4$ (JCPDS 34-0425) mostrou uma estrutura tetragonal (I41/amd (141) (PONHAN, 2009; PRABHAKARAN, 2014; SAGU, et al., 2017).

Apesar de os fatores de espalhamento atômico do Fe, Co, Ni e Cu serem muito semelhantes, a distribuição dos cátions em $CoFe_2O_4$ ($(Co_{0,233}Fe_{0,767})[Co_{0,767}Fe_{1,233}]O_4$, de acordo com a Tabela 1) estimado pelo refinamento de Rietveld, concorda bem com o relatado anteriormente usando a espectroscopia Mössbauer ($(Co_{0,211}Fe_{0,789})[Co_{0,789}Fe_{1,211}]O_4$) (FERREIRA, et al., 2019a), confirmando a estrutura mista dos espinélios obtidos.

Os tamanhos de cristalito (D_{DRX}) e os parâmetros de rede são mostrados na Tabela 1. Com base nos resultados de refinamento Rietveld, pode-se observar que os parâmetros de estrutura dos espinélios, com tamanhos de cristalito variando de 39 a 77 nm, estão de acordo com os valores relatados para pós de ferrita obtidas por outros métodos, tais como autocombustão sol-gel, co-precipitação e combustão (KÖFERSTEIN, et al., 2014; PRABHAKARAN, 2014; PRABHAKARAN, et al., 2017).

Fig. 1. Padrão refinados de DRX de (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) NiFe_2O_4 calcinados a 800 °C.



Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

Tabela 1. Parâmetros refinados de MFe_2O_4 (M= Ni, Co, Cu).

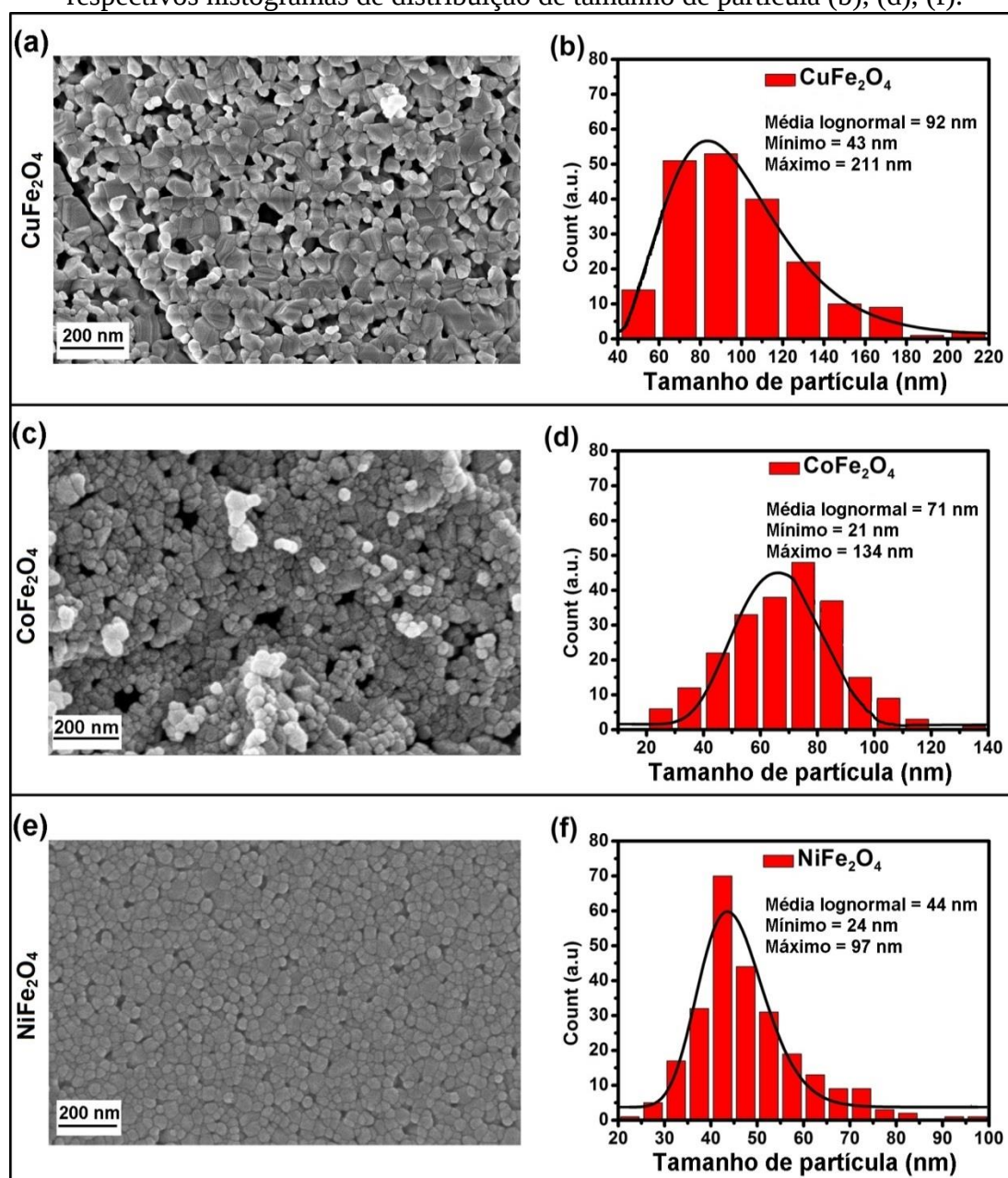
Amostra	D_{XRD} (nm)	a (Å)	Ocupância				Fatores de concordância		
			Site A (8a)		Site B (16d)		R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
			M^{2+}	Fe^{3+}	M^{2+}	Fe^{3+}			
NiFe_2O_4	39	8,3850	0,191	0,809	0,809	1,191	9,58	6,14	1,56
CoFe_2O_4	58	8,3400	0,233	0,767	0,767	1,233	11,03	6,37	1,73
a/c									
CuFe_2O_4	77	5,8196/8,6885	0,629	0,371	0,371	1,629	13,71	6,95	1,97

Nota: Sítio tetraédrico (sítio A); Sítio octaédrico (sítio B); M^{2+} = Ni, Co, Cu.

Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

Análise morfológica descreveram partículas arredondadas aglomeradas para todas as amostras, como mostrado na Fig. 2. A distribuição de tamanho de partícula foi do tipo lognormal e o tamanho médio de partícula foi 92, 71 e 44 nm para CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente, que estão em boa concordância com os tamanhos de cristalito dos padrões de DRX refinados.

Fig. 2. Imagens de FESEM de (a) CuFe_2O_4 , (d) CoFe_2O_4 e (e) NiFe_2O_4 e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de partícula (b), (d), (f).



Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

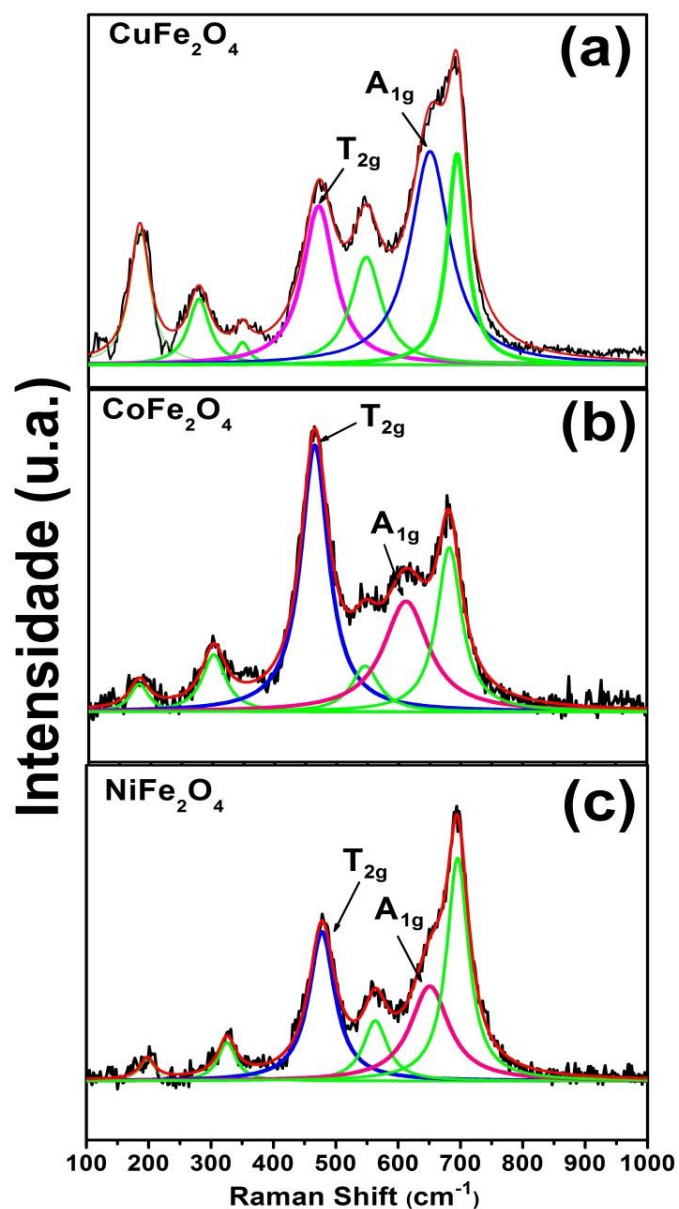
A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a quantidade relativa de defeitos relacionados às vacâncias de oxigênio através da distribuição de cátions ($M^{2+} = Cu^{2+}, Co^{2+}$ ou Ni^{2+}) nos sítios tetraédricos e octaédrico. A Fig. 3 mostra o espectro Raman deconvoluído de todas as amostras na faixa de frequência de 100-1000 cm^{-1} . Os modos Raman acima de 600 cm^{-1} são atribuídos à simetria A_{1g} envolvendo estiramento simétrico do átomo de oxigênio em relação ao íon metálico no sítio tetraédrico, enquanto que os modos Raman de baixa frequência (E_g e $3F_{2g}$) correspondem à flexão simétrica e anti-simétrica do átomo de oxigênio na ligação M-O em locais octaédricos (VAZQUEZ, et al., 2011). Os picos Raman nas posições $\sim 624\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 468\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos íons M^{2+} nos sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente (CHANDRAMOHAN, et al., 2011; SHARMA, 2014).

A relação entre os modos vibracionais e a ocupação do cátion em sítios tetraédricos e octaédricos tem sido estudada e ainda não é muito clara (GRANONE, et al., 2018; GRAVES, et al., 1988; HOSTERMAN, 2011; LAZAREVI, et al., 2014). No entanto, defeitos relacionados às vacâncias de oxigênio através da distribuição de cátions ($M^{2+} = Cu^{2+}, Co^{2+}$ ou Ni^{2+}) nos sítios tetraédricos e octaédricos podem ser avaliados calculando-se a razão de área relativa ($A_v = T/O$) dos picos de Raman, em que T e O são as áreas de picos correspondentes a íons nos sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente (SHARMA, 2014). Dessa forma, os valores calculados de A_v correspondem a 1,66, 0,95 e 0,67 para as amostras de $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$, respectivamente, sugerindo que $CuFe_2O_4$ tem mais cátions de Cu^{2+} nos sítios tetraédricos em sua estrutura espinélio em comparação a Co^{2+} e Ni^{2+} . Isso leva a um encolhimento de sítios octaédricos na amostra de $CuFe_2O_4$ e, conseqüentemente, faz a ocupação dos íons Fe^{3+} sob tensão (PHILIP, et al., 2007) e pode estar relacionado à ligação forte de Cu^{2+} com íons de oxigênio, que preferem ocupar os locais tetraédricos, empurrando os átomos de oxigênio ao longo das diagonais do corpo dos octantes da estrutura espinélio (LI, et al., 2019; PHILIP, et al., 2007).

Isso pode ser confirmado também pelos valores de deformação intrínseca obtidos pelo método WH, 0,3, 0,09 e 0,05 para as amostras de MFe_2O_4 preparadas com Cu, Co e Ni, respectivamente. Uma vez que uma correlação direta entre a presença de vacâncias de oxigênio e a deformação intrínseca já foi mostrada anteriormente (SINGH, 2016), espera-se que $CuFe_2O_4$ tenha um número maior de vacância de oxigênio do que as outras ferritas, o que deve impulsionar seu desempenho eletroquímico.

Trabalhos anteriores têm reportado que vacâncias de oxigênio levam a um aumento no desempenho eletroquímico dos óxidos metálicos (CHI, et al., 2017; DAWSON; TANAKA, 2014; DILLIP, et al., 2016; ZHAI, et al., 2014), incluindo materiais para supercapacitores (LUO, et al., 2009; SUN, et al., 2018; UCHAKER; GAO, 2015; XIANG, et al., 2017; YANG, et al., 2018). Isso se deve ao fato de que tais vacâncias servem como locais ativos para reações redox e proporcionam uma melhor adsorção de OH^- o que aprimora a cinética das reações na superfície e aumenta a difusão dos portadores de carga (FAN, et al., 2017; KONG, et al., 2016; SUN, et al., 2016.; YAN, et al., 2017). As medidas do potencial zeta (ZP) mostraram que a carga superficial das amostras dispersas em eletrólito alcalino (3 M KOH) foi de 414 mV e 40 mV, carregadas positivamente, para as ferritas de CoFe_2O_4 e CuFe_2O_4 , respectivamente, o que favorece a adsorção coulômbica de íons OH^- para estas amostras, enquanto que para a ferrita NiFe_2O_4 , a carga foi de 1144,7 mV com carga superficial negativa. Partículas carregadas positivamente tendem a adsorver íons ou grupos dissociados que são carregados negativamente, favorecendo ou dificultando os processos faradaicos (SIMOES, et al., 2015). No entanto, energia moderada de ligação é desejável para processos redox e mobilidade de íons (BAUMANN, et al., 2019).

Fig. 3. Espectros Raman deconvoluídos de CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 .



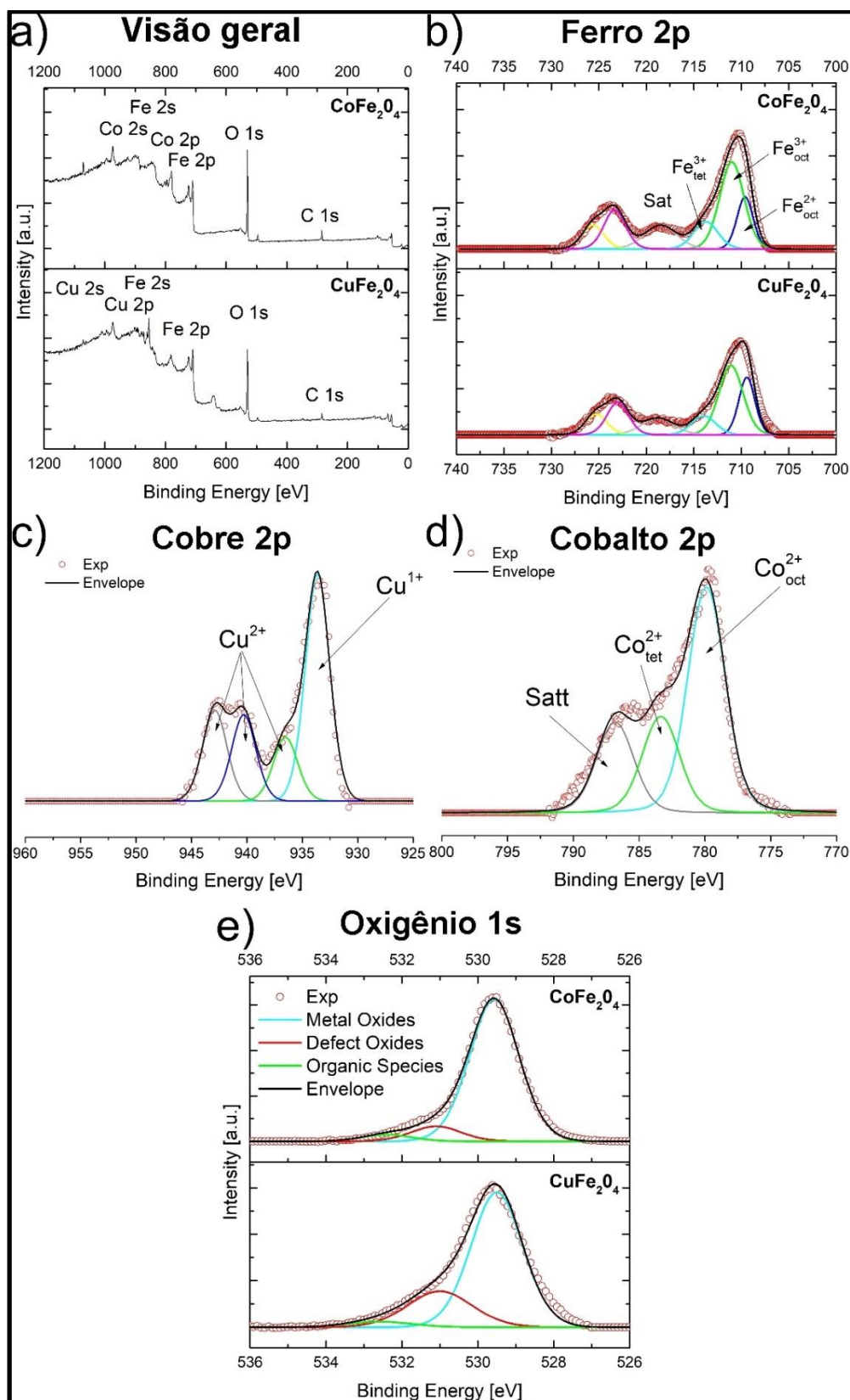
Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

Os estados químicos das amostras foram estudados por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) em alta resolução e estão apresentados na Figura 4. Os espectros da região de Fe 2p (740-700 eV), Cu 2p (960-925 eV) e Co 2p (800-770 eV) foram deconvoluídos para revelar os estados de oxidação de Fe, Cu e Co. A Figura 4a mostra uma visão geral, na qual são vistas estruturas eletrônicas que podem ser atribuídas a excitações de fotoelétrons devido aos níveis de energia do núcleo de O (1s,

536-526 eV) e C (1s, 295-280 eV). Os níveis do núcleo de Fe 2p se dividem em componentes $2p_{1/2}$ (~723 eV) e $2p_{3/2}$ (~ 710 eV), respectivamente (Fig. 4b). Além disso, a deconvolução dos espectros de Fe 2p mostra picos referente às espécies octaédricas de Fe^{2+} (709,7 eV) e à íons de Fe^{3+} distribuídos nos sítios octaédrico (711 eV) e tetraédrico (713,2 eV) (GROSVENOR, et al., 2004; YAMASHITA; HAYES, 2008). A deconvolução do espectro de Cu $2p_{3/2}$ mostra quatro picos (Fig. 4c), sendo o pico em 933,7 eV correspondente à Cu^{1+} em sítios tetraédricos, enquanto que os picos em 936,4 eV, 940,2 eV e 942,8 eV são atribuídos à Cu^{2+} em sítios octaédricos (REHMAN, et al., 2016). O cobalto 2p (Fig. 4d), por sua vez, apresenta picos em 779,8 eV e 783,3 eV associados ao Co^{2+} em sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente.

As vacâncias de oxigênio foram também avaliadas a partir da deconvolução dos espectros XPS de O 1s. A Figura 4e mostra que os espectros de O 1s apresentam dois picos principais, em 529,5 eV (O_L) e 531 eV (O_V) (HAUFFE, 1965). O primeiro pico (O_L) é atribuído ao oxigênio na rede, frequentemente associado às ligações metal-oxigênio. O segundo pico (O_V), por sua vez, é devido às vacâncias de oxigênio (locais defeituosos com menor coordenação de oxigênio). O terceiro pico (O_H), com maior energia de ligação, está associado à absorção de espécies orgânicas/ H_2O . Pode-se correlacionar a razão entre áreas referentes à O_V e O_L (O_V/O_L) com a quantidade de vacâncias de oxigênio superficial presente nas amostras. Dessa forma, a razão O_V/O_L para as ferritas de $CuFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ são, respectivamente, de 0,27 e 0,10, sugerindo que um desempenho eletroquímico aprimorado é esperado para o eletrodo $CuFe_2O_4$.

Fig. 4. Espectros XPS de alta resolução das ferritas MFe_2O_4 ($M = Cu, Co$): (a) Visão geral, (b) Fe 2p, (c) Cu 2p, (d) Co 2p e (e) O 1s.



Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

Caracterização eletroquímica

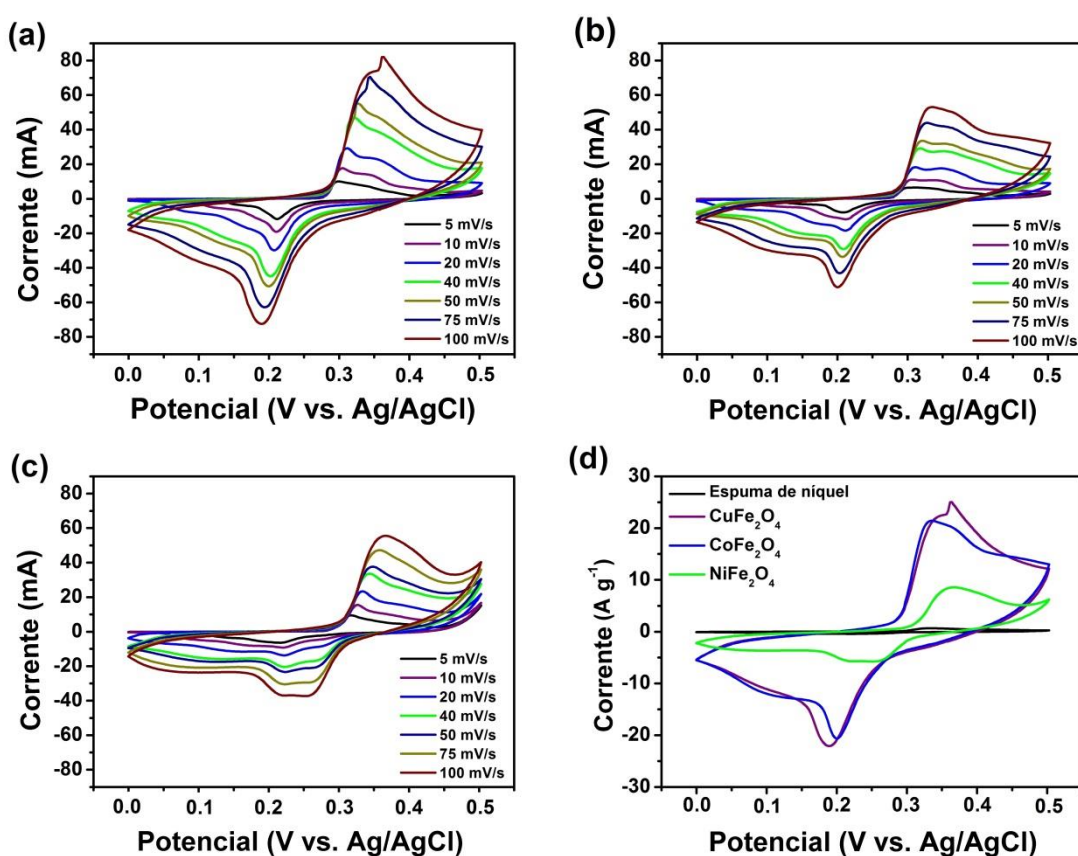
O comportamento eletroquímico dos eletrodos produzidos a partir das ferritas para fins de uso em dispositivos para armazenamento de energia foi avaliado através de voltametria cíclica (VC) e curvas de carga-descarga galvanostática (CDG). Curvas de VC adquiridas entre 0 e 0,5 V, a taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s⁻¹, são mostradas nas Figs. 5a-c. As respostas VC mostram picos oxidativos e redutivos intensos e claramente separados característicos de um comportamento tipo bateria (GOGOTSI, 2018). Dentro da faixa de potencial sob investigação, os picos anódicos/catódicos exibiram formas semelhantes em diferentes taxas de varredura, demonstrando boa reversibilidade dos eletrodos MFe₂O₄. Um aumento das áreas com o aumento da taxa de varredura pode estar relacionado à rápida difusão de íons no eletrólito de KOH (VERMA, et al., 2018).

O comportamento tipo bateria dos eletrodos de espinélio baseados em ferro pode ser atribuído às reações redox faradaica rápidas e reversíveis correspondentes às transições de M²⁺/M³⁺ e Fe²⁺/Fe³⁺, em que M = Cu, Co, Ni, que se surgem devido à similaridade do potencial redox (LIU, et al., 2016; TAFFA, et al., 2016; ZHAO, et al., 2017), exceto para NiFe₂O₄, juntamente com as contribuições das vacâncias de oxigênio destacadas pela espectroscopia Raman juntamente e confirmadas posteriormente pelo XPS. Os dois picos de redução em 0,21 e 0,26 (em v = 100 mV s⁻¹) estão relacionados à redução de NiO e Fe₂O₃, como já relatado na literatura (JIN, et al., 2016; JIN, et al., 2017). Para os eletrodos feitos de CuFe₂O₄, CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄, picos anódicos podem ser vistos em 0,31, 0,29 e 0,30 V, respectivamente, enquanto os picos catódicos são observados em 0,21 V para todas as amostras usando uma taxa de varredura de 5 mV s⁻¹. À medida que a taxa de varredura aumenta, os picos anódico e catódico deslocam-se para potenciais positivos e negativos, respectivamente, indicando reações redox rápidas na interface eletrodo/solução de KOH, juntamente com o efeito de polarização do eletrodo. Essas reações redox podem ser representadas pelas seguintes reações reversíveis (CHANDEL, et al., 2018; ELKHOLY, et al., 2017; ZHANG, et al., 2018):



Curvas de VC adquiridas a uma taxa de varredura de 100 mV s^{-1} para os eletrodos de MFe_2O_4 e para a espuma de Ni (para comparação) são mostradas na Fig. 5d. Estes resultados indicam uma contribuição insignificante da espuma de Ni para a capacidade dos eletrodos de MFe_2O_4 , uma vez que a área sob a curva VC da espuma de Ni é muito pequena em comparação com os eletrodos de MFe_2O_4 . Portanto, a correção de background não foi necessária.

Fig. 5. Curvas de VC de eletrodos de MFe_2O_4 realizadas entre 0 e 0.5 V em taxas de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} : (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 , (c) NiFe_2O_4 , e (d) comparação das curvas de VC em 100 mV s^{-1} .

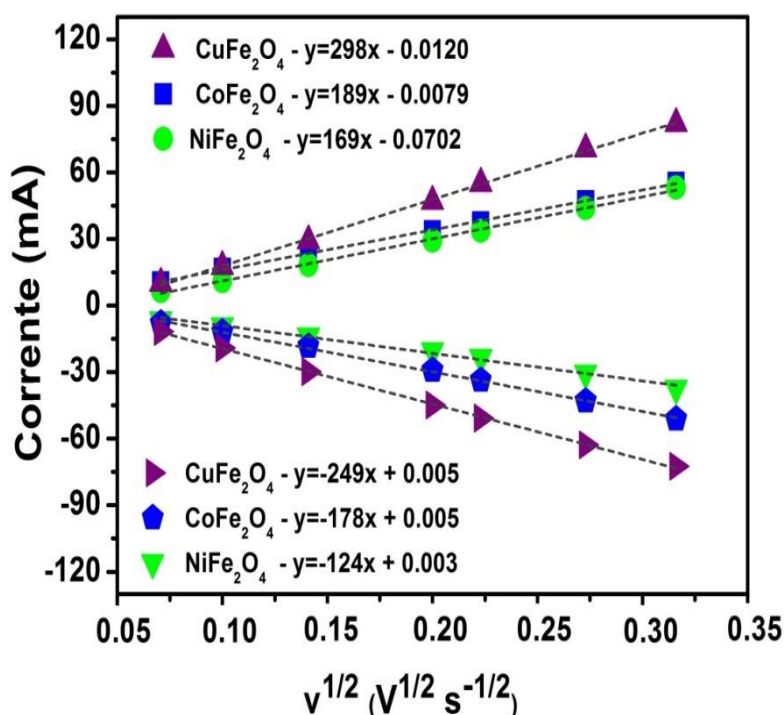


Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

A Fig. 6 mostra uma dependência linear entre a corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da taxa de varredura ($R^2 \geq 0,99$), determinando que a corrente é controlada por processos limitados por difusão (ARAÚJO, et al., 2018). A inclinação das retas foi de 298, 189 e 169 para correntes anódicas e -249, -178 e -124 para correntes catódicas para

eletrodos CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente, mostrando que as taxas de reações redox reversíveis de superfície de CuFe_2O_4 são mais rápidas que os de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 . Esses resultados confirmam que as reações faradaicas que ocorrem na superfície do eletrodo aumentam com o aumento da concentração de vacâncias de oxigênio.

Fig. 6. Picos da corrente anódica e catódica vs.a raiz quadrada da taxa de varredura, com a taxa de varredura variando de 5 a 100 mV s^{-1} .



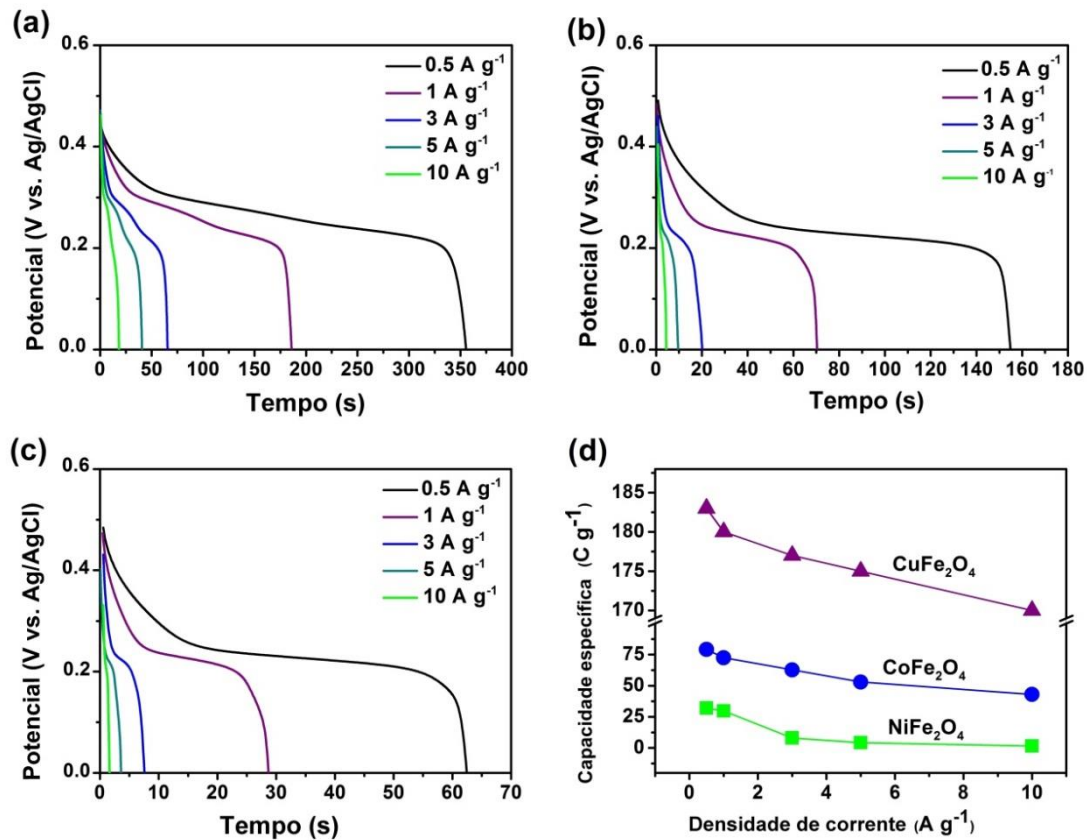
Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

A Fig. 7a-c mostra os gráficos de descarga galvanostática feitos em várias densidades de corrente ($0,5 - 10 \text{ A g}^{-1}$) dentro da faixa de potencial de $0 - 0,45 \text{ V}$. Curvas de descarga com um comportamento não-linear, típico de reações faradaicas, confirmam o comportamento tipo bateria para os eletrodos MFe_2O_4 sob investigados (BROUSSE, 2015; GOGOTSI, 2018. SIMON, 2013; SIMON, 2014). Portanto, a capacidade de armazenamento de carga dos eletrodos sob investigação será expressa como uma capacidade específica (C g^{-1}) em vez de capacitância específica (F g^{-1}). O tempo de descarga observado para o eletrodo de CuFe_2O_4 é nitidamente mais longo do que aqueles medidos para os eletrodos de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , sugerindo uma maior capacidade específica. As capacidades específicas (Q_s) foram calculadas usando a seguinte equação (IQBAL, et al., 2018):

$$Q_s = I \Delta t / m \quad (3)$$

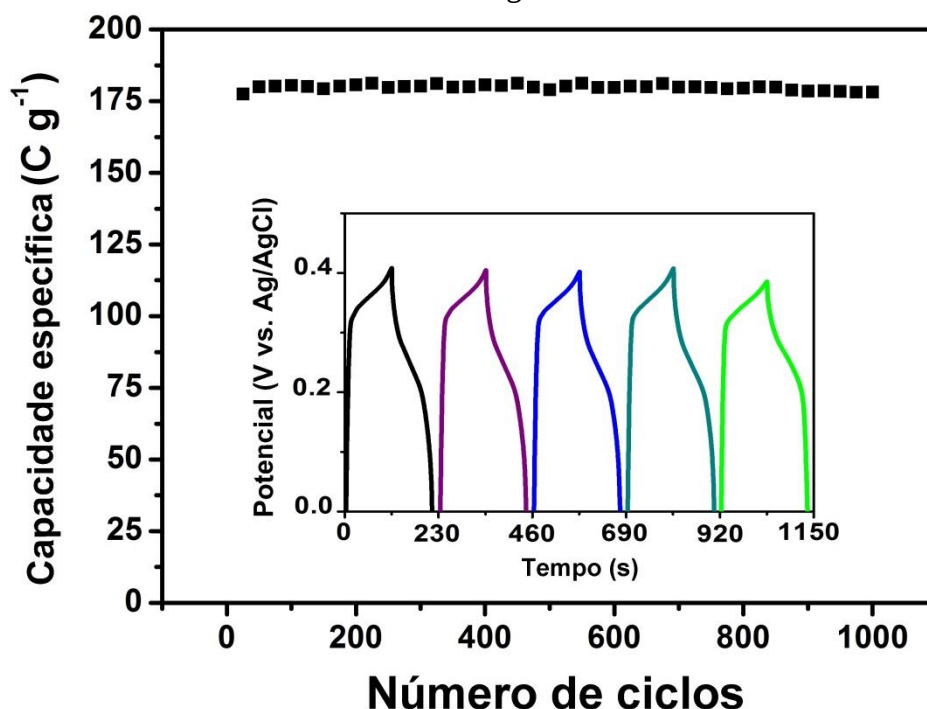
em que m é a massa do material ativo (g), Δt é o tempo (s) de descarga e I é a corrente de descarga (A). A Fig. 7d mostra a variação da capacidade específica em função da densidade de corrente. A capacidade específica de CuFe_2O_4 é de 183, 180, 177, 175 e 170 C g^{-1} em densidades de corrente de 0,5, 1, 3, 5 e 10 A g^{-1} , respectivamente. O CoFe_2O_4 possui capacidade específica de 79, 72, 62, 53 e 43 C g^{-1} , contra 32, 29, 24, 21 e 16 C g^{-1} para o eletrodo de NiFe_2O_4 em densidade de correntes idênticas. Testes de carga e descarga galvanostática demonstraram que o comportamento do tipo bateria do eletrodo CuFe_2O_4 supera os de CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 . A estabilidade a longo prazo do eletrodo de CuFe_2O_4 é confirmada por uma retenção de capacidade de 98% após 1000 ciclos de carga e descarga a uma corrente específica de 1 A g^{-1} , como mostrado na Fig. 8.

Fig. 7. Curvas de descarga de (a) CuFe_2O_4 , (b) CoFe_2O_4 e (c) NiFe_2O_4 , e (d) capacidade específica em densidades de corrente variando de 0,5 a 10 A g^{-1} .



Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

Fig. 8. Estabilidade cíclica de CuFe_2O_4 em KOH (3 M) mostrando a retenção da capacidade durante 1000 ciclos de carga-descarga em uma densidade de corrente de 1 A g^{-1} .



Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

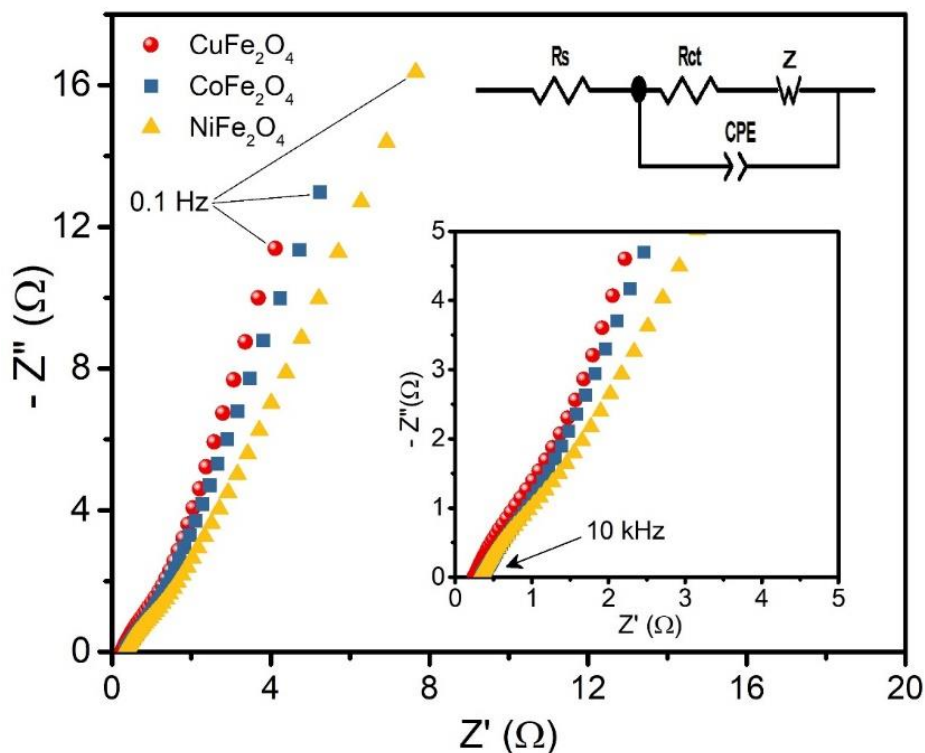
Resultados da espectroscopia de impedância dos eletrodos MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}$, Co e Ni) são mostrados como gráficos de Nyquist na Figura 9. O modelo de circuito equivalente usado para ajustar os espectros é apresentado como uma inserção na Fig. 9, em que R_s é a resistência da solução (que inclui a resistência intrínseca do eletrodo, a resistência do eletrólito e a resistência na interface eletrólito/eletrodo), R_{ct} é a resistência de transferência de carga faradaica (extraída do semicírculo na região de alta frequência), CPE é uma constante elemento de fase e Z é uma impedância de Warburg (impedância dependente da frequência da difusão/transporte de íons na solução) (ELKHOLY, et al., 2019).

Os valores de R_s para os eletrodos foram de $0,25 \, \Omega$ (CuFe_2O_4), $0,35 \, \Omega$ (CoFe_2O_4) e $0,32 \, \Omega$ (NiFe_2O_4), o que significa bom contato físico entre o material eletroativo e a espuma de Ni. O eletrodo CuFe_2O_4 apresentou o menor valor de R_{ct} ($5,1 \, \Omega$) contra $5,6$ e $9,8 \, \Omega$ para os eletrodos CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente, sugerindo que a ferrita de CuFe_2O_4 possui a melhor transferência de carga. Além disso, os baixos valores de R_{ct} sugerem uma cinética rápida na superfície dos eletrodos, o que implica

que o fenômeno é controlado por difusão, corroborando os resultados da voltametria cíclica. Esses valores podem ser atribuídos às características morfológicas dos eletrodos. O aumento do tamanho de partícula de CuFe_2O_4 diminui sua densidade de contorno de grão, que deve ter um efeito positivo na atividade do eletrodo, uma vez que os limites atuam como espalhadores de portadores de carga, limitando assim a condutividade elétrica do eletrodo (KUMAR, et al., 2016; RAI, et al., 2013).

O declive na região de baixa frequência está associado a uma impedância de Warburg (Z_W) que caracteriza a difusão de espécies redox na interface eletrodo/eletrólito (KUMAR, et al., 2018; LI, et al., 2017). Observa-se que a inclinação da linha nas baixas frequências concorda com o desempenho capacitivo dos eletrodos. Obviamente, o eletrodo CuFe_2O_4 também é favorecido pela característica porosa de sua morfologia. Além disso, a maior quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície e a carga positiva de partículas, reveladas pelas análises de potencial XPS e Zeta, favorecem o transporte e a adsorção de OH^- , confirmando o excelente desempenho do eletrodo CuFe_2O_4 .

Fig. 9. Gráfico de Nyquist dos eletrodos de MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) com inset mostrando a região de alta frequência



Fonte: FERREIRA, et al., 2019b.

Capítulo III

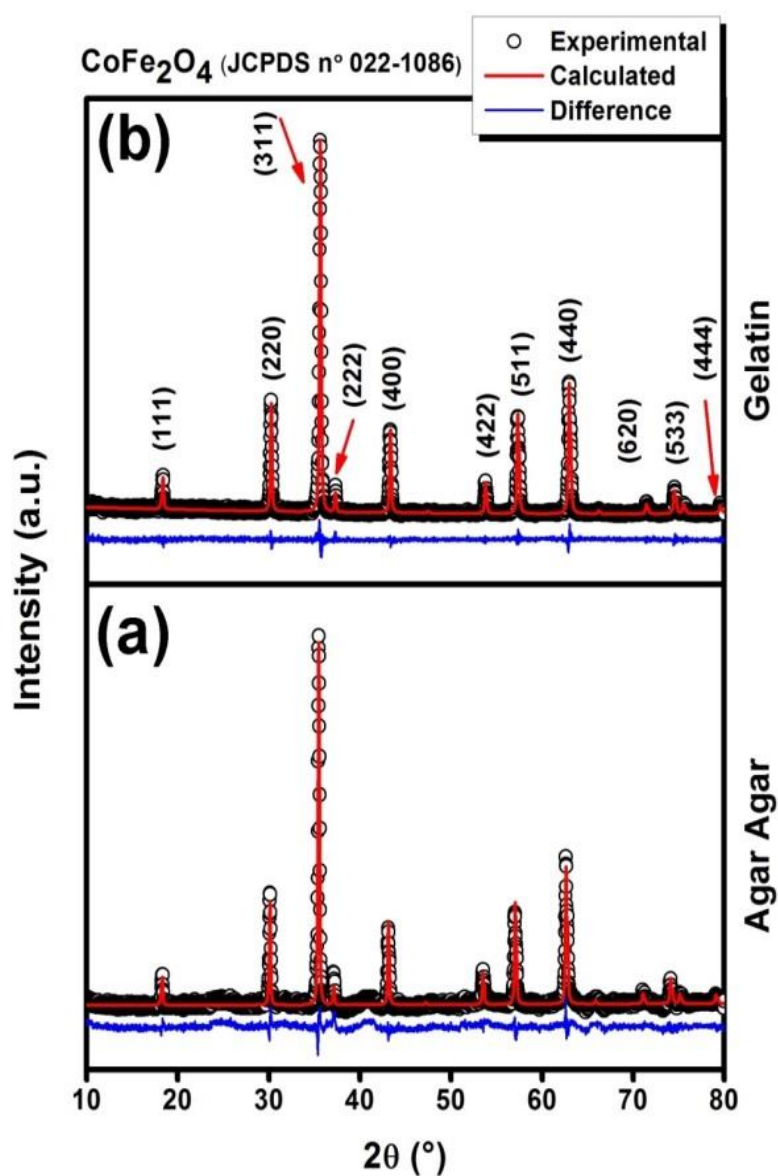
Estrutura, comportamento magnético e atividade OER de CoFe_2O_4 obtidos com agar-agar de algas vermelhas (*Rhodophyta*)³

³ Capítulo publicado no periódico Materials Chemistry and Physics “L.S. Ferreira, T.R. Silva, J.R.D. Santos, V.D. Silva, R.A. Raimundo, M.A. Morales, D.A. Macedo, Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe_2O_4 powders obtained using agar-agar from red seaweed (*Rhodophyta*), Materials Chemistry and Physics, 237 (2019) 121847. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121847>”.

Caracterização estrutural

Neste capítulo, pós de CoFe_2O_4 foram obtidos com agar-agar de algas vermelhas (*Rhodophyta*) e gelatina convencional e os padrões de DRX refinados são mostrados na Fig. 1. As amostras consistem de fase única de CoFe_2O_4 (JCPDS, 022-1086) com grupo espacial $Fm-3m$ (SAMAVATI, 2017; VLAZAN, 2017). Os parâmetros cristalinos estão representados na Tabela 1. O parâmetro de rede para o CoFe_2O_4 sintetizado usando agar-agar ($a = 8,383 \text{ \AA}$) e gelatina ($a = 8,340 \text{ \AA}$) estão em boa concordância com trabalhos anteriores (PRABHAKARAN, et al., 2017; SAMAVATI, 2017; VLAZAN, 2017). Os tamanhos de cristalito foram 126 nm (agar-agar) e 60 nm (gelatina). Como é bem estabelecido, as propriedades magnéticas das ferritas são influenciadas pela distribuição de cátions nos sítios tetraédrico (A) e octaédrico (B). Dessa forma, os dados de refinamento Rietveld nos permitem determinar a ocupação dos sítios catiônicos como sendo $(\text{Co}_{0,257}\text{Fe}_{0,743})[\text{Co}_{0,743}\text{Fe}_{1,257}]\text{O}_4$ e $(\text{Co}_{0,233}\text{Fe}_{0,767})[\text{Co}_{0,767}\text{Fe}_{1,233}]\text{O}_4$ (ver Tabela 1) para amostras sintetizadas com agar-agar e gelatina, respectivamente, caracterizando ambas as amostras como espinélios misto.

Fig. 1. Difratoograma refinado de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a) agar-agar e (b) gelatina.



Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

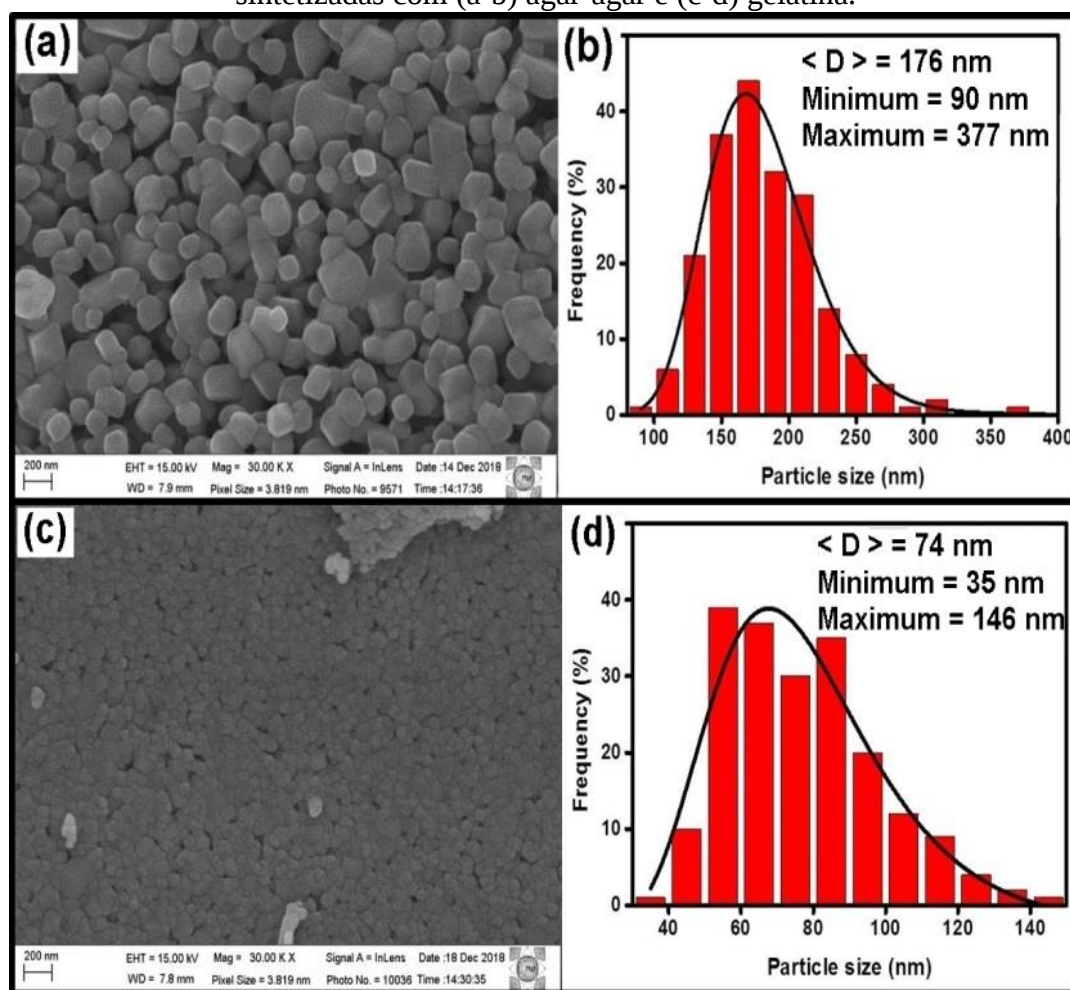
Tabela 1 - Tamanho de cristalito (D_{DRX}), parâmetro de rede (a) e ocupância dos sítios catiônicos estimados pelo refinamento Rietveld.

CoFe_2O_4	D_{DRX} (nm)	a (Å)	Ocupância				Fatores de concordância		
			Sítio Tetraédrico A (8a)		Sítio Octaédrico B (16d)		R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
			Co^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Fe^{3+}			
Agar-agar	126	8,3830	0,257	0,743	0,743	1,257	11,9	6,23	1,91
Gelatina	60	8,3400	0,233	0,767	0,767	1,233	10,1	5,81	1,74

Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

Imagens de FESEM (Fig. 2) revelam distribuições de tamanho de partícula lognormal com tamanhos médios de partículas estimados de 176 nm (agar-agar) e 74 nm (gelatina), de acordo com os tamanhos de cristalito dados pelo refinamento. Ambas as imagens foram tiradas com a mesma ampliação, portanto, eles têm a mesma escala. Pode-se notar que a amostra preparada com agar-agar (Fig. 2a) apresenta partículas bem definidas partículas primárias com pouca agregação e aglomeração, podendo sua área total superficial ser considerada como semelhante à soma das áreas de superfície específicas das partículas primárias. Por outro lado, a amostra preparada usando gelatina comercial (Fig. 2c) revela uma forte aglomeração e partículas primárias agregadas, e neste caso, a área total da superfície específica seria menor que a soma das áreas superficiais das partículas primárias.

Fig. 2 - Imagens de FESEM e distribuição de tamanho de partícula de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a-b) agar-agar e (c-d) gelatina.

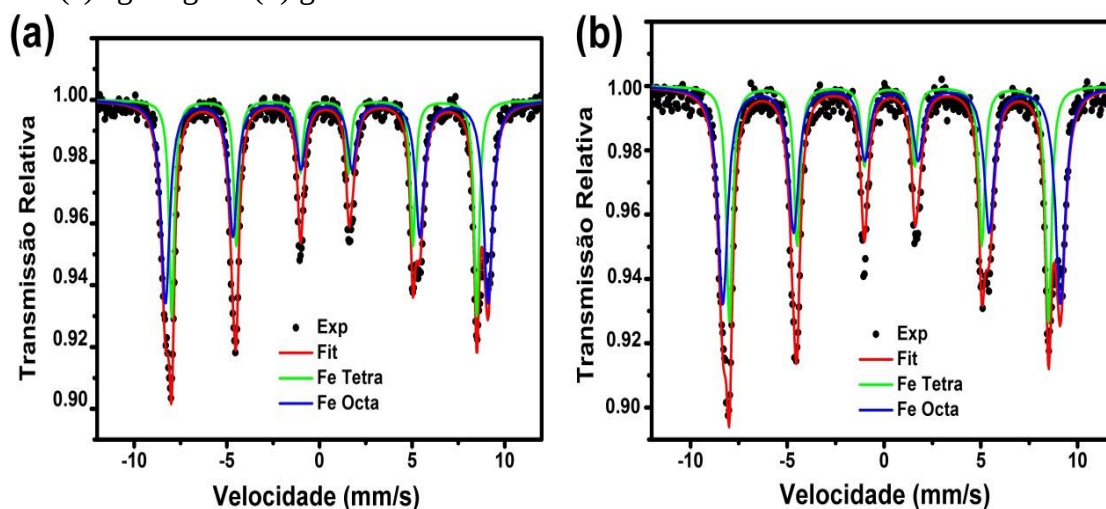


Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

Os espectros Mössbauer foram registrados a 12 K (Fig. 3). Cada espectro tem uma superposição de dois sextets devido a momentos magnéticos de Fe termicamente bloqueados em uma estrutura magnética ordenada. O sexteto é resultado da emissão de raios gama de transições nucleares entre estados magnéticos excitados e fundamentais divididos com momentos magnéticos nucleares de 3/2 e 1/2 em ^{57}Fe , respectivamente. O campo magnético é fornecido pelos momentos magnéticos Fe e Co. Sabe-se que os íons Co^{2+} preferem sítios octaédricos, enquanto os íons Fe^{3+} ocupam tanto sítios octaédricos quanto tetraédricos. No entanto, alguns Co^{2+} também podem ocupar sítios octaédricos (DIPPONG, et al., 2019). Os sextetos usados para ajustar os espectros estão relacionados ao Fe^{3+} localizado nos sítios A e B presentes na estrutura do espinélio (PRABHAKARAN, et al., 2017; VLAZAN, 2017). Sabe-se que o deslocamento isomérico (IS) e o campo magnético hiperfino (Hhf) para Fe^{3+} em sítios octaédricos são maiores que o Fe^{3+} em sítios tetraédricos (DIPPONG, et al., 2019a; DIPPONG, et al., 2019b).

Os parâmetros hiperfinos mostrados na Tabela 2 são típicos de ferritas de cobalto parcialmente inversas (LIMA, et al., 2015). A ausência de subespectros paramagnéticos relacionados à presença de partículas superparamagnéticas sugere um regime termicamente bloqueado para ambas as amostras. Espectros semelhantes são observados a 300 K (não mostrado). Para ferritas do tipo espinélio, a fórmula geral é dada por $(\text{M}^{2+}_{1-\delta}\text{Fe}^{3+}_{\delta})[\text{M}^{2+}_{\delta}\text{Fe}^{3+}_{2-\delta}]\text{O}_4$ (cátions entre parênteses e colchetes estão nos sítios A e B, respectivamente) onde o grau de inversão δ define a fração de íons Fe^{3+} presentes nos sítios A. Diante disso, os espinélios podem ser normal ($\delta = 0$), invertido ($\delta = 1$) ou misto ($0 < \delta < 1$). Além disso, a área de absorção relativa (RA) obtida dos ajustes é usada para calcular o valor de δ através de $\text{RA(A)}/\text{RA(B)} = f_A/f_B (\delta/(2-\delta))$, em que $f_B/f_A=0,94$ (LIMA, et al., 2015). Portanto, levando em conta a proporção de áreas subespectrais de 0,639 (agar-agar) e 0,678 (gelatina), a fórmula geral foi $(\text{Co}_{0,239}\text{Fe}_{0,761})[\text{Co}_{0,761}\text{Fe}_{1,239}]\text{O}_4$ e $(\text{Co}_{0,211}\text{Fe}_{0,789})[\text{Co}_{0,789}\text{Fe}_{1,211}]\text{O}_4$ para agar-agar e gelatina, respectivamente. A distribuição de cátions obtida pelo Mössbauer está em acordo com o obtido pelo refinamento Rietveld, confirmando a estrutura espinélio misto das ferritas de cobalto aqui sintetizadas.

Fig. 3. Espectros Mössbauer realizados a 12 K para amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas com (a) agar-agar e (b) gelatina.



Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

Tabela 2. Parâmetros hiperfinos e magnéticos de CoFe_2O_4 .

Parâmetros hiperfinos						
<i>CoFe₂O₄</i>	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Hhf (T)	Area (%)	RA(A)/RA(B)
Agar-agar	Sítio A	0,28	-0,29	51,0	39	0,639
	Sítio B	0,36	0,13	54,0	61	
Gelatina	Sítio A	0,28	-0,36	51,0	40	0,678
	Sítio B	0,38	0,11	54,0	59	
Parâmetros magnéticos						
<i>CoFe₂O₄</i>	<i>M_s</i> (emu/g)	<i>M_r</i> (emu/g)	<i>M_r/M_s</i>		<i>H_c</i> (x10 ³ Oe)	
Agar-agar	94,3	68,92	0,73		6,2	
Gelatina	91,8	72,24	0,78		10,9	

Nota: Deslocamento isomérico (IS); desdobramento quadrupolar (QS); campo magnético hiperfino (Hhf); área de absorção relativa (RA); Sítio Fe-Tetraédrico (sítio A); Sítio Fe-Octaédrico (sítio B).

Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

As histereses isotérmicas em 5 K são mostradas na Fig. 4. Parâmetros magnéticos, tais como magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e campo de coercividade (H_c), são mostrados na Tabela 2. As histeres foram medidas com um campo de até 13 T e percebe-se que as curvas ascendente e descendentes se fundem em $H < 3T$. Portanto, com base no pressuposto de que em campo suficientemente alto ($H \gg H_c$) apenas processos rotacionais permanecem, a magnetização de saturação (M_s) e a anisotropia magnetocristalina (K_1) podem ser determinadas pelo ajuste das regiões de alto campo ($H > 9$ T) usando a Lei de Aproximação à Saturação (LAS) dada pela Eq. 1 (CHIKAZUMI, 1997):

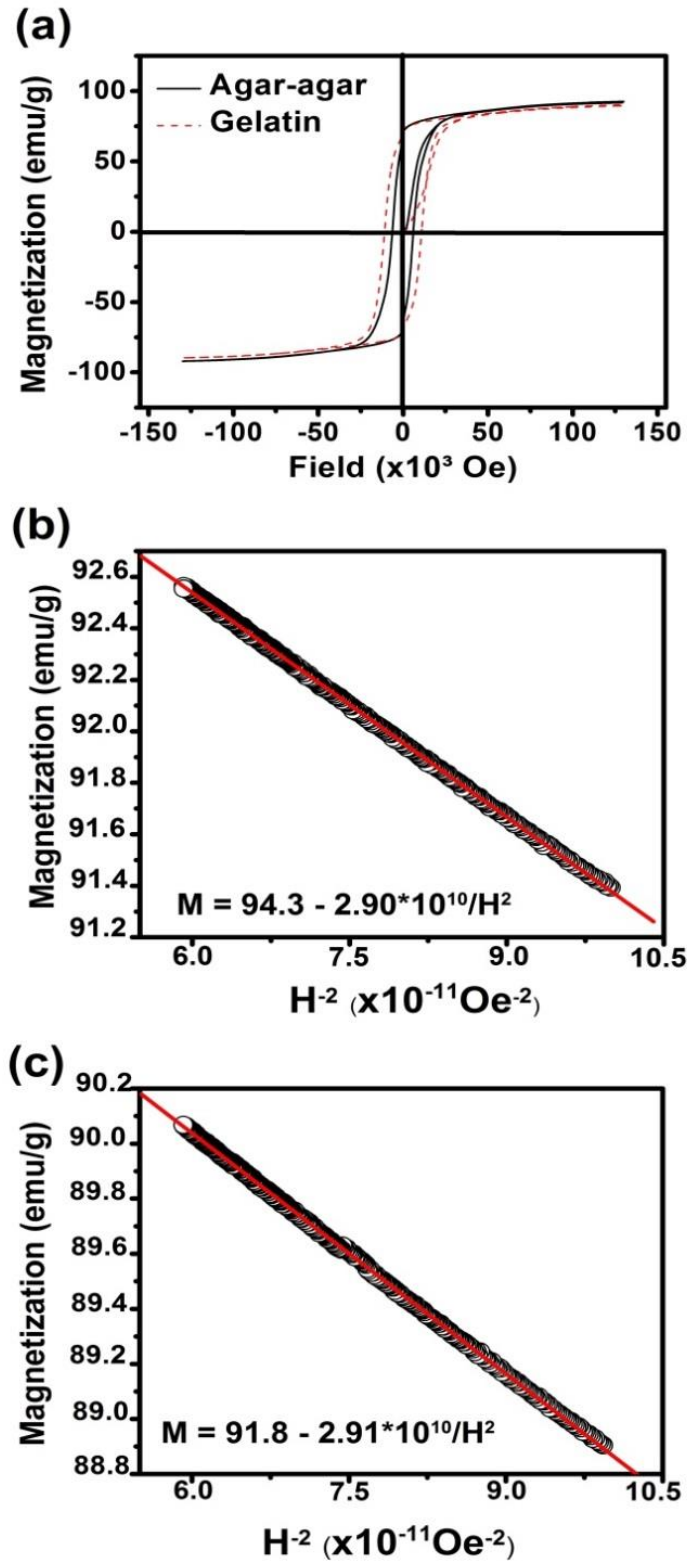
$$M = M_s \left[1 - \frac{8}{105} \left(\frac{K_1}{M_s H} \right)^2 \right] \quad (1)$$

em que $8/105$ é um coeficiente que vale para amostras policristalinas aleatórias com anisotropia cúbica e K_1 é a anisotropia magnetocristalina (CHIKAZUMI, 1997; FRANCO, 2011; LIMA, et al., 2015). De fato, a alta razão de $M_r/M_s > 0,5$ (ver Tabela 2) revela a presença de anisotropia magnetocristalina cúbica (CHIKAZUMI, 1997). Os ajustes LAS são mostrados na Fig. 4b-c. O K_1 calculado de $5,82 \times 10^7$ erg/cm³ (agar-agar) e $5,70 \times 10^7$ erg/cm³ (gelatina) está de acordo com os valores característicos de ferritas magnéticas duras (CHIKAZUMI, 1997; FRANCO, 2011).

Os valores M_s de 94,3 emu/g (agar-agar) e 91,8 emu/g (gelatina) sugerem que a ocupação de íons de Co nos sítios A e B está de acordo com o valor teórico para as ferritas do tipo espinélio parcialmente inverso. Os momentos magnéticos (m) por unidade de fórmula foram de 3,96 μ_B (agar-agar) e 3,84 μ_B (gelatina), estimados por $m = W \times M_s \times 10^{-3} / 5,5823$ em unidades de magnetons Bohr, em que W é a massa molecular da ferrita de cobalto. Além disso, os valores de m podem ser obtidos considerando a ocupação de Co e Fe nos sítios A e B encontrados nos espectros Mössbauer (SMIT; WIJN, 1959). O momento magnético de spin (S) é dado por $m = gS\mu_B$, em que $g=2$. Assim, para spin up, Fe e Co são $m_{Fe^{3+}} = 5\mu_B$ e $m_{Co^{2+}} = 3\mu_B$ (HERZER, 1990). Os valores calculados para amostra de agar-agar são $m = (0,761 \times 3 + 1,239 \times 5)\mu_B - (0,239 \times 3 + 0,761 \times 5)\mu_B = 3,956 \mu_B$ e para a amostra à base de gelatina é $m = 3,84 \mu_B$. Estes valores estão em estreita concordância com os experimentais.

Os valores de M_s são superiores aos das amostras de CoFe_2O_4 preparadas por co-precipitação (51–74 emu/g), Pechini modificado (45–75 emu/g) e métodos de combustão (31–83 emu/g) (HOSNI, et al., 2017; PRABHAKARAN; HEMALATHA, 2016; VLAZAN; STOIA, 2017). A coercividade de CoFe_2O_4 (agar-agar) é de 6243 Oe contra 10860 Oe para a amostra preparada com gelatina. Sabe-se que o tamanho crítico de cristalito (D_c) para formar um sistema de múltiplos domínios magnéticos em CoFe_2O_4 é de cerca de 70 nm (LIMA, et al., 2015) e que H_c aumenta com $1/D$ quando o tamanho de partícula diminui acima do tamanho crítico (HERZER, 1990). Portanto, maior valor de H_c para a amostra de gelatina (tamanho de partícula de 74 nm) é consistente com seu tamanho reduzido de cristalito e sua proximidade com D_c . Como visto, mesmo que as ferritas de cobalto tenham sido obtidas com estequiometria muito similares usando diferentes precursores, as diferenças observadas no comportamento magnético (ver o campo coercitivo, por exemplo) são atribuídas às diferenças no tamanho do grão, ou seja, a amostra preparada em gelatina é um monodomínio magnético enquanto a amostra preparada em agar-agar é multidomínio (HERZER, 1990). É importante notar que as propriedades microestruturais das nanopartículas, tais como tamanho e forma, além da porosidade dos aerogéis, podem ser variadas em grande parte usando diferentes procedimentos de sol-gel (CASU, et al., 2008; LOCKE, et al., 2018; SILVA, et al., 2009).

Fig. 4. (a) Magnetização isotérmica a 5 K e ajuste LAS de altos campos dos dados de $M \times H^{-2}$ para CoFe_2O_4 obtido usando (b) agar-agar e (c) gelatina.



Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

Os pós de CoFe_2O_4 também foram avaliados como eletrocatalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER). Todos os valores potenciais (com correção de iR) foram convertidos para o eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) usando a equação de Nernst (Eq. 2):

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \text{ pH} + 0,1976 \quad (2).$$

Valores de excesso de potencial (over) para gerar uma densidade de corrente de $j=10 \text{ mA cm}^{-2}$ (que representa a densidade de corrente para um dispositivo de conversão de energia solar com 10% de eficiência), foram calculados pela Eq. 3:

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1,23 \text{ V} \quad (3).$$

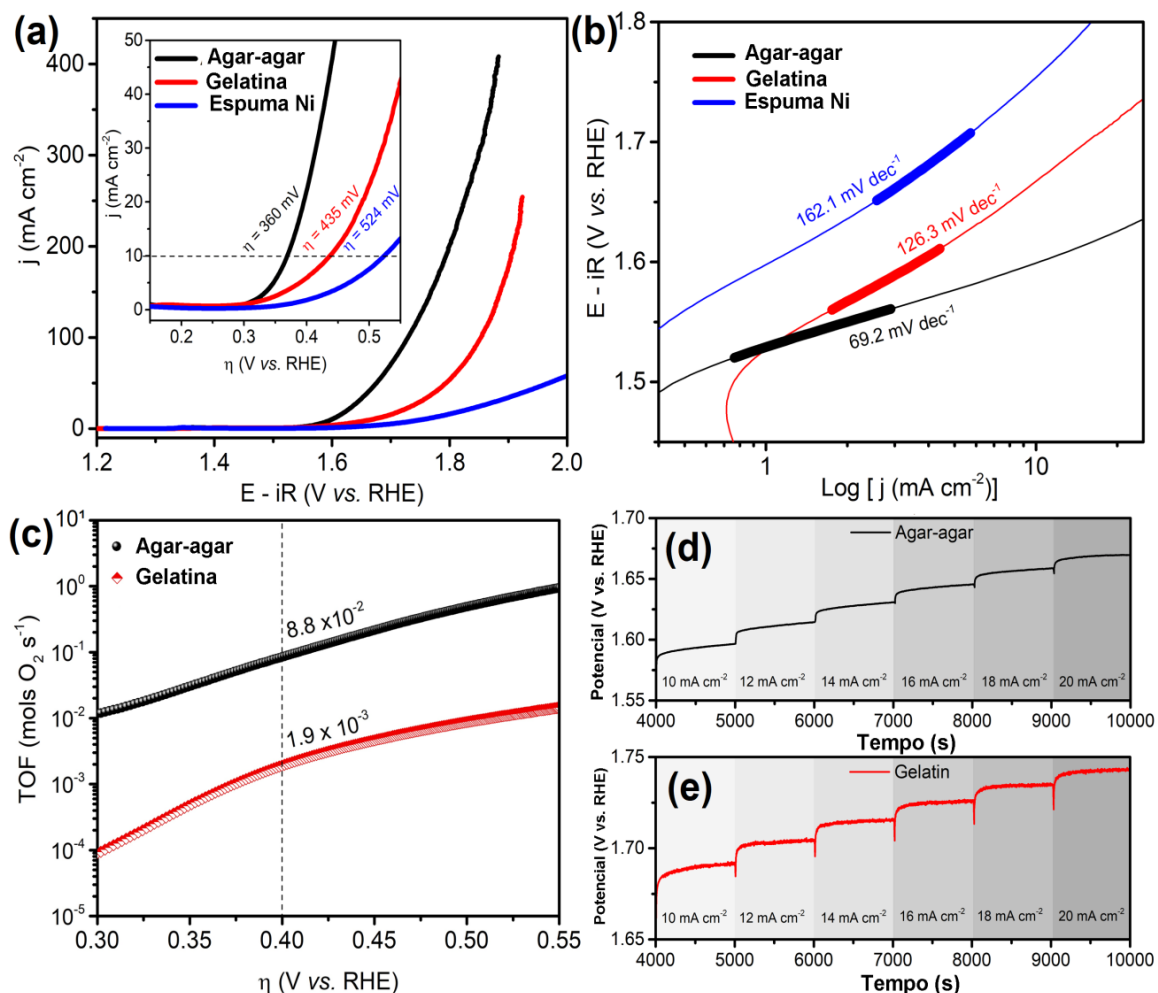
A espuma de Ni (substrato) também foi caracterizada para fins comparativos.

De acordo com os resultados da polarização anódica (Fig. 5a), os eletrodos feitos de CoFe_2O_4 obtidos com agar-agar ou gelatina e a espuma Ni apresentaram valores de sobrepotencial de 360, 453 e 524 mV vs. RHE, respectivamente, para gerar uma densidade de corrente de $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$. Estes valores estão de acordo com outros relatados na literatura para nanoestruturas de CoFe_2O_4 , como pode ser visto na Tabela 3.

A cinética eletrocatalítica para o OER foi investigada por análises de parcelas de Tafel extraídas das curvas LSV. De acordo com a equação de Tafel ($\eta = a + b \log j_0$), η é o excesso de potencial, j_0 é a densidade de corrente, a é o intercepto em relação à densidade de corrente de troca j_0 e b é a inclinação de Tafel, as inclinações de Tafel (Fig. 5b) foram 69,2, 126,3 e 162,1 mV dec^{-1} para agar-agar, gelatina e eletrodos de espuma de Ni, respectivamente. Obviamente, o eletrodo feito de CoFe_2O_4 em pó sintetizado com agar-agar mostra a melhor cinética para OER. O valor da inclinação de Tafel próximo a 60 mV dec^{-1} indica que a adsorção intermediária é a etapa determinante da taxa durante o OER (WU, et al., 2019). A discrepância nas inclinações de Tafel sugere diferentes padrões e taxas determinantes de reação dos eletrodos (LI, et al., 2017). O alto valor da inclinação de Tafel do eletrodo feito de CoFe_2O_4 sintetizado com gelatina ($> 120 \text{ mV dec}^{-1}$) é atribuído à adsorção de espécies não reativas na superfície do eletrodo, desacelerando as taxas determinantes do processo (SHINAGAWA, et al., 2015).

A frequência de turnover (TOF) também foi utilizada para avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores. TOF ($\text{TOF} = (j \times A) / (4Fn)$) (LU; ZHAO, 2015) representa a taxa de espécies produzidas em mol por átomo metálico de superfície por segundo (aqui, $\text{O}_2 \text{ s}^{-1}$), onde j é a densidade de corrente em um determinado excesso de potencial, A é a área de superfície do eletrodo (1 cm^2), F é a constante de Faraday ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$) e n é o número de moles de Co e Fe, assumindo que todos os sítios estão envolvidos na OER. A Fig. 5c mostra o TOF versus η (na faixa de 300-550 mV vs. RHE), mostrando a superioridade do CoFe_2O_4 pelo agar-agar durante todo o regime de OER no processo de oxidação da água. Especificamente, para $\eta = 400 \text{ mV vs. RHE}$, o TOF calculado foi de $8,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para os pós à base de agar-agar e gelatina, respectivamente. Esses resultados confirmam o desempenho superior do ferrita de cobalto sintetizada com agar-agar, superando a do material derivado da gelatina por um fator de 46, o que se deve ao aumento do número de sítios ativos expostos às reações superficiais. O teste de estabilidade foi realizado por cronopotenciometria em múltiplas etapas em KOH 1M com aumento de 2 mA cm^{-2} por 1000 s. Figs. 5d-e mostram a excelente estabilidade catalítica e mecânica dos eletrodos durante o regime OER, compreendendo a faixa de densidade de corrente de 10 a 20 mA cm^{-2} . Nenhuma evidência de degradação foi observada.

Fig. 5. (a) Curvas de LSV coletadas a 5 mV s^{-1} em KOH 1M para CoFe_2O_4 em pó obtidas por agar-agar e gelatina e (b) suas inclinações Tafel correspondentes (espuma de Ni em branco foram usadas para comparação); (c) frequência turnover (TOF); e teste de cronopotenciometria em múltiplas etapas em várias densidades de corrente para pó de CoFe_2O_4 obtidos por (d) agar-agar e (e) gelatina.



Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

Tabela 3. Comparação da performance de OER de vários eletrocatalisadores de CoFe_2O_4 para gerar $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (η_{10}).

Catalisador	Substrato	η_{10} (mV vs. RHE) / eletrólito	Inclinação de Tafel (mV dec^{-1})	Referência
Pós CoFe_2O_4 (agar-agar)	Eepuma de Ni	360 (1 M KOH)	69,2	Este trabalho
Pós CoFe_2O_4 (Gelatin)	Eepuma de Ni	435 (1 M KOH)	126,3	Este trabalho
CoFe_2O_4 nanofibras ocas	Eepuma de Ni	414 (1 M KOH)	95	SILVA, et al., 2019.
CoFe_2O_4 filme fino	F: SnO_2 coated glass	490 (1 M NaOH)	54,2	SAGU, et a., 2018.
CoFe_2O_4 nanoplates	GCE	360 (1 M NaOH)	61	MAHALA, et al., 2018.
CoFe_2O_4 nanopartículas	FTO	378 (1 M NaOH)	73	KARGAR, et al., 2015.
CoFe_2O_4/nanofibras de carbono	GCE	350 (0,1 M KOH)	80	LI, et al., 2017.
CoFe_2O_4 por Electrospinning	GCE*	410 em 5 mA cm^{-2} (0,1 M KOH)	82,15	LI, et al., 2015.

*GCE (Glassy Carbon Electrode); ** FTO (fluorine-doped tin oxide).

Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) também foi usada para avaliar a cinética eletrocatalítica em relação ao OER. Os eletrodos foram submetidos a vários potenciais de DC (1,2, 1,4, 1,6 e 1,8 V vs. RHE), transitando antes e durante o regime de OER. Figs. 6a-c mostram os gráficos de Nyquist. Com base nos gráficos de Bode (Figs. 5b-d), observa-se que o processo OER dos eletrocatalisadores é governado por uma única constante de tempo ($\tau = RC$) (CHAKTHRANONT, et al., 2017). Assim, um modelo de circuito equivalente simplificado (circuito de Randles, mostrado como uma inserção nos gráficos de Nyquist) foi adotado para ajustar os espectros de impedância. O circuito consiste nos seguintes elementos: R_s (resistência da solução), R_{CT} (resistência à transferência de carga) e CPE (elemento de fase constante). A capacitância de dupla camada (C_{DL}) pode ser calculada a partir de parâmetros CPE de acordo com ($C_{DL} = R_{CT}^{(1-n)/n} CPE^{1/n}$), e a frequência de relaxação por ($f = (2\pi R_{CT} C_{DL})^{-1}$) (SILVA, et al., 2019). Todos os valores de R_s , R_{CT} , C_{DL} e f foram obtidos de ajustes para ambos os eletrodos, listados na Tabela 4. O intercepto na região de alta frequência, que corresponde a R_s , resultou em valores abaixo de 2Ω em toda a faixa de polarização aplicada para ambos os eletrodos (agar-agar e gelatina). Isso revela o bom contato

elétrico entre o eletrodo (pós e substrato de espuma de níquel) e o eletrólito (WU, et al., 2019). Os eletrodos mostraram apenas um semicírculo completo nos níveis mais altos de polarização (1,6 e 1,8 V vs. RHE), indicando que para valores menores (1,2 e 1,4 V vs. RHE) eles sofrem limitações nos processos de transferência de massa (LI, et al., 2018).

O eletrodo de CoFe_2O_4 obtido com agar-agar alcançou os menores valores de R_{CT} durante o regime de OER (1,6 e 1,8 V vs. EHR), confirmando sua melhor cinética electrocatalítica devido à rápida transferência de elétrons durante os processos faradaicos. Este fato é corroborado pelas análises de inclinação de Tafel. Valores elevados de C_{DL} a 1,2 e 1,4 V vs. RHE demonstram uma área superficial altamente electroquimicamente ativa (ECSA) para o eletrodo de CoFe_2O_4 sintetizado com agar-agar, o que significa que sítios mais ativos são expostos às reações superficiais (LI, et al., 2018). A variação nos valores de C_{DL} em polarizações mais altas para os dois eletrodos pode ser atribuída a diferentes processos de adsorção e espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, bem como à reconstrução da dupla camada elétrica (LI; CHUANG, 2018). Quando a polarização atinge bem o regime OER (1,8 V vs. RHE), o eletrodo de CoFe_2O_4 derivado de agar-agar apresenta um $C_{DL}=1,73$ mF a um $f = 112$ Hz, contra $C_{DL} = 2,01$ mF e $f = 67$ Hz para o eletrodo derivado da gelatina. Isso sugere que o eletrodo sintetizado com gelatina tem uma limitação maior nas etapas de transferência de massa e transporte de cargas em sua superfície, o que implica uma cinética mais lenta para o OER (SILVA, et al., 2019).

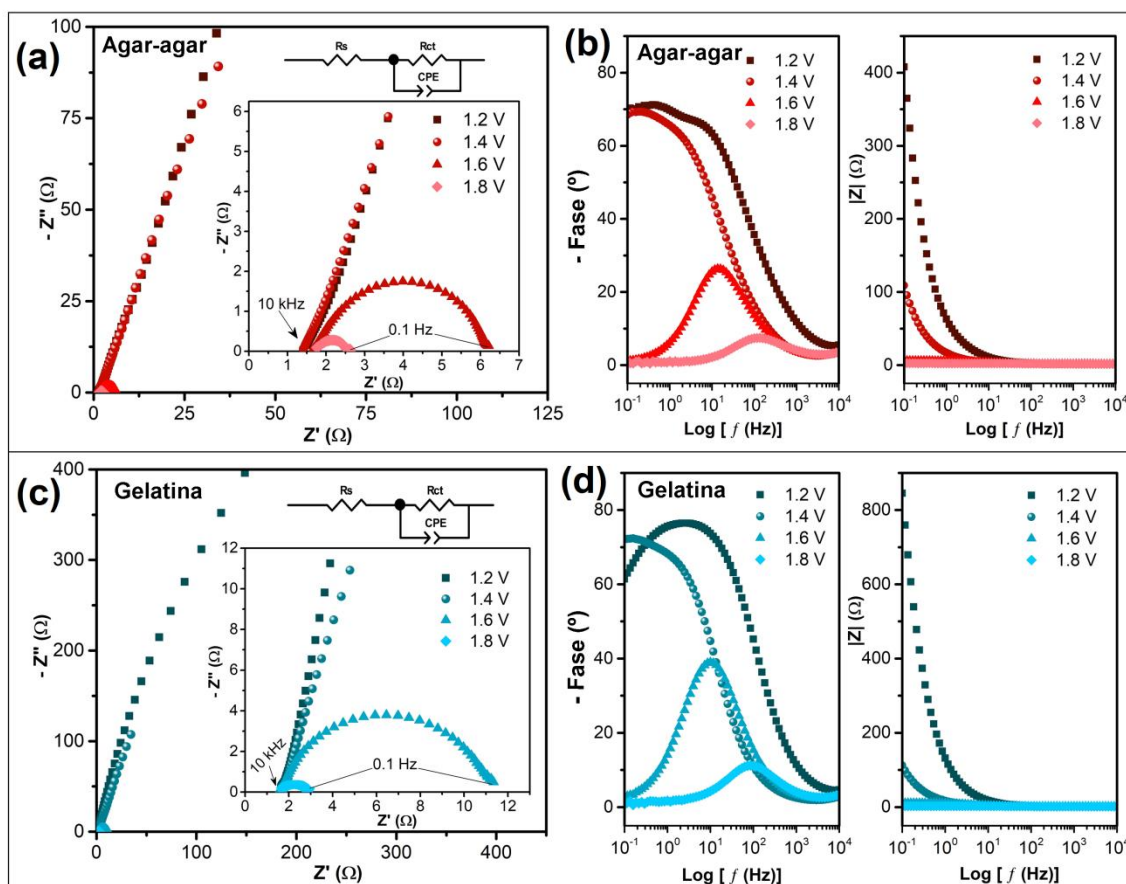
Tabela 4. Ajuste dos espectros de impedância obtidos sob polarização DC (1,2, 1,4, 1,6, and 1,8 V vs. RHE).

Polarização (V vs. RHE)	R_s (Ω)	R_{CT} (Ω)	CPE ($S s^{-1}$)	n	C_{DL} (mF)	f (Hz)
Agar-agar						
1,2	1,995	6821	0,0035	0,81	7,27	*
1,4	1,766	1439	0,0013	0,81	1,55	*
1,6	1,801	4,37	0,0083	0,85	4,85	7,5
1,8	1,741	0,81	0,0081	0,76	1,73	112
Gelatina						
1,2	0,90	3056	0,0015	0,85	0,53	*
1,4	1,89	3015	0,0013	0,83	0,35	*
1,6	1,68	9,48	0,0074	0,86	3,43	4,9
1,8	1,65	1,17	0,0067	0,80	2,01	67

* Resultados incertos devido ao semicírculo indefinido em $\omega \rightarrow 0$.

Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

Fig. 6. Espectros de impedância eletroquímica obtidos em potências DC de 1,2, 1,4, 1,6, e 1,8 V vs. RHE. Gráficos de Nyquist (a e c) e Bode (b e d) para os eletrodos feitos de pós de $CoFe_2O_4$ preparados usando agar-agar e gelatina, respectivamente. Modelo de circuito elétrico usado para ajustar os espectros é mostrado como um inset.



Fonte: FERREIRA, et al., 2019a.

As diferenças no desempenho eletrocatalítico para o OER dos pós de CoFe_2O_4 obtidos podem ser entendidas com base em suas características microestruturais. Como revelado pela análise de FESEM, os pós de CoFe_2O_4 obtidos com agar-agar são compostos por partículas com formato ligeiramente esférico e tamanho médio de 176 nm, enquanto os pós de CoFe_2O_4 derivados da gelatina possuem uma microestrutura mais densa de nanopartículas aglomeradas de formato irregular e tamanho médio de 74 nm. Embora se espere que os pós sintetizados com gelatina tenham uma área específica mais alta, a coalescência de contato próximo de suas nanopartículas limita a permeação do eletrólito, diminuindo ainda mais a atividade eletrocatalítica para OER. Por outro lado, a microestrutura mais aberta oferecida pelas partículas obtidas com agar-agar atua como canais favorecendo a molhabilidade do eletrodo pelo eletrólito. Isso assegura que mais espécies intermediárias (OH^-) atinjam o maior número possível de locais ativos (CHAKRAPANI, et al., 2017; LI; CHUANG, 2018; SILVA, et al., 2019). Outro ponto importante diz respeito à maior densidade de contorno de grão das nanopartículas aglomeradas obtidas com gelatina. É bem conhecido que os limites têm um efeito negativo sobre a OER, uma vez que atuam como espalhadores de portadores de carga, diminuindo assim a condutividade elétrica do eletrodo (KIM, et al., 2018; SILVA, et al., 2019).

Entre as estratégias utilizadas para melhorar o desempenho eletroquímico em relação à OER, os seguintes merecem atenção especial: adequação da morfologia do eletrodo (SILVA, et al., 2019; ZHAO, et al., 2017), regulação da estrutura eletrônica do eletrodo (GONG, et al., 2018; HSU, et al., 2018) e otimização da interface eletrodo de trabalho/eletrólito (LU, et al., 2017; ZHAO, et al., 2017). Estas estratégias melhoram o transporte de carga e como resultado diminui o excesso de potencial para OER. Além disso, a configuração eletrônica do orbital d dos óxidos de metais de transição tem sido citada como um fator que aprimora grandemente o comportamento catalítico (HSU, et al., 2018). Além disso, trabalhos recentes (LI, et al., 2019; ZENG, et al., 2018) relataram que um campo magnético externo pode ajustar a atividade eletrocatalítica de materiais à base de óxidos de metais de transição para OER. Segundo a teoria, o campo magnético aplicado pode elevar a degenerescência em estados de spins de elétrons desemparelhados e gerar estados de energia que contribuem para a energia de ativação para reações de transferência de elétrons (ZENG, et al., 2018).

6 CONCLUSÃO

Espinélios do tipo MFe_2O_4 ($M = Ni, Co$ e Cu) monofásicos foram obtidos com sucesso pelo método sol-gel proteico usando gelatina convencional e agar-agar como agentes polimerizantes. As nanopartículas obtidas apresentaram tamanho de cristalito e de partícula em nanoescala. As análises via espectroscopia Mossbauer e por refinamento dos padrões de DRX das amostras confirmaram a composição mista dos espinélios obtidos, uma vez que os cátions divalentes ocupavam tanto sítios tetraédricos quanto sítios octaédricos.

As histereses isotérmicas mostraram o comportamento ferrimagnético das amostras, sendo a magnetização de saturação de 99,2 emu/g, 94,3 emu/g e 31,7 emu/g para as ferritas de $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $CuFe_2O_4$, respectivamente. Além disso, o momento magnético por unidade de fórmula para cada ferrita foi de 2,72 μ_B ($NiFe_2O_4$), 3,84 μ_B ($CoFe_2O_4$) e 1,56 μ_B ($CuFe_2O_4$).

As medidas de liberação de calor das ferritas mostraram que as mesmas geram calor numa faixa de 66 a 97 °C num período de 10 minutos, bem como valores de SAR de 16,01 W/g, 11,79 W/g e 9,22 W/g para $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $CuFe_2O_4$, respectivamente. No caso das ferritas aqui investigados, as propriedades de liberação de calor são dominadas, mas não limitadas, pela perda de histerese. Mesmo considerando que diferentes fatores podem afetar o SAR de maneira muito profunda, as nanopartículas MFe_2O_4 ($M = Ni, Co$ e Cu) aqui obtidas podem ser consideradas para aplicações em magneto hipertermia.

As voltametrias cíclicas e as curvas de descarga permitiram classificar as amostras aqui sintetizadas como eletrodos do tipo bateria (*battery-like*). Além disso, o desempenho eletroquímico das amostras se mostrou dependente das vacâncias de oxigênio, as quais foram destacadas pela espectroscopia Raman e confirmadas posteriormente pelo XPS, e levou a capacidades específicas de 183, 79 e 32 C g⁻¹ a 0,5 A g⁻¹ para os eletrodos de $CuFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$, respectivamente. O desempenho aprimorado do $CuFe_2O_4$ é favorecido ainda pela característica porosa de

sua morfologia, além da maior da carga positiva das partículas, reveladas pelas análises de potencial Zeta, o que favorecem o transporte e a adsorção de OH^- .

Pós de CoFe_2O_4 monofásicos também foram obtidos com sucesso pelo método de sol-gel proteico utilizando agar-agar proveniente de algas marinhas vermelha. As propriedades estruturais, magnéticas e eletroquímicas dessa amostra foram comparadas às de ferrita de cobalto sintetizada com gelatina convencional. Os resultados dão evidências de que diferentes materiais precursores podem ser usados para preparar ferritas de cobalto com ambientes químicos muito semelhantes. O eletrocatalisador de CoFe_2O_4 obtido com agar-agar alcançou um sobrepotencial de 360 mV vs. RHE para gerar 10 mA cm^{-2} , e seu bom desempenho eletrocatalítico se mostrou governado por características microestruturais, tais como tamanho de partícula, aglomeração de partículas e porosidade, os quais afetam os processos de transporte de cargas de carga e massa.

A partir do exposto, este trabalho apresenta a eficiência do método sol-gel proteico usando polimerizantes orgânicos para obtenção dos espinélio MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ e Cu). Apresenta ainda a versatilidade destas amostras, tendo em vista que a avaliação das propriedades magnéticas, hipotérmicas e eletroquímicas das mesmas sugere o potencial de uso destes materiais para aplicações diversas, tais como materiais para uso em dispositivos magnéticos, em magneto hipertermia e como dispositivos de armazenamento e produção de energia.

Além disso, este trabalho se configura ainda como fonte de diferentes abordagens inovadoras, seja para fins de métodos de síntese, não apenas dos espinélio aqui obtidos como também para obtenção de outros óxidos metálicos, através de uma rota de síntese verde, versátil e de baixo custo aqui proposta, seja para fins de aplicações das ferritas aqui obtidas, uma vez que as mesmas se mostraram candidatas promissoras para as aplicações abordadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABENOJAR, E.C.; WICKRAMASINGHE, S.; BAS-CONCEPCION, J.; SAMIA, A.C.S. Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles, **Prog. Nat. Sci. Mater. Int.** 26, 440–448, 2016.
- ALCÂNTARA, M. C.; MACEDO, Z. S. Síntese e Análise de cerâmicas nanoestruturadas de Y₂O₃ dopadas com európio e térbio. **Scientia Plena**, 2, 82-87, 2006.
- ANANTHARAJ, S.; EDE, S. R.; KARTHICK, K.; S. SANKAR, S.; SANGEETHA, K.; KARTHIK, P. E.; KUNDU, S. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment, **Energy & Environmental Science**, 11, 744–771, 2018.
- ANDRADE, A. L.; DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas bioativas – estado da arte. **Química Nova**, Vol. 29, No. 1, 100-104, 2006.
- ANDREU, I.; NATIVIDAD, E.; RAVAGLI, C.; CASTRO, M.; BALDI, G. Heating ability of cobalt ferrite nanoparticles showing dynamic and interaction effects, **RSC Adv.** 4, 28968–28977, 2014.
- ARAÚJO, A.J.M.; SILVA, V.D.; SOUSA, A.R.O.; GRILO, J.P.F.; SIMÕES, T.A.; MACEDO, D.A.; NASCIMENTO, R.M.; PASKOCIMAS, C.A. Battery-like behavior of Ni-ceria based systems: synthesis, surface defects and electrochemical assessment. **Ceramics International**, 45, 7157-7165, 2019.
- ARNOTT, S.; FULMER, A.; SCOTT, W. E. The agarose double helix and its function in agarose gel structure, **Journal of Molecular Biology**, 90, 269–284, 1974.
- BAKR, N.A.; SALMAN, S.A.; KHUDHAIR, H.F. Structural and optical properties of zinc doped nickel ferrite Ni(1-x)Zn(x)Fe₂O₄ thin films prepared by chemical spray pyrolysis method. **J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec.C** 6, p. 280–293, 2015.
- BARBOSA, S.A.; MORALES, M.A. Nanoparticles of Ni 1-x Cu x alloys for enhanced heating in magnetic hyperthermia, **J. Alloys Compd.** 787, 935–943, 2019.
- BASUMATARY, K.; DAIMARYA, P.; DAS, S. K.; THAPAB, M.; SINGHB, M.; MUKHERJEE, A.; KUMAR, S. *Lagerstroemia speciosa* fruit-mediated synthesis of silver nanoparticles and its application as filler in agar based nanocomposite films for antimicrobial food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, 17, 99–106, 2018.
- BAUMANN, A.E.; BURNS, D.A.; LIU, B. THOI, V.S. Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. **Commun Chem**, 2, 86, 2019.
- BRIK, M. G.; SUCHOCKI, A.; KAMINSKA, A. Lattice Parameters and Stability of the Spinel Compounds in Relation to the Ionic Radii and Electronegativities of Constituting Chemical Elements. **Inorganic Chemistry**, 53, 5088–5099, 2014.

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

BROUSSE, T.; BELANGER, D.; LONG, J.W. To Be or Not To Be Pseudocapacitive?, **J. Electrochem. Soc.** 162, A5185–A5189, 2015.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTD, 2012.

CARDOSO, L. H. G. **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.

CASU, A.; CASULA, F.; CORRIAS, A.; FALQUI, A. The influence of composition and porosity on the magnetic properties of FeCo – SiO₂ nanocomposite aerogels. **Chem. Phys.**, 10, 1043–1052, 2008.

CHAKRAPANI, K.; BENDT, G.; HAJIYANI, H.; SCHWARZROCK, I.; LUNKENBEIN, T.; SALAMON, S.; LANDERS, J.; WENDE, H.; SCHLÖGL, R.; PENTCHEVA, R.; BEHRENS, M.; SCHULZ, S. Role of composition and size of cobalt ferrite nanocrystals in the oxygen evolution reaction, **Chem. Cat. Chem.** 9, 2988–2995, 2017.

CHAKTHRANONT, P.; KIBSGAARD, J.; GALLO, A.; PARK, J.; MITANI, M.; SOKARAS, D.; KROLL, T.; SINCLAIR, R.; MOGENSEN, M.B.; JARAMILLO, T.F. Effects of Gold Substrates on the Intrinsic and Extrinsic Activity of High-Loading Nickel-Based Oxyhydroxide Oxygen Evolution Catalysts, **ACS Catal.** 7, 5399–5409, 2017.

CHANDEL M.; MOITRA, D.; MAKAR, P.; SINHA, H.; HORA, H. S.; GOSH, N. N. Synthesis of multifunctional CuFe₂O₄–reduced graphene oxide nanocomposite: an efficient magnetically separable catalyst as well as high performance supercapacitor and first-principles calculations of its electronic structures, **Royal Society of Chemistry Advances**, 8, 27725–27739, 2018.

CHANDRAMOHAN, P.; SRINIVASAN, M.P.; VELMURUGAN, S.; NARASIMHAN, S.V. Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe₂O₄. **J. Solid State Chem.** 184, 89, 2011.

CHANG, D.; LIM, M.; GOSS, J.A.; QIAO, R.; YING, Y.; MANSFELD, F.M.; JACKSON, M.; DAVIS, T.; KAVALLARIS, M. Biologically Targeted Magnetic Hyperthermia: Potential and Limitations. **Front. Pharmacol.** 9:831, 2018.

CHENG, F.; SHEN, J.; PENG, B.; PAN, Y.; TAO, Z.; CHEN, J. Rapid Room-temperature Synthesis of Nanocrystalline Spinels as Oxygen Reduction and Evolution Electrocatalysts. **Nature Chemistry**, 3, 79–84, 2011.

CHI, K.; ZANG, Z.; LV, Q.; XIE, C.; XIAO, J.; XIAO, F.; WANG, S. Well-ordered oxygen-deficient CoMoO₄ and Fe₂O₃ nanoplate arrays on 3D graphene foam: toward flexible asymmetric supercapacitors with enhanced capacitive properties. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 9, 6044–6053, 2017.

CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. 2^a ed. Oxford: Oxford University Press, 1997.

CHIRIAC, H.; PETREUS, T.; CARASEVICI, E.; LABUSCA, L.; HEREA, D.-D.; DANCEANU, C.; LUPU, N. In vitro cytotoxicity of Fe–Cr–Nb–B magnetic nanoparticles under high frequency electromagnetic field, **J. Magn. Magn. Mater.** 380, 13–19, 2015.

COÏSSON M.; BARRERA, G.; CELEGATO, F.; MARTINO, L.; KANE, S.N.; RAGHUVANSHI, S.; VIANAI, F.; TIBERTO, P. Hysteresis losses and specific absorption rate measurements in magnetic nanoparticles for hyperthermia applications, **Biochimica et Biophysica Acta**, 1861, 6, 1545-1558, 2017.

CONWAY, B.E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. Nova York: Springer, 1999.

COSTA, A.C.F.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. **Cerâmica**, 49, 168-173, 2003.

COSTA, A.F.; PIMENTEL, P.M.; AQUINO, F.M.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; SANTOS, I.M.G. Gelatin synthesis of CuFe₂O₄ and CuFeCrO₄ ceramic pigments, **Mater. Lett.** 112, 58, 2013.

CULLITY, B.D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

CUNHA, P. L. R.; PAULA, R. C.; FEITOSA, M. J. P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, 32, 649–660, 2009.

DAWSON, J.A.; TANAKA, I. Oxygen vacancy formation and reduction properties of β -MnO₂ grain boundaries and the potential for high electrochemical performance. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 6, 17776-17784, 2014.

DESAI, M.; PRASAD, S.; VENKATARAMANI, N.; SAMAJDAR, I.; NIGAM, A. K. Annealing induced structural change in sputter deposited copper ferrite thin films and its impact on magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 3, p. 2220-2227, 2002.

DHINESHBABU, N.R.; VETTUMPERUMAL, R.; NARENDRAKUMAR, A.; MANIMALA, M.; KANNA, R.R. Optical Properties of Lanthanum-Doped Copper Spinel Ferrites Nanoparticles for Optoelectronic Applications. **Adv. Sci. Eng. Med.** 9, p. 377–383, 2017.

DILLIP, G.R.; BANERJEE, A.N.; ANITHA, V.C.; DEVA, B.; RAJU, P.; JOO, S.W.; MIN, B.K. Oxygen vacancy-induced structural, optical, and enhanced supercapacitive performance of zinc oxide anchored graphitic carbon nanofiber hybrid electrodes. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 8, 5025-5039, 2016.

DIPPONG, T.; GRIGORE, I.; CADAR, O.; ANDREA, E.; DIAMANDESCU, L.; BORODI, G. Effect of Zn content on structural, morphological and magnetic behavior of Zn_xCo_{1-x}Fe₂O₄/SiO₂ nanocomposites. **J. Alloys Compd.**, 792, 432–443, 2019a.

DIPPONG, T.; LEVEL, E.A.; CADAR, O.; DEAC, I.G.; BARBU-TUDORAN, L. Effect of nickel content on structural, morphological and magnetic properties of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites. **J. Alloys Compd.**, 786, 330-340, 2019b.

DOAGA, A.; COJOCARIU, A.M.; AMIN, W.; HEIB, F.; BENDER, P.; HEMPELMANN, R.; CULTON, O.F. Synthesis and characterizations of manganese ferrites for hyperthermia applications. **Mater. Chem. Phys.** 143, 305-310, 2013.

ELKHOLY, A.E.; DHMEES, A.S.; HEAKAL, F.E.-T.; DEYAB, M.A. Mesoporous ZnMoS_4 as a supercapacitor electrode material with battery-like behavior. **New J. Chem.**, 43, 1987–1992, 2019.

ELKHOLY, A.E., HEAKAL, F.El-T.; ALLAM, N.K. Nanostructured spinel manganese cobalt ferrite for high-performance supercapacitors, **Royal Society of Chemistry Advances**, 7, 51888–51895, 2017.

EL-SAYED, H.M.; ALI, I.A.; AZZAM, A.; SATTAR, A.A. Influence of the magnetic dead layer thickness of Mg-Zn ferrite nanoparticle on their magnetic properties. **J. Magn. Mater.** 424, 226–232, 2017.

FAN, X.; BALOGUN, M.-S.; HUANG, Y.; TONG, Y. Oxygen-deficient three-dimensional porous Co_3O_4 nanowires as an electrode material for water oxidation and energy storage. **ChemElectroChem**, 4, 1-8, 2017.

FERREIRA, L.S.; SILVA, T.R.; SANTOS, J.R.D.; SILVA, V.D.; RAIMUNDO, R.A.; MORALES, M.A.; MACEDO, D.A. Structure, magnetic behavior and OER activity of CoFe_2O_4 powders obtained using agar-agar from red seaweed (Rhodophyta). **Materials Chemistry and Physics**, 237, 121847, 2019a.

FERREIRA, L.S.; SILVA, T.R.; SILVA, V.D.; SIMÕES, T.A.; ARAÚJO, A.J.M.; MORALES, M.A.; MACEDO, D.A. Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe_2O_4 , M = Cu, Co, Ni), **Advanced Powder Technology**, 2019b. doi: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.015>.

FERREIRA, T.A.S.; WAERENBORGH, J.C.; MENDONÇA, M.H.R.M.; NUNES, M.R.; COSTA, F.M. Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method. **Solid State Sciences**, 5, 383-392, 2003.

FRANCAVILLA, M.A.; PINEDA, A.; LIN, C.S.K.; FRANCHI, M.; TROTTA, P.; ROMERO, A.A.; LUQUE, R. Natural porous agar materials from macroalgae. **Carbohydrate Polymers**, 92, 1555–1560, 2013.

FRANCO, A. JR.; MACHADO, F.L.A.; ZAPF, V.S. Magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite at high magnetic field. **Journal of Applied Physics**, 110, 053913, 2011.

FREILE-PELEGRÍN Y.; ROBLEDO, D. Influence of alkali treatment on agar from *Gracilaria cornea* from Yucatán, México. **Journal of Applied Phycology**, 9, 533–539, 1997.

FOTUKIAN, S.M.; BARATI, A.; SOLEYMANI, M.; ALIZADEH, A.M. Solvothermal synthesis of CuFe_2O_4 and Fe_3O_4 nanoparticles with high heating efficiency for magnetic hyperthermia application. **Journal of Alloys and Compounds**, 152548, 2019.

GAO, H.; LIU, S.; LI, Y.; CONTE, E.; CAO, Y. A critical review of spinel structured iron cobalt oxides based materials for electrochemical energy storage and conversion. **Energies**, 10, 1787, 2017.

GARAI, E.; SANDRE, O.; COLLANTES, J.-M.; GARCIA, J.A.; MORNET, S.; PLAZAOLA, F. Specific absorption rate dependence on temperature in magnetic field hyperthermia measured by dynamic hysteresis losses (ac magnetometry). **Nanotechnology**, Institute of Physics, 26 (1), pp.015704, 2015.

GHAANI, M.; SAFFARI, J. Synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles by a new co-precipitation method and using them as efficient catalyst for one-pot synthesis of naphthoxazinones. **Journal of Nanostructures**, 6 (2), 172-178, 2016.

GOGOTSI, Y.; PENNER, R. M. Energy storage in nanomaterials – Capacitive, pseudocapacitive, or battery-like?. **American Chemical Society Nano**, 12, 2081–2083, 2018.

GOGOTSI, Y. What Nano Can Do for Energy Storage?. **American Chemical Society Nano**, 8, 5369–5371, 2014.

GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2^a ed. New York: Springer Science, 2006.

GONG, L.; YU, X.; CHENG, E.; DU, Y.; XI, S.; YEO, B.S. Enhanced Catalysis of the Electrochemical Oxygen Evolution Reaction by Iron (III) Ions Adsorbed on Amorphous Cobalt Oxide, **ACS Catal.** 8, 807–814, 2018.

GONZALEZ-FERNANDEZ, M.A.; TORRES, T.E.; ANDRES-VERGES, M.; COSTO, R.; PRESA, P.; SERNA, C.J.; MORALES, M.P.; MARQUINA, C.; IBARRA, M.R.; GOYA, G.F. Magnetic nanoparticles for power absorption: Optimizing size, shape and magnetic properties, **Journal of Solid State Chemistry** 182, 2779–2784, 2009.

GOPAL, R. C. V.; MANORAMA, S. V.; RAO, V. J. Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials. **Journal of Materials Science Letters**, 19, 775–778, 2000.

GOPALANA, E.V.; JOYB, P.A.; AL-OMARIC, I.A.; KUMARD, D.S.; YOSHIDADA, Y.; ANANTHARAMANA, M.R. On the structural, magnetic and electrical properties of sol–gel derived nanosized cobalt ferrite, **J. Alloys Compd.** 485, 711–717, 2009.

GRANONE, L.I.; ULPE, A.C.; ROBBEN, L.; KLIMKE, D.S.; JAHNS, M.; RENZ, F.; GESING, T.M.; BREDOW, D.T.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D.W. Effect of the degree of inversion on optical properties of spinel ZnFe_2O_4 . **Phys. Chem.** 20, 28267–28278, 2018.

GRAVES, P.R.; JOHNSTON, C.; CAMPANIELLO, J.J. Raman scattering in spinel structure ferrites. **Mat. Res. Bull.** 23, p. 1651-1660, 1988.

GROSVENOR, A.P.; KOBE, B.A.; BIESINGER, M.C.; MCINTYRE, N.S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surf. Interface Anal.**, 36, 1564–1574, 2004.

GUL, I. H.; MAQSOOD, A. Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol–gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, 465, 227–231, 2008.

GUO, L.; SHEN, X.; MENG, X.; FENGET, Y. Effect of Sm^{3+} ions doping on structure and magnetic properties of nanocrystalline NiFe_2O_4 fibers. **Journal of Alloys and Compounds**, 490, 301–306, 2010.

GUO, L.; SHEN, X.; SONG, F.; LINA, L.; ZHU, Y. Structure and magnetic property of $\text{CoFe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ ($x=0-0.2$) nanofibers prepared by sol–gel route. **Materials Chemistry and Physics**, 129, 943–947, 2011.

GUO, N.; WEI, X. Q.; DENG, X. L.; XU, X. J. Synthesis and property of spinel porous ZnMn_2O_4 microspheres. **Applied Surface Science**, 356, 1127–1134, 2015.

GUPTA, N.; JAIN, P.; RANAC, R.; SHRIVASTAVA, S. Current development in synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticle. **Materials Today: Proceedings** 4, 342–349, 2017.

HAUFFE, K. **Oxidation of metals**. Springer US, 1965.

HEDAYATNASAB, Z.; ABNISA, F.; DAUD, W.M.A.W. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application, **Materials and Design** 123 (2017) 174–196.

HERVAULT, A.; THANH, N.T.K. Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer, **Nano** 6 (20), 11553–11573, 2014.

HERZER, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets, **IEEE transactions on magnetics**, vol. 26, n°. 5, 1990.

HIRATSUKA, R. S. SANTILLI, C. V. PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, 18 (2), 171–189, 1995.

HOSNI, N.; ZEHANI, K.; BARTOLI, T.; BESSAIS, L.; MAGHRAOUI-MEHERZI, H. Semi-hard magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite synthesized by the co-precipitation process. **J. Alloys Compd.** 694, 1295–1301, 2017.

HOSSEINI, S. M. Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide. **Physica status solidi (b)**, v. 245, p. 2800–2807, 2008.

HOSTERMAN, B.D. **Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides**. UNLV Theses, Dissertations, Professional Papers, and Capstones, 1087, 2011.

HOYOS, J. R. M.; ZABOTTO, F. L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. **Cerâmica**, 59, 360–365, 2013.

HSU, S.; HUNG, S.; WANG, H.; XIAO, F.; ZHANG, L.; YANG, H.; CHEN, H.M.; LEE, J.; LIU, B. Tuning the Electronic Spin State of Catalysts by Strain Control for Highly Efficient Water Electrolysis, **Small Methods**, 2, 1800001 1–5, 2018.

INOUE, T.; LIDA, S. Specific heats of copper ferrite, **J. Phys. Soc. Japan**, 13, 1958.

IQBAL, J.; NUMAN, A.; RAFIQUE, S.; JAFER, R.; MOHAMAD, S.; RAMESH, K.; RAMESH, S. High performance supercapattery incorporating ternary nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes decorated with Co₃O₄ nanograins and silver nanoparticles as electrode material. **Electrochimica Acta**, 278, 72–82, 2018.

IQBAL, M.J.; YAQUB, N.; SEPIOL, B.; ISMAIL, B. A study of the influence of crystallite size on the electrical and magnetic properties of CuFe₂O₄. **Materials Research Bulletin** 46, 1837–1842, 2011.

JIANG, J.Z.; GOYA, G.F. RECHENBERG, R.B. Magnetic properties of nanostructured CuFe₂O₄. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 11 (20), 4063-4078, 1999.

JIN, R.; JIANG, H.; SUN, Y.; MA, Y.; LI, H.; CHEN, G. Fabrication of NiFe₂O₄/C hollow spheres constructed by mesoporous nanospheres for high-performance lithium-ion batteries. **Chem. Eng. J.**, 303, 501–510, 2016.

JIN, R.; WANG, Q.; CUI, Y.; ZHANG, S. MFe₂O₄ (M=Ni, Co) nanoparticles anchored on amorphous carbon coated multiwalled carbon nanotubes as anode materials for lithium-ion batteries. **Carbon N. Y.**, 123, 448–459, 2017.

JU, Y-W.; PARK, J-H.; JUNG, H-R.; CHO, S-J.; LEE, W-J. Fabrication and characterization of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanofibers by electrospinning. **Materials Science and Engineering B**, 147, 7–12, 2008.

KALE, M. R.; TENDOLKAR, N. P. Super-Capacitive Properties of Nanocrystalline Copper Ferrite Thin Films Deposited by Environment Friendly Electrodeposition Method. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, 4, 12–15, 2013.

KARGAR, A.; LIU, C.-H.; JIN, S.; YAVUZ, S.; KURU, C.; RUSTOMJI, C.S.; KIM, T.K.; BANDARU, P.R. Solution-Processed CoFe₂O₄ Nanoparticles on 3D Carbon Fiber Papers for Durable Oxygen Evolution Reaction. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 7, 17851–17856, 2015.

KANG, D.; KIM, T. W.; KUBOTA, S. R.; CARDIEL, A. C.; CHA, H. G.; CHOI, K.-S. Electrochemical Synthesis of Photoelectrodes and Catalysts for Use in Solar Water Splitting. **Chemical Review**, 115, 12839–12887, 2015.

KIM, K. J.; LEE, J. H. Magneto-optical investigation of spinel ferrite CuFe₂O₄: Observation of Jahn–Teller effect in Cu²⁺ ion. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 279 (2-3): 173-177, 2004.

KIM, J.-H.; YOUN, D.H.; KAWASHIMA, K.; LIN, J.; LIM, H.; MULLINS, C.B. An active nanoporous Ni(Fe) OER electrocatalyst via selective dissolution of Cd in alkaline media, **Appl. Catal. B Environ.** 225, 1–7, 2018.

KITTEL, C. **Introdução à Física do estado sólido**. 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2013.

KÖFERSTEIN, R.; WALTHER, T.; HESSE, D.; EBBINGHAUS, S.G. Crystallite-growth, phase transition, magnetic properties, and sintering behaviour of nano-CuFe₂O₄ powders prepared by a combustion-like process, **J. Solid State Chem.** 213, 57–64, 2014.

KONG, F.; LONGO, R.C.; ZHANG, H.; LIANG, C.; ZHENG, Y.; CHO, K. Charge-transfer modified embedded-atom method for manganese oxides: nanostructuring effects on MnO₂ nanorods. **Comp. Mater. Sci.**, 121, 191-203, 2016.

KOMBAIAH, K.; VIJAYA, J.J.; KENNEDY, L.J.; BOUOUDINA, M.; AL-NAJAR, B. Conventional and microwave combustion synthesis of optomagnetic CuFe₂O₄ nanoparticles for hyperthermia studies, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2018.

KUMAR, N.; KUMAR, A.; CHANDRASEKARAN, S.; TSENG, T. Y. Synthesis of Mesoporous NiFe₂O₄ Nanoparticles for Enhanced Supercapacitive Performance. **Journal of Clean Energy Technologies**, 6, 1, 51-55, 2018.

KUMAR, R.; RAI, P.; SHARMA, A. Facile synthesis of Cu₂O microstructures and their morphology dependent electrochemical supercapacitor properties. **RSC Adv.**, 6, 3815, 2016.

KUO, S.-L.; WU, N.-L. **Study on Ferrites for Supercapacitor Application Study on Ferrites for Supercapacitor Application**. In: The 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2015.

LAURENT, S.; DUTZ, S.; HAFELI, U.O.; MAHMOUDI, M. Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science** 166, 8, 2011.

LAZAREVI, Z.Ž.; JOVALEKI, Č.; IVANOVSKI, V.N.; REČNIK, A.; MILUTINOVIĆ, A.; CEKIĆ, B.; ROMČEVIĆ, N.Ž. Characterization of partially inverse spinel ZnFe₂O₄ with high saturation magnetization synthesized via soft mechanochemically assisted route. **J Phys Chem Solids**, 75, 869–877, 2014.

LEE, Y.; SUNTIVICH, J.; MAY, K. J.; PERRY, E. E.; SHAO-HORN, Y. Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in Acid and Alkaline Solutions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 3, 399–404, 2012.

LELIS et al. Preparation and Characterization of Nickel and Cobalt-doped Magnetites. **Materials Research**, Vol. 6, No. 2, 145-150, 2003.

LEVY, D.; ZAYAT, M. **The sol-gel handbook: synthesis, characterization, and applications**. 1ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.

LIANG, Y.; LI, Y.; WANG, H.; ZHOU, J.; WANG, J.; REGIER, T.; DAI, H. Co₃O₄ Nanocrystals on Graphene as a Synergistic Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. **Nature Materials**, 10, 780–786, 2011.

LI, G.; ANDERSON, L.; CHEN, Y.; PAN, M.; ABEL CHUANG, P.-Y. New insights into evaluating catalyst activity and stability for oxygen evolution reactions in alkaline media, **Sustain. Energy Fuels**. 2, 237–251, 2018.

LI, G.; CHUANG, P.Y.A. Identifying the forefront of electrocatalytic oxygen evolution reaction: Electronic double layer, **Appl. Catal. B Environ**. 239, 425–432, 2018.

LI, M.; XIONG, Y.; LIU, X.; BO, X.; ZHANG, Y.; HAN, C.; GUO, L. Facile synthesis of electrospun MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu, Mn) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction, **Nanoscale**. 7, 8920–8930, 2015.

LI, T.; LV, Y.; SU, J.; WANG, Y.; YANG, Q.; ZHANG, Y.; ZHOU, Z.; XU, L.; SUN, D.; TANG, Y. Anchoring CoFe₂O₄ Nanoparticles on N-Doped Carbon Nanofibers for High-Performance Oxygen Evolution Reaction, **Adv. Sci**. 4, 1700226, 2017.

LI, Y.; XU, X.; DING, C.; CHEN, N.; DING, H.; LU, A. Structural disorder controlled oxygen vacancy and photocatalytic activity of spinel-type minerals: A case study of ZnFe₂O₄. **Chem. Geol**. 504, 276–287, 2019.

LI, Y.; ZHANG, L.; PENG, J.; ZHANG, W.; PENG, K. Magnetic field enhancing electrocatalysis of Co₃O₄/NF for oxygen evolution reaction, **J. Power Sources**., 433, 226704, 2019.

LI, Z.J.; ZHANG, W.Y.; WANG, H.Y.; YANG, B.C. Two-dimensional perovskite LaNiO₃ nanosheets with hierarchical porous structure for high-rate capacitive energy storage. **Electrochimica Acta**, 258, 561 – 570, 2017.

LIMA, A.C.; MORALES, M.A.; ARAÚJO, J.H.; SOARES, J.M.; MELO, D.M.A.; CARRIÇO, A.S. Evaluation of (BH)_{max} and magnetic anisotropy of cobalt ferrite nanoparticles synthesized in gelatin. **Ceramics International**, 41, 11804–11809, 2015.

LIMA, C. G. M.; SILVA, R. M.; AQUINO, F. M.; RAVEAU, B.; CAIGNAERT, V.; CESÁRIO, M. R.; MACEDO, D. A. Proteic sol-gel synthesis of copper doped misfit Ca-cobaltites with potential SOFC application. **Materials Chemistry and Physics**, 187, 177-182, 2017.

LMDM. **Tecnologia Sol - Gel**. In: Ciência dos Materiais Multimídias. 2019. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=22>. Acesso em: 31 de mar. de 2019.

LING, G.-W.; ZHU, X.; HE, Y.-B.; SONG, Q.-S.; LI, B.; LI, Y.-J.; YANG, Q.-Y.; TANG, Z.-Y. Structural and Thermal Stabilities of Spinel LiMn₂O₄ Materials Under Commercial Power Batteries Cycling and Abusive Conditions. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 2455 – 2467, 2012.

LIU, J.; XUE, Z.; ZHANG, W.; YAN, M.; XIA, Y. Preparation and properties of wet-spun agar fibers. **Carbohydrate Polymers**, 181, 760–767, 2018.

LIU, L.; ZHANG, H.; MU, Y.; BAI, Y.; WANG, Y. Binary cobalt ferrite nanomesh arrays as the advanced binder-free electrode for applications in oxygen evolution reaction and supercapacitors. **Journal of Power Sources journal**, 327, 599–609, 2016.

LIU, X.; CUI, S.; QIAN, M.; SUNA, Z.; DU, P. In situ generated highly active copper oxide catalysts for the oxygen evolution reaction at low overpotential in alkaline solutions. **Chemical Communications**, 52, 5546–5549, 2016.

LOCKE, E.; JIANG, S.; BEAUMONT, S. K. Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by 4 – 10 nm cobalt nanoparticles. **Topics in Catalysis**, 61, 977–985, 2018.

LOPES, J. **Metodologias de dimensionamento e de gestão de fontes de energia para veículos elétricos**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

LU, X.; GU, L.; WANG, J.; WU, J.; LIAO, P.; LI, G. Bimetal-Organic Framework Derived CoFe₂O₄/C Porous Hybrid Nanorod Arrays as High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, **Adv. Mater.**, 29, 1604437, 1-7, 2017.

LU, X.; ZHAO, C. Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel–iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities, **Nat. Commun.** 6, 6616, 2015.

LUO, J.; CHEN, L.; ZHAO, Y.; HE, P.; XIA, Y. The effect of oxygen vacancies on the structure and electrochemistry of LiTi₂(PO₄)₃ for lithium-ion batteries: A combined experimental and theoretical study. **J. Power Sources J.**, 194, 1075–1080, 2009.

MACEDO, D.A.; DUTRA, R. P. S.; NASCIMENTO, R. M.; SASAKI, J. M.; CESÁRIO, M. R.; RAJESH, S.; FIGUEIREDO, F. L.; MARQUES, F. M. B. Synthesis of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} solid electrolyte by a proteic sol-gel green method. **Crystal Research & Technology**, 51, 400–404, 2016.

MAHALA, C.; SHARMA, M.D.; BASU, M. 2D Nanostructures of CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄: Efficient Oxygen Evolution catalyst. **Electrochim. Acta.** 273, 462–473, 2018.

MCCRORY, C.C.L.; JUNG, S.; PETERS, J. C.; JARAMILLO, T. F. Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, 135, 16977–16987, 2013.

MEHROTRA, R. C. **Present Status and Future Potential of the Sol-Gel Process**. In: Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses. Londres: R. Reisfeld, 1992.

MENEZES, A. S.; REMÉDIOS, C. M. R.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D.; GÓES, J. C.; JARDIM, P. M.; MIRANDA, M. A. R. Sintering of nanoparticles of α-Fe₂O₃ using gelatin. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 353, 1091–1094, 2007.

MENEZES, J. C. A.; MACEDO, M. A.; JUNIOR, E. A. S. Filmes Finos de LiMn_2O_4 via Processo Sol-Gel Protéico. **Scientia Plena**, 1, 23-29, 2005.

MIRANDA, G. E. C., BEZERRA, C. A. B.; TEIXEIRA, D. I. A. **Cultivo de algas marinhas**. Noções básicas. Brasília, ed. Organizações das Nações Unidas para a Agricultura e Abastecimento – FAO, 2004.

NCBI. **PubChem Compound Database** - **CID=6036**. 2019. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6036>. Acesso em: 03 de Abril de 2019.

NELSON, A.T.; WHITE, J.T.; ANDERSSON, D.A.; AGUIAR, J.A.; McCLELLAN, K.J.; BYLER, D.D.; SHORT, M.P.; STANEK, C.R. Thermal Expansion, Heat capacity, and thermal conductivity of nickel ferrite (NiFe_2O_4). **J. Am. Ceram. Soc.** 97, no. 5, 1559–1565, 2014.

NOGUEIRA, N. A. Z. **Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de NiFe_2O_4 produzidas via método sol-gel proteico**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

ÖZGÜR, U.; ALIVOV, Y.; MORKOÇ, H. Microwave Ferrites, Part 1: Fundamental properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 20 (9), 789-834, 2009.

PAWAR, S.A; PATIL, D.S.; SHIN, J.C. Electrochemical battery-type supercapacitor based on chemosynthesized Cu_2S - Ag_2S composite electrode. **Electrochim. Acta**, 259, 664–675, 2018.

PHILIP, J.; GNANAPRAKASH, G.; PANNEERSELVAM, G.; ANTONY, M.P.; JAYAKUMAR, T.; RAJ, B. Effect of thermal annealing under vacuum on the crystal structure, size, and magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles. **J. Appl. Phys.** 102, 1–7, 2007.

PHONG, P.T.; PHUC, N.X.; NAM, P.H.; CHIEN, N.V.; DUNG, D.D.; LINH, P.H. Size-controlled heating ability of CoFe_2O_4 nanoparticles for hyperthermia applications. **Physica B: Condensed Matter** 531, 30–34, 2018.

PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Chemical control on the size and properties of nano NiFe_2O_4 synthesized by sol-gel autocombustion method, **Ceram. Int.** 40, 3315–3324, 2014.

PRABHAKARAN, T.; HEMALATHA, J. Combustion synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles. **Ceram. Int.** 42, 14113–14120, 2016.

PRABHAKARAN, T.; MANGALARAJA, R.V.; DENARDIN, J.C.; JIMÉNEZ, J.A. The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated CoFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds** 716, 171-183, 2017.

PRAMANIK, N.C.; FUJII, T.; NAKANISHI, M.; TAKADA, J. Effect of Co^{2+} ion on the magnetic properties of sol-gel cobalt ferrite thin film, **Mater. Chem.**, 14, 3328–3332, 2004.

PERES, A.P.S.; LIMA, A.C.; BARROS, B.S; MELO, D.M.A. Synthesis and characterization of NiCo_2O_4 spinel using gelatin as an organic precursor, **Materials Letters**, 89, 36, 2012.

PONHAN, W.; MAENSIRI, S. Fabrication and magnetic properties of electrospun copper ferrite (CuFe_2O_4) nanofibers. **Solid State Sciences**, 11, 479–484, 2009.

RAI, P.; KWAK, W.-K.; YU, Y.-T. Solvothermal Synthesis of ZnO Nanostructures and Their Morphology-Dependent Gas-Sensing Properties. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 5, 3026–3032, 2013.

RAJA, P.; YADAVALLI, T.; RAVI, D.; THERESE, H.A.; RAMASAMY, C.; HAYAKAWA, Y. Synthesis and magnetic properties of gadolinium substituted zinc ferrites. **Mater. Lett.** 188, 406–408, 2017.

RAJENDRAN, M. BHATTACHARYA, A. K. Production of rare-earth orthoferrite ceramic fibers by aqueous sol-gel blow spinning process. **Journal of the European Ceramic Society**, 24, 111–117, 2004.

RAMASESHAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; JOSE, R. Nanostructured ceramics by electrospinning. **Journal of Applied Physics**, 102, 111101, 2007.

RAO, K.S.; CHOUDARY, G.S.V.R.K.; RAO, K.H.; SUJATHA, C. Structural and magnetic properties of ultrafine CoFe_2O_4 nanoparticles, **Procedia Mater. Sci.** 10, 19–27, 2015.

REHMAN, M.A.; YUSOFF, I.; ALIAS, Y. Structural, morphological and magnetic investigations of $\text{CuCe}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ graphene-supported nanocomposites. **Ceram. Int.**, 42, 1399e1407, 2016.

REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2ª ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.

REZLESCU, E.; , SACHELARIE, L.; POPA, P. D.; REZLESCU, N. Effect of substitution of divalent ions on the electrical and magnetic properties of Ni-Zn-Me . **IEEE Transactions Magnetics**, v. 36, n. 6, p. 3962-3967, 2000.

RODRIGUES, J. A. G. **Atividade anticoagulante de galactanas sulfatadas de algas marinhas vermelhas do gênero *Halymenia* e seu efeito imunoestimulante no camarão marinho *Litopenaeus vannamei***. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Pesca) – Universidade Federal do Ceará, 2006.

ROSENSWEIG, R.E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 252, 370–374, 2002.

SAGU, J.S.; WIJAYANTHA, K.G.U.; TAHIR, A.A. The pseudocapacitive nature of CoFe_2O_4 thin films. **Electrochimica Acta**, 246, pp. 870-878, 2017.

SAGU, J. S., MEHTA, D.; WIJAYANTHA, K. G. U. Electrocatalytic activity of CoFe_2O_4 thin films prepared by AACVD towards the oxygen evolution reaction in alkaline media. **Electrochemistry Communications**, 87, 1–4, 2018.

SALUNKE, A.B.; KHOT, V.M.; RUSO, J.M.; PATIL, S.I. Water dispersible superparamagnetic cobalt iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 419, 1, 533-542, 2016.

SALMAN, S.A.; KAMIL, A.A.; ABED, S.J.; Study of the effect of annealing on the optical properties of CoFe_2O_4 films prepared by chemical spray pyrolysis method. **J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec.C** 6, p. 124-134, 2016.

SAMAVATI, A. ISMAIL, A. F. Antibacterial properties of copper-substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Particuology**, 30, 158–163, 2017.

SAMPAIO, D. V.; SANTOS, J. C. A.; MACEDO, Z. S.; SILVA, R. S. Síntese de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ pelo método sol-gel protéico. **Scientia Plena** 5, 114803, 2009.

SANTOS, J. R. D.; LOUREIRO, F. J. A.; GRILO, J. P. F.; SILVA, V. D.; SIMÕES, T. A.; FAGG, D. P.; MACEDO, D. A. Understanding the cathodic polarisation behaviour of the misfit $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]\text{q}[\text{CoO}_2]$ (C349) as oxygen electrode for IT-SOFC. **Electrochimica Acta**, 285 (20), 214-220, 2018.

SANTOS, J. V. A.; MCEDO, M. A.; CUNHA, F.; SASAKI, J. M.; DUQUE, J. G. S. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin film grown by an aqueous sol–gel process. **Microelectronics Journal**, 34, 565–567, 2003.

SAWATZKY, G. A.; F. WOUDE, V. D.; MORRISH, A. H. Recoilless-fraction ratios for Fe^{57} in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet. **Physical Review**, 183, 383, 1969.

SELVAN, R. K.; AUGUSTIN, C. O.; SANJEEVIRAJA, C.; PRABHAKARAN, D. Effect of SnO_2 coating on the magnetic properties of nanocrystalline CuFe_2O_4 . **Solid State Communications**, 137, 512–516, 2006.

SHARMA, D.; KHARE, N. Tuning of optical bandgap and magnetization of CoFe_2O_4 thin films. **Appl. Phys. Lett.** 105, 032404, 2014.

SHATERABADI, Z.; NABIYOUNI, G.; SOLEYMANI, M. Physics responsible for heating efficiency and self-controlled temperature rise of magnetic nanoparticles in magnetic hyperthermia therapy, **Prog. Biophys. Mol. Biol.** 133, 9–19, 2018.

SHINAGAWA, T.; GARCIA-ESPARZA, A.T.; TAKANABE, K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, **Sci. Rep.** 5, 1–21, 2015.

SHLIOMIS, M.I., Magnetic fluids, **Sov. Phys. Usp.** 17 153–169, 1974.

SILVA, C.R.B.; RIBEIRO, N.F.P.; SOUZA, M.M.V.M. Influence of the synthesis method on the porosity, cathode materials. **Mater. Charact.**, 60, 1417–1423, 2009.

SILVA, R. M.; RAIMUNDO, R. A.; FERNANDES, W. V.; TORRES, S. M.; SILVA, V. D.; GRILO, J. P. F.; MORALES, M. A.; MACEDO, D. A. Proteic sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Ni/NiO core-shell powders. **Ceramics International**, 44, 6152–6156, 2018.

SILVA, V. D.; SILVA, R. M.; GRILO, J. P. F.; LOUREIRO, F. J. A.; FAGG, D. P.; MEDEIROS, E. S.; MACEDO, D. A. Electrochemical assessment of novel misfit Ca-cobaltite-based composite SOFC cathodes synthesized by solution blow spinning. **Journal of the European Ceramic Society**, 38, 2562–2569, 2018.

SILVA, V. D.; FERREIRA, L. S.; SIMÕES, T. A.; MEDEIROS, E. S.; MACEDO, D. A. 1D hollow MFe₂O₄ (M = Cu, Co, Ni) fibers by Solution Blow Spinning for oxygen evolution reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, 540, 59–65, 2019.

SIMÕES, M. A. **Estudo de cultivo e de biomoléculas da macroalga *Gracilaria Birdiae* (Rhodophyta, Gracilariales)**. Dissertação (Mestrado em Recursos Pesqueiros e Aquicultura) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2009, 54 p.

SIMÕES, T.A.; BROWN, A.P.; MILNE, S.J.; BRYDSON, R.M.D. Bovine Serum Albumin binding to CoCrMo nanoparticles and the influence on dissolution. **J. Phys.: Conf. Ser.**, 644, 012039, 2015.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon–Electrolyte Systems. **Acc. Chem. Res.**, 46 (5), pp 1094–1103, 2013.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; DUNN, B. Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? **Science Magazine**, 343, 1210–1211, 2014.

SINGH, S.; KHARE, N. Defects/strain influenced magnetic properties and inverse of surface spin canting effect in single domain CoFe₂O₄ nanoparticles. **Applied Surface Science**, 364, 783–788, 2016.

SIVAKUMAR, P.; RAMESH, R.; RAMANAND, A.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C. Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles via sol – gel auto-combustion method. **Mater. Res. Bull.** 46, 2204–2207, 2011.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites**. N. V. Holland: Philips Technical Library, 1959.

SOARES, V. K. S.; GOMES, M. A.; SILVA, R. S.; MACEDO, Z. S.; HAYASI, C. H. Produção de nanopartículas de Al₂O₃ utilizando água de coco maduro (coco seco). **Cerâmica**, 59, 160–164, 2013.

SUGIMOTO, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, 82, 269–280, 1999.

SUN, D.; LI, Y.; CHENG, X.; SHI, H.; JAFFER, S.; WANG, K.; LIU, X.; LU, J.;

ZHANG, Y. Efficient utilization of oxygen-vacancies-enabled NiCo_2O_4 electrode for high-performance asymmetric supercapacitor. **Electrochim. Acta.**, 279, 269–278, 2018.

SUN, D.; LI, Y.; WANG, Z.; CHENG, X.; SADDIQUE, J.; ZHANG, Y. Understanding the Mechanism of Hydrogenated NiCo_2O_4 Nanograss Supported on Ni Foam for Enhanced-Performance Supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**, 4, 5198-5204, 2016.

SUN, Y.-J.; DIAO, Y.-F.; WANG, H.-G.; CHEN, G.; ZHANG, M.; GUO, M. Synthesis, structure and magnetic properties of spinel ferrite $(\text{Ni, Cu, Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ from low nickel matte. **Ceramics International**, 43, 16474–16481, 2017.

TAFFA, D. H.; DILLERT, R.; ULPE, A. C.; BAUERFEIND, K.; BREDOW, T.; BAHNEMANN, D.; WARK, M. Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites $(\text{MxFe}_{3-x}\text{O}_4)$ for water splitting: a mini-review, **J. Photonics Energy**. 7, 1–24, 2016.

TAHIR, M.; PAN, L.; IDREESD, F.; ZHANG, X.; WNAG, L.; ZOU, J.-J.; WANG, Z. L. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. **Nano Energy**, 37, 136–157, 2017.

TERAN, R.A.J.; HERNANDEZ, D.A.C.; FUENTES, H.J.S.; RODRIGUEZ, P.Y.R.; PRADO, L.E.L.; BOCARDO, J.C.E.; ROBLES, J.M.A. Synthesis, characterization and hemolysis studies of $\text{Zn}(1-x)\text{CaxFe}_2\text{O}_4$ ferrites synthesized by sol-gel for hyperthermia treatment applications. **J. Magn. Magn. Mater.** 427, 241–244, 2017.

THORAT, N.D.; PATIL, R.M.; KHOT, V.M.; SALUNKHE, A.B.; PRASAD, A.I.; BARICK, K.C.; NINGTHOUJAM, R.S.; PAWAR, S.H. Highly water-dispersible surface-functionalized nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia application, **New J. Chem.** 37 (9) (2013) 2733.

TOKSHA, B. G.; SHIRSATH, S. E.; PATANGE, S. M.; JADHAV, K. M. Structural investigations and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto combustion method. **Solid State Communications**, 147, 479–483, 2008.

UCHAKER, E.; GAO, G. The Role of Intentionally Introduced Defects on Electrode Materials for Alkali-Ion Batteries. **Chem. Asian J.**, 10, 1608–1617, 2015.

VAZQUEZ, C.V.; QUINTELA, M.A.L.; NUNEZ, M.C.B.; RIVAS, J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. **J. Nanopart. Res.** 13, 1663, 2011.

VENKATACHALAM, V.; JAYAVEL, R. Novel Synthesis of Ni-Ferrite (NiFe_2O_4) Electrode Material for Supercapacitor Applications. **AIP Conference Proceedings** 1665, 140016, 2015.

VERMA, M.; YADAV, R.; SINHA, L.; HONG, C.K.; SHIRAGE, P.M. Pseudocapacitive-battery-like behavior of cobalt manganese nickel sulfide (CoMnNiS) nanosheets grown on Ni-foam by electrodeposition for realizing high capacity. **RSC Adv.**, 8, 40198–40209, 2018.

VLAZAN, P.; STOIA, M. Structural and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanopowders, prepared using a modified Pechini method. **Ceramics International**, 44 (1), 530–536, 2017.

WALTER, M. G.; WARREN, E. L.; McKONE, J. R.; BOETTCHER, S. W.; MI, Q.; SANTOREI, E. A.; LEWIS, N. S. Solar Water Splitting Cells. **Chemical Review**, 110, 6446–6473, 2010.

WANG, J.; CUI, W.; LIU, Q.; XING, Z.; ASIRI, A. M.; SUN, X. Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. **Advanced Materials**, 28, 215–230, 2016.

WU, Y.; GAO, Y.; HE, H.; ZHANG, P. Electrodeposition of self-supported Ni–Fe–Sn film on Ni foam: An efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction, **Electrochim. Acta**. 301, 39–46, 2019.

XAVIER, S.; THANKACHAN, S.; JACOB, B.P.; MOHAMMED, E.M. Effect of sintering temperature on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, **Nanosystems: Phys., Chem., Math.** 4, 430–437, 2013.

XIANG, K.; XU, Z.; QU, T.; TIAN, Z.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; XIE, M.; GUO, X.; DING, W.; GUO, X. Two dimensional Oxygen-Vacancy-Rich Co₃O₄ Nanosheets with Excellent Supercapacitor Performances. **Chem. Commun.**, 53, 12410–12413, 2017.

YAMASHITA, T.; HAYES, P. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. **Appl. Surf. Sci.**, 254, 2441–2449, 2008.

YAN, D.; WANG, W.; LUO, X.; CHEN, C.; ZENG, Y.; ZHU, Z. NiCo₂O₄ with oxygen vacancies as better performance electrode material for supercapacitor. **Chem Eng J.**, 334, 864–872, 2017.

YANG, S.; LIU, Y.; HAO, Y.; YNG, X.; LII, W.A.G. Oxygen-Vacancy Abundant Ultrafine Co₃O₄/Graphene Composites for High-Rate Supercapacitor Electrodes. **Adv. Sci.**, 5, 1700659, 2018.

YONEZAWA, T.; KAMOSHITA, K.; TANAKA, M.; KINOSHITA, T. Easy preparation of stable iron oxide nanoparticles using gelatin as stabilizing molecules. **Japanese Journal of Applied Physics**, 47 (2), 2008.

ZENG, Z.; ZHANG, T.; LIU, Y.; ZHANG, W.; YIN, Z.; JI, Z.; WEI, J. Magnetic field-enhanced 4-electron pathway for well-aligned Co₃O₄ electrospun Carbon nanofibers in the oxygen reduction reaction, **Chem Sus Chem**, 11, 580–588, 2018.

ZHAI, T.; XIE, S.; YU, M.; FANG, P.; LIANG, C.; LU, X.; TONG, Y. Oxygen vacancies enhancing capacitive properties of MnO₂ nanorods for wearable asymmetric supercapacitors. **Nano Energy**, 8, 255–263, 2014.

ZHANG, L.Y.; GU, H.C.; WANG, X.-M. Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 311, 228 (2007).

ZHANG X.; ZHANG, Z.; SUN, S.; WU, Y.; SUN, Q.; LIU, X. A facile one-step hydrothermal approach to synthesize hierarchical core-shell $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanosheet arrays on Ni foam with large specific capacitance for supercapacitors. **Royal Society Chemistry Advances**, 8, 15222-15228, 2018.

ZHAO, Q.; YAN, Z.; CHEN, C.; CHEN, J. Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond. **Chemical Reviews**, 117(15):10121-10211, 2017.

ZHAO, Y.; CAI, F.; WANG, C.; CHAI, Z.; ZHU, K.; XU, Z.; JIANG, C. Investigation on the evolution of microstructure and texture of electroplated Ni-Ti composite coating by Rietveld method, **Appl. Surf. Sci.** 353, 1023–1030, 2015.