



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA E ENERGIA**



**Estudo da influência da temperatura na síntese de nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para aplicações em eletrodos bifuncionais.**

**MANAUS-AM**

**2020**

**Emilly Cruz da Silva**

**Estudo da influência da temperatura na síntese de nanopartículas magnéticas de  
CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para aplicações em eletrodos bifuncionais.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador: Dr. Leandro Aparecido Pocrifka**

**MANAUS-AM**

**2020**

## Ficha Catalográfica

### Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586e Silva, Emilly Cruz da  
Estudo da influência da temperatura na síntese de nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para aplicações em eletrodos bifuncionais. / Emilly Cruz da Silva . 2020  
68 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Ferritas. 2. Armazenamento . 3. Fotocatálise. 4. Nanomateriais. 5. Magnetismo. I. Pocrifka, Leandro Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

## Ata de Aprovação

Estudo da influência da temperatura na síntese de nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para aplicações em eletrodos bifuncionais.

### Emilly Cruz da Silva

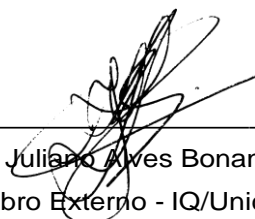
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor(a) em Química.

Aprovada em 27 de julho de 2020.



---

Dr. Leandro Aparecido Pocrifka  
Presidente/Orientador - DQ/UFAM



---

Dr. Juliano Alves Bonancin  
Membro Externo - IQ/Unicamp



---

Dr. Emerson Costa Rios  
Membro Interno - DQ/UFAM

Universidade Federal do Amazonas  
Manaus, 27 de julho de 2020.

À minha mãe por todos os anos dedicados à minha educação, serei eternamente grata.

À minha noiva por todo amor e apoio que recebo nos momentos mais difíceis, você faz minha vida mais suave.

## **Agradecimentos**

Agradecimentos especiais a minha mãe, Emília, por sempre me incentivar a estudar, por seu apoio e dedicação. Cada conquista realizada é com seu suporte.

À minha amada Beatriz que, além de minha revisora oficial de textos, é a pessoa que mais me tranquiliza e me motiva para seguir em frente de forma saudável e dentro do meu próprio tempo. Te ter do meu lado na vida é, e sempre será, um enorme presente.

Ao orientador Leandro A. Pocrifka que, mesmo me deixando enlouquecida da cabeça, me orienta, acredita no meu intelecto e me proporciona oportunidades acadêmicas que jamais terei como agradecer, é indescritível o crescimento e o aprendizado que tive sob sua orientação.

Aos meus amigos Larissa Cristine, Camila Macena, Victoria Bispo e Ananda Antônio, vocês são parte fundamental da minha vida, eu sou imensamente grata por todo apoio, compreensão e diversão que vocês me proporcionam.

Aos meus colegas de laboratório, pesquisa e viagens para evento: Raquel Alves, Magno Nascimento, Marinaldo Ribeiro, Everton Ramos e João Martins, sem vocês não teria a menor graça procurar formas de animais em voltamogramas.

Ao professor Rodrigo Brambilla que continua me tirando dúvidas e sendo uma das minhas principais inspirações no amor pela pesquisa.

À FAPESP que permitiu o andamento dessa pesquisa, à Universidade Estadual de Campinas pelo acolhimento e oportunidade de aprimorar este trabalho e à Universidade Federal do Amazonas pela infraestrutura e anos de aprendizado, tornando-se assim meu berço acadêmico.

Agradeço a todos aqueles que de uma forma ou de outra tiveram a ver com este trabalho, aqueles me deram seu apoio e encorajamento.

## Resumo

Com a globalização surgiram inúmeras preocupações quanto aos recursos para geração de energia e os danos que são causados durante a exploração, uso e transporte desses materiais sendo assim as pesquisas focaram em diversas aplicações, neste trabalho damos ênfase aos dispositivos de armazenamento de energia e catalisadores para processos oxidativos avançados. Com o objetivo de somar à esses estudos, esta pesquisa sintetizou com sucesso nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pela rota de síntese sol gel proteico, a calcinação desse material foi feita em três temperaturas: 600, 800 e 1000 °C com a finalidade de entender a influência do trato térmico nas propriedades físicas, morfológicas e estruturais, que consequentemente atuam na eficiência dos eletrodos bifuncionais preparados com os materiais sintetizados. Os resultados do padrão de DRX confirmaram a formação de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com a presença de uma segunda fase residual de  $\alpha\text{Co-Fe}$  em materiais calcinados a baixa temperatura, por meio da espectroscopia Raman foi possível reafirmar que o pó de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com estrutura do tipo espinélio foi obtido de forma eficiente pelo método de síntese sol-gel proteico nos três materiais e é um material promissor para aplicações eletroquímicas e fotocatalíticas. Os espectros de FTIR mostraram fortes bandas de absorção na faixa de 440 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas às ligações Fe-O e Fe-Co. As imagens de MEV mostraram que as nanopartículas de ferrita de cobalto exibem uma estrutura porosa, formada por uma morfologia hexagonal e a espectroscopia de reflectância difusa mostrou redução da energia de band-gap com trato térmico. A análise de suas histereses magnéticas mostra que os valores de magnetização de saturação para as cerâmicas de ferrita de cobalto aumentaram de acordo com o aumento da temperatura de calcinação. Estas diferenças podem ser atribuídas a não formação de uma ferrita de espinélio inverso completa, ou seja, uma ferrita de espinélio parcialmente invertido, o que leva no decréscimo no valor da magnetização de saturação, o que mais uma vez, colabora com os resultados obtidos a partir de outras caracterizações. Foi possível observar que o aumento da temperatura de calcinação resultou em materiais mais cristalinos, melhor organizados e com menor energia necessária para excitação eletrônica, tais características revelam capacidades de 76,52, 14,74 e 6,58  $\text{mAhg}^{-1}$  na densidade de corrente de 1  $\text{A.g}^{-1}$ . Este foi o melhor resultado obtido para os eletrodos de 1000, 800 e 600 °C, respectivamente. Também foi observado que 75% da capacitância inicial mantém-se após 5000 ciclos de voltametria cíclica contínua na taxa de varredura de 100  $\text{mV.s}^{-1}$ . Para segunda aplicação, a eficiência como catalizador resultou em 60, 90 e 100% de degradação do corante azul de metileno para os eletrodos de 600, 800 e 1000 °C, respectivamente, o que confirma o desempenho superior do eletrodo preparado a 1000 °C tanto como material de armazenamento de energia quanto para catalizador de reações de degradação fotocatalíticas.

**Palavras-chave:** Ferritas; Armazenamento; Fotocatálise; Nanomateriais; Magnetismo.

## Abstract

With globalization, numerous concerns have arisen regarding resources for energy generation and the damage that is caused during the exploration, use and transport of these materials. Therefore, research has focused on several applications, in this work we emphasize energy storage devices and catalysts for advanced oxidative processes. In order to add to these studies, this research has successfully synthesized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by the synthesis route of proteic gel sol, the calcination of this material was carried out at three temperatures: 600, 800 and 1000 °C in order to understand the influence of the thermal tract on the physical, morphological and structural, which consequently act on the efficiency of the bifunctional electrodes prepared with the synthesized materials. The results of the XRD pattern confirmed the formation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  with the presence of a second residual phase of  $\alpha\text{Co-Fe}$  in calcined materials at low temperature, through Raman spectroscopy it was possible to reaffirm that the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powder with spinel type structure was obtained efficiently by the method of sol-gel proteic route in the three materials and is a promising material for applications that require good kinetics and diffusion of charges. The FTIR spectra showed strong absorption bands in the range of 440 and 650  $\text{cm}^{-1}$ , related to the Fe-O and Fe-Co bonds. SEM images showed that the cobalt ferrite nanoparticles exhibit a porous structure, formed by a hexagonal morphology and diffuse reflectance spectroscopy showed a reduction in the band-gap energy with thermal tract. Magnetic analyzes show that one more property is altered with the thermal treatment of the materials, its magnetic hysteresis the saturation magnetization values for cobalt ferrite ceramics increased according to the calcination temperature increase. These differences can be attributed to the non formation of a complete reverse spinel ferrite, that is, a partially inverted spinel ferrite, which leads to the decrease in the saturation magnetization value, which again, collaborates with the results obtained at from other characterizations. It was possible to observe that the increase in the calcination temperature resulted in more crystalline materials, better organized and with less energy required for electronic excitation. Such characteristics resulted in a capacity of 76.52, 14.74 and 6.58  $\text{mA h g}^{-1}$  at the current density of 1  $\text{A.g}^{-1}$ . This was the best result obtained for the electrodes of 600, 800 and 1000 °C, respectively. It was also observed that 75% of the initial capacitance is maintained after 5000 cycles of continuous cyclic voltammetry at the scan rate of 100  $\text{mV.s}^{-1}$ . For the second application, the efficiency as a catalyst resulted in 60, 90 and 100% degradation of the methylene blue dye for the electrodes of 600, 800 and 1000 °C, respectively, which confirms the superior performance of the electrode prepared at 1000 °C both as storage material for energy and catalyst for photocatalytic degradation reactions.

**Keywords:** Ferrites; Storage; Photocatalysis; Nanomaterials; Magnetism.



## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Sistemas de armazenamento de energia.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 2:</b> Gráfico de Ragone. ....	20
<b>Figura 3:</b> Comportamentos eletroquímicos de diferentes processos de armazenamento de energia. ....	21
<b>Figura 4:</b> Processo de promoção de elétrons na fotocatalise.....	26
<b>Figura 5:</b> Processo de síntese Sol Gel Proteico. ....	28
<b>Figura 6:</b> Esquema da estrutura cristalina espinélio de uma ferrita.....	29
<b>Figura 7:</b> Alinhamentos dos momentos magnéticos dentro de um cristal.....	31
<b>Figura 8:</b> Histerese Magnética.....	32
<b>Figura 9:</b> Procedimento experimental da síntese Sol-Gel proteico para $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	33
<b>Figura 10:</b> Nanopós de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidos pelo método Sol-Gel Proteico, suspensos por ação magnética.....	34
<b>Figura 11:</b> Esquema de reflectância difusa.....	37
<b>Figura 12:</b> Equipamento VSM do Instituto de Física da Unicamp. ....	38
<b>Figura 13:</b> Reator de fluxo para fotocatalise heterogênea .....	41
<b>Figura 14:</b> DRX dos materiais de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nas diferentes temperaturas de calcinação. ....	42
<b>Figura 15:</b> Espectros Raman deconvoluidos em funções Lorentzianas .....	44
<b>Figura 16:</b> Gráfico de FTIR para os materiais de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	45
<b>Figura 17:</b> Micrografias a) b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 600 °C; c) d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 800 °C; e) f) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1000 °C.....	46
<b>Figura 18:</b> Band Gap de energia para as Ferritas de Cobalto.....	48
<b>Figura 19:</b> Histereses Magnéticas dos materiais de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	49
<b>Figura 20:</b> Curvas de VC realizadas no eletrólito de KOH 1M, em diferentes velocidades de varredura para os materiais de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ a) material em 600 °C b) material em 800 °C c) material em 1000 °C d) Voltametrias a 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ comparadas .....	51
<b>Figura 21:</b> Curvas CDG realizadas no eletrólito de KOH 1M, em diferentes densidades de correntes para os materiais de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ a) material em 600 °C b) material em 800 °C c) material em 1000 °C d) CDG em 1 A. $\text{g}^{-1}$ comparadas .....	53
<b>Figura 22:</b> Gráfico de Nyquist dos pós $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	55
<b>Figura 23:</b> Desempenho cíclico das ferritas de cobalto a diferentes temperaturas. Teste realizado por voltametria cíclica a $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em eletrólito de KOH .....	56

**Figura 24:** Degradação de corante azul de metileno com materiais calcinado em a) 600 °C; b) 800 °C; c) 1000 °C; d) Comparação da eficiência de degradação para os materiais no comprimento de absorção máximo do corante azul de metileno.....58

## **Lista de Tabelas**

<b>Tabela 1:</b> Distribuição de fontes primárias de energia no Brasil e no Mundo. ....	18
<b>Tabela 2:</b> Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados .....	25

## Lista de Abreviaturas

VC	Voltametria Cíclica
CDG	Carga Descarga Galvanostática
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
DRS	Refletância Difusa
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
AM	Azul de Metileno
POA's	Processos Oxidativos Avançados
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante

## Sumário

Introdução .....	15
Objetivos .....	17
Geral.....	17
Específicos .....	17
Capítulo 1.....	18
1. Revisão Bibliográfica .....	18
1.1. Panorama energético no Brasil e no mundo.....	18
1.2. Mecanismos de Armazenamento de Energia .....	19
1.2.1. Baterias .....	20
1.2.2. Capacitores Eletroquímicos .....	21
a) Capacitância de dupla camada elétrica. ....	22
b) Pseudocapacitores.....	23
c) Híbridos.....	23
1.3. Panorama Ambiental .....	24
1.4. Processos Oxidativos Avançados (POA's) .....	24
1.4.1. Fotocatálise Heterogênea.....	25
1.5. Produção de Novos Materiais .....	27
1.5.1. Sínteses de materiais.....	27
1.5.2. Método Sol-Gel Proteico .....	27
1.6. Óxidos .....	28
1.6.1. Aplicação dos Óxidos.....	28
1.6.2. Ferritas.....	29
1.6.3. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ como material bifuncional .....	30
Capítulo 2.....	33
2. Materiais e Métodos .....	33
2.1. Síntese .....	33
2.2. Preparação do eletrodo eletroquímico.....	34
2.3. Preparação do eletrodo fotocatalítico.....	34
2.4. Técnicas de Caracterização.....	35
Capítulo 3.....	42
3. Resultados e Discussões: Caracterizações. ....	42
3.1. Difração de Raios X .....	42
3.2. Raman .....	43
3.3. FTIR.....	45
3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	45

3.5. UV-VIS/DRS .....	47
3.6. Histereses Magnéticas .....	48
Capítulo 4.....	50
4. Resultados e Discussões: Aplicações Eletroquímicas e de Fotocatálise Heterogênea .....	51
4.1. Voltametria Cíclica.....	51
4.2. Carga e Descarga Galvanostática.....	53
4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	54
4.4. Estabilidade .....	55
4.5. Fotocatálise Heterogênea.....	56
Conclusão.....	59
Perspectivas Futuras.....	61
Cronograma.....	62
Referências Bibliográficas .....	63

## Introdução

Existem recursos energéticos renováveis e não renováveis que suprem a demanda global existente, mas é necessária a preocupação quanto ao limite desses recursos, especialmente os não renováveis [1]. Devido à globalização, a disponibilidade dessas fontes vem diminuindo, seu uso indevido vem causando catástrofes ambientais e deve-se levar em consideração que grande maioria das fontes renováveis tem característica sazonal. Com essa motivação voltamos as pesquisas para duas vertentes de aplicação: Dispositivos de Armazenamento de Energia e Catalisadores para Processos Oxidativos Avançados.

Os dispositivos de armazenamento de energia são materiais que, devido suas propriedades físicas e químicas, são capazes de armazenar energia para que sejam aplicados posteriormente [2]. Existem várias aplicações destes em nosso cotidiano, que suprem a demanda global anteriormente citada, como por exemplo a indústria automobilística se inserindo no ramo dos carros elétricos, a indústria de eletrônicos tecnológicos criando tablets, celulares e relógios com baterias cada vez mais duradoras.

Tratando das questões de catástrofe ambientais podemos salientar as inúmeras catástrofes ambientais causadas pelo mau uso desses recursos, por isso a ciência aprimora processos químicos e biológicos para tratar diversos tipos de poluentes e salvar a existência das biotas. Diante desse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são alternativas empregadas, pois funcionam por meio da geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) altamente reativos que atuam como oxidante primário degradando uma variedade de poluentes orgânicos [3].

Os processos oxidativos avançados introduzem modificações químicas em variadas soluções, podendo inclusive levar a sua completa mineralização. É um processo de sistemas variados podendo ocorrer com e sem irradiação, de forma homogênea, como reações fotofenton e de forma heterogênea como a fotocatalise heterogênea que faz uso de um catalisador, muitas vezes reutilizável, para mineralização de vários compostos [4].

Existem diversas rotas de sínteses que podem ser aplicadas para preparar materiais com as características necessárias no ramo de energia, aqui podemos citar sínteses inorgânicas como a Hidrotermal, Pechini, Combustão e também sínteses orgânicas que consistem no isolamento de substâncias eletroativas [5]. Uma vez que buscamos somar no cenário daquilo que é conhecido como química verde é necessário também visar meios menos agressivos de produzir material.

O método de síntese sol-gel proteico apresenta valor de custo relativamente mais baixo do que os citados anteriormente e eficiência equiparável quanto a rendimentos e qualidade do material formado. O sol-gel é um processo químico utilizado para síntese de uma suspensão

coloidal de partículas sólidas em um líquido e que sequencialmente gera a formação de um material de fase mista composta por um sólido ocupado por um solvente em gel [6].

Muitos trabalhos realizam essa síntese com precursores metálicos, dissolvidos em solução aquosa básica ou ácida dependendo da finalidade desejada. O agente quelante dessa reação normalmente é suprido com um composto de estrutura proteica como o ágar-ágar, a água de coco e também a gelatina comercial.

Existem vários trabalhos que utilizam das sínteses existentes para o preparo de óxidos metálicos que se tornaram foco das pesquisas mais recentes sobre dispositivos de armazenamento e também como catalisadores. Podemos citar materiais como  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  [7-9]. Como esperado, a estabilidade química é encontrada facilmente em óxidos de metais preciosos que geralmente são caros no mercado, portanto, há necessidade de materiais mais baratos, menos tóxicos e mais estáveis. Os óxidos de metais de transição têm sido amplamente estudados como material de eletrodo de pseudocapacitores devido às suas várias propriedades que podem até somar características para uma dupla aplicação.

Nesta proposta, o estudo entre óxidos metálicos mistos, é capaz de fornecer estabilidade química e propriedades químicas úteis para aplicação. Várias ferritas de espinélio, incluindo  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , foram usadas como eletrodos para armazenamento de energia e fotocatalise [10-12]. Dependendo da forma de síntese, esses materiais podem ser adequados para diversas aplicações, como capacitores, materiais magnéticos, sensores de gás, catalisadores, fotocatalisadores e materiais absorventes, entre outros.

Diante do exposto é extremamente viável aplicar o método sol-gel, por meio de quatro etapas: hidrólise, policondensação, secagem e decomposição térmica. Para que seja possível gerar um óxido metálico misto, duplamente aplicável, com características controladas por meio do uso da temperatura de decomposição térmica.

As principais vantagens do processamento sol-gel para aplicações ópticas e eletrônicas são: (i) temperatura ambiente da preparação do sol e processamento do gel; (ii) homogeneidade do produto; (iii) baixa temperatura de sinterização; (iv) facilidade de fabricação de materiais multicomponentes e (v) bom controle sobre o tamanho e a forma das partículas de pó, bem como a distribuição de tamanhos.



## **Objetivos**

### **Geral**

Sintetizar partículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pela rota sol gel proteico para aplicação em eletrodos bifuncionais aplicados como dispositivos de armazenamento de energia e fotocatalisadores. Por fim realizar o estudo da influência de suas propriedades magnéticas, ópticas e físicas em seu desempenho.

### **Específicos**

- Sintetizar  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pela rota sol gel proteico.
- Caracterizar as ferritas sintetizadas fazendo os usos de técnicas de caracterização químicas, físicas e morfológicas, DRX, MEV, FTIR, VSM, UV-Vis/DRS, Raman.
- Realizar estudo com técnicas eletroquímicas como voltametria, carga e descarga galvanostática e espectroscopia de impedância para avaliar a aplicação do material como armazenador de energia.
- Estudar o efeito catalítico da ferrita de cobalto por meio da técnica de espectroscopia no ultravioleta-visível.
- Caracterizar as propriedades magnéticas dos nanomateriais e entender a influência das mesmas na eficiência do material.

## Capítulo 1

### 1. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será feita uma revisão da literatura das bases teóricas do comportamento eletroquímico e fotocatalítico das ferritas de cobalto do tipo espinélio, para que seja possível justificar o desempenho do material em aplicações distintas. Posteriormente serão descritas algumas propriedades químicas, físicas e estruturais da ferrita de cobalto, e por fim, uma breve colocação sobre como nanoestruturas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  são produzidas e suas principais aplicações.

#### 1.1. Panorama energético no Brasil e no mundo.

A primeira aplicação deste trabalho é motivada por dados do Balanço Energético Nacional que enfatizam um grande problema: a dependência de combustíveis fósseis no mundo levou à emissão de mais de 1100 GtCO<sub>2</sub> na atmosfera desde o século XIX.

A Tabela 1 apresenta dados referentes à distribuição das fontes primárias de energia no Brasil e no mundo, distribuídas entre as classes renováveis e não renováveis, e suas dadas categorias. A participação das fontes de energia que consistem de combustíveis fósseis se sobressaem, especialmente quando se trata do consumo mundial dessas fontes, apresentando uma porcentagem superior a 80% do total [13].

**Tabela 1:** Distribuição de fontes primárias de energia no Brasil e no Mundo.

<b>Energia Primária</b>				<b>Brasil</b>	<b>Mundo</b>
Total, bilhões de tep*				0,0249	122,3
Participação das fontes energéticas	Não Renováveis	Fósseis	Petróleo	39,1%	33,1%
			Gás natural	8,7%	21,1%
			Carvão	5,6%	27,0%
		Nuclear		1,5%	5,8%
	Subtotal			53,4%	87,0%
	Renováveis	Convencional	Hidrelétrica	13,0%	2,2%
			Combustíveis Renováveis	32,1%	10,0%
		Modernas	Geotérmica, solar, eólica, térmica, voltaica	0,1%	0,7%
			Subtotal		

\*tep: tonelada equivalente de petróleo

Fonte: Modificado de

Diante desse quadro surge a necessidade da inserção de novas tecnologias para o armazenamento de energia e processos que reduzam os danos já causados pelo desgaste sem

planejamento dos recursos naturais. Como solução, surgem os estudos em duas áreas distintas: i. Dispositivos de armazenamento de energia; ii. Processos oxidativos avançados (POA's), observados como aplicação em trabalhos como o uso de ferrita de cobalto para degradação de estrogênio, realizado por Xiu et al. e uso de ferrita de cobalto como eletrodo bifuncional em catálise e dispositivos de armazenamento de energia, proposto por Wang et al.

O primeiro traz a possibilidade de substituição dos combustíveis fósseis de forma mais amigável ao meio ambiente e muitas vezes com melhor custo-benefício. Uma das soluções reconhecidas é o uso de dispositivos de armazenamento de energia eletroquímica capazes de gerar, converter e armazenar carga de forma rápida e eficiente e, portanto, ajudar a converter materiais diversos em energia limpa.

O segundo, processos oxidativos avançados, por sua vez, se tornam capazes de reestruturar fontes de água para o bem-estar da natureza e do ser humano. Nos últimos anos, os POA's têm sido considerados como uma excelente alternativa para o tratamento de diversas substâncias com características degradadoras.

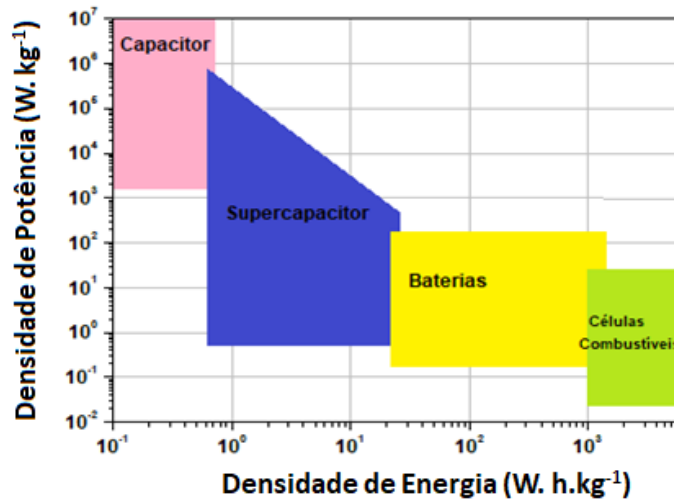
Na produção das novas tecnologias para a conversão, armazenamento de energia e degradação de poluentes, os nanomateriais oferecem muitas vantagens. Nestes, os processos envolvem interações físicas e/ou químicas na superfície ou interface, de modo que suas propriedades desempenham um papel muito importante, como já relatado em trabalhos de Wijayantha et al., Lukatskaya et al., Miller et al. e vários outros [14-16]

## **1.2. Mecanismos de Armazenamento de Energia**

Os sistemas de armazenamento são classificados em mecânico, químico, elétrico e eletroquímico. O mecânico atualmente é o método dominante de armazenamento, no entanto, os capacitores eletroquímicos e baterias tem demonstrado grande potencial no uso em eletrônicos portáteis, roupas e no setor de transporte, devido sua alta eficiência de ida e volta, longa vida útil, e potencial a ser implementado com várias químicas baseadas em materiais baratos, sustentáveis e recicláveis e baixo custo [17].

A energia elétrica é armazenada de duas formas: por processos não faradaicos e por processos faradaicos, os dispositivos não faradaicos armazenam energia direta de forma eletrostática. Os capacitores elétricos, geralmente, são adequados para gerenciamento de energia, mas tem baixa densidade e um tempo de descarga limitado. Como alternativa surgem os sistemas faradaicos, que armazenam energia por meio de reações redox superficial, processo que inclui pseudocapacitores e várias baterias [18]. O gráfico de Ragone na Figura 1 compara a relação de potência e energia de vários sistemas, é um gráfico usado para comparar a

densidade de energia de vários dispositivos de armazenamento de energia. Nesse gráfico, os valores de energia específica ( $\text{W h kg}^{-1}$ ) são plotados versus potência específica ( $\text{W kg}^{-1}$ ). Ambos os eixos são logarítmicos, o que permite comparar o desempenho de dispositivos muito diferentes.



**Figura 1:** Gráfico de Ragone.  
**Fonte:** Modificado de [2]

### 1.2.1. Baterias

As baterias mais conhecidas e aplicadas são as de chumbo/ácido, baterias de lítio e baterias de níquel/hidreto metálico, geralmente em dispositivos móveis ou estações. Elas convertem energia química em energia elétrica através de reações eletroquímicas. O desempenho, eficiência e tempo de vida são afetados pelo tempo de armazenamento da bateria, condições de carga/descarga e temperatura e de operação [19].

Nos eletrodos que apresentam características de bateria, as curvas de voltametria cíclica apresentam picos de oxidação e redução intensos e claramente separados, as curvas de carga / descarga de corrente apresentam platôs e devem ser categorizados como um material faradaico ou do tipo bateria. Diferentemente do caso de armazenamento de carga capacitiva, o armazenamento de carga por eletrodos do tipo bateria segue uma relação não-linear com o potencial aplicado, isso faz com que para esse tipo de material os dados sejam relatados em forma de capacidade [19].

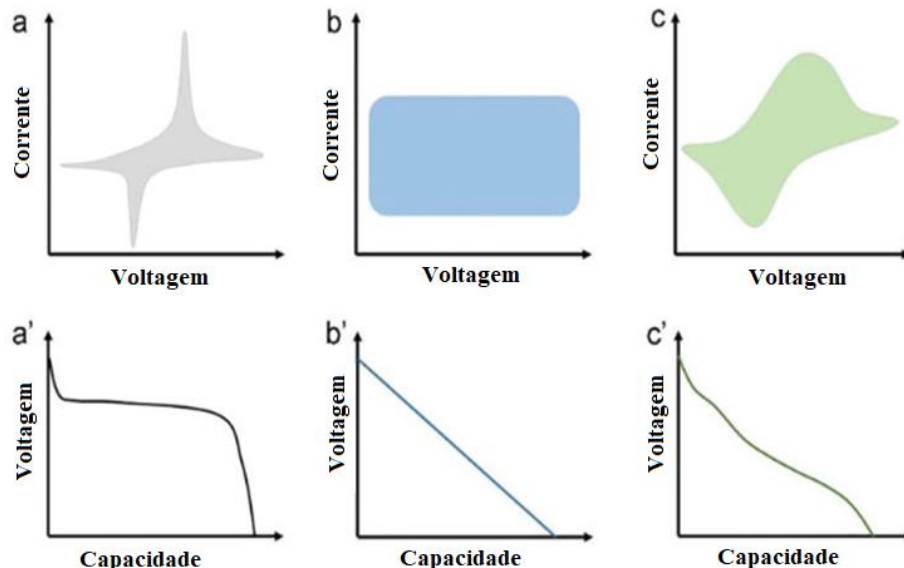
Estudos reportam que a capacitância pode ser usada apenas quando houver uma relação linear entre carga e tensão, e o valor da capacitância deve ser um valor constante único na janela de potencial escolhida, e qualquer desvio desse comportamento exige que a integração ( $Q = \int i \times t$ ) seja usada para calcular a carga que está sendo armazenada ou entregue no eletrodo.

### 1.2.2. Capacitores Eletroquímicos

Capacitores eletroquímicos armazenam grande quantidade de carga, com uma resistência baixa. Os supercapacitores são geralmente referidos como capacitores eletroquímicos de dupla camada, que se nomeia pela presença de dupla camada elétrica.

No entanto, essa não é a única maneira que os capacitores armazenam carga, e, portanto, são classificados em dois tipos, sendo estes denominados de acordo com o mecanismo de armazenamento de carga.

Um dos principais desafios no armazenamento de energia é a identificação de materiais de eletrodos que atendam aos requisitos de altas densidades de energia/potência e alta ciclagem. Estratégias como diminuir o tamanho das partículas, controlar a morfologia e produzir materiais híbridos. Esses novos materiais de eletrodos reduzem a lacuna no comportamento eletroquímico entre os capacitores eletroquímicos e baterias, principalmente devido à tendência popular de combinar a alta densidade de energia das baterias com a alta densidade de energia dos pseudocapacitores, exemplificado na Figura 2. Estudos mostram que o mesmo material do eletrodo pode exibir um comportamento semelhante à bateria (a), pseudocapacitivo (b), ou um intermediário entre os dois (c), dependendo de sua estrutura, morfologia e tamanho de partícula [19].



**Figura 2:** Comportamentos eletroquímicos de diferentes processos de armazenamento de energia.  
**Fonte:** Modificado de [21]

Comparações detalhadas de dispositivos armazenamento por meio de medições e análises apropriadas seriam úteis para evitar confusões e alegações inapropriadas. no campo do armazenamento de energia eletroquímica. Além disso, essa investigação promoveria um melhor

entendimento fundamental e forneceria orientações básicas para a seleção de materiais e o design do eletrodo para dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho.

Nesta revisão, introduzimos primeiro os princípios fundamentais de eletroquímica e os métodos básicos de análise usados para identificar recursos capacitivos. Com base nessas propriedades gerais, será possível perceber como capacitores de dupla camada, pseudocapacitores e híbridos são distinguidos e classificados. Espera-se que esta revisão contribua para uma melhor compreensão da síntese e aplicação do material escolhido nesse presente neste trabalho.

a) Capacitância de dupla camada elétrica.

O armazenamento dos dispositivos de dupla camada acontece por meio da adsorção de carga na superfície do eletrodo sem reação faradaica. No processo de carga e descarga o arranjo das cargas na região da dupla camada ocasiona uma corrente de deslocamento. Como esses materiais tem rápida resposta à essa mudança de potencial eles podem fornecer energia rápida, no entanto quantidade de energia armazenada é limitada e muito menor que a de pseudocapacitores e baterias [20].

$$C_{dl} = \frac{Q}{v} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (1)$$

Onde  $C_{dl}$  é a capacitância de um dispositivo de dupla camada de um único eletrodo,  $Q$  é a carga total transferida no potencial  $V$ ,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica do eletrólito,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo,  $d$  é a distância de separação de carga e  $A$  é a área de superfície do eletrodo.

Quando  $C_{dl}$  é constante para dispositivos de dupla camada, a equação que descreve a corrente  $I$  pode ser derivada da Equação (1)

$$I = \frac{dQ}{dt} = C_{dl} \frac{dv}{dt} \quad (2)$$

onde  $t$  é o tempo de carregamento.

Se a tensão aplicada  $V$  variar com o tempo  $t$  de maneira linear, ou seja,  $V = V_0 + vt$  (onde  $V_0$  é a tensão inicial e  $v$  é a taxa de varredura ( $V s^{-1}$  ou  $mV s^{-1}$ ), a relação pode ser descrita como

$$I = c_{dl}v \quad (3)$$

A corrente responde linearmente com a taxa de varredura, conforme mostrado na Equação (3).

Materiais com base em carbono e grafeno são considerados dispositivos de armazenamento de dupla camada, em que a área superficial do eletrodo tem poros e uma boa distribuição de tamanho. Até as recentes pesquisas grandes esforços foram feitos para melhorar a densidade energética destes, no entanto, ainda não conseguem atender à exigência para dispositivos de alta densidade de energia devido a desvantagens intrínsecas, limitando sua aplicação em larga escala.

#### b) Pseudocapacitores

Nos pseudocapacitores, cuja característica principal são suas reações redox, a passagem de carga ocorre por meio de reações faradaicas reversíveis. A nomenclatura pseudo é usada por que a capacitância não é eletrostática, esse tipo de dispositivo apresenta comportamento aproximado ao das baterias [21].

Materiais ativos para pseudocapacitores são os polímeros condutores e óxidos cerâmicos, como as ferritas, objeto de estudo desta pesquisa, pois em geral exibem uma capacitância específica maior que os materiais de capacitores de dupla camada [22].

A pseudocapacitância é uma propriedade intrínseca do material e está relacionado aos tamanhos das partículas e pode ser melhorada pelo desenvolvimento de sínteses em que se obtenham materiais de alta área superficial, essa relação entre a característica físico química dos materiais e a pseudocapacitância tem sido largamente estudada, como em trabalhos de Ramakrishnan et al. [23] que realizou síntese de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por eletrofoliação e obteve capacitâncias em torno de  $420 \text{ F.g}^{-1}$  e também em trabalhos de Yugi et al. [24] que por meio de co-precipitação obteve pseudocapacitores baseados em ferritas de cobalto com capacitâncias em torno de  $325 \text{ F.g}^{-1}$ .

Ainda referente ao armazenamento de energia, os princípios de reações ocorrem através de processos redox, que é possível observar-se operações de voltagem, alta reversibilidade eletroquímica e variação de capacitância com a voltagem. Por outro lado, é observada uma capacitância maior em dispositivos redox em comparação ao capacitor de dupla camada.

#### c) Híbridos

Os materiais comumente usados como dupla camada, pseudocapacitores e bateria podem ser modulados ou unidos para formar os capacitores híbridos. Porém isso ocasiona redução de sua vida útil e há a necessidade de adaptação de acordo com a necessidade e com a nanoestruturação do eletrodo, sendo possível usar sinergicamente diferentes materiais de eletrodo com o intuito de melhorar o seu desempenho capacitivo [25].

Os supercapacitores híbridos podem ser ainda classificados como simétricos composto, assimétrico e do tipo bateria. Este tipo de dispositivo faz uso de vários tipos de materiais de eletrodo, o dispositivo ou material diferente em um eletrodo. O do tipo simétrico composto tem dois eletrodos semelhantes no dispositivo, sendo estes compostos de diferentes materiais.

O capacitor eletroquímico híbrido do tipo assimétrico usa diferentes combinações de eletrodos com o objetivo de ampliar a janela de potencial do próprio dispositivo. Enquanto o capacitor eletroquímico do tipo bateria contém íons de lítio na parte anódica que podem ser inseridos ou retirados, enquanto no material catódico é composto por carbono ou grafite.

### **1.3. Panorama Ambiental**

A segunda aplicação deste trabalho, é como fotocatalisador em processos oxidativos avançados, neste caso, a fotocatalise heterogênea. É importante explorar toda potencial aplicação que seja possível observar nos atuais materiais, com isso é preciso compreender como ferritas de cobalto nanoestruturadas podem contribuir com a segunda problemática apresentada: a recuperação de fontes limpas de recursos naturais como rios e igarapés [26].

O crescimento populacional tem, nas últimas décadas, elevado o número de novas substâncias químicas desenvolvidas, dentre elas os desastres ocasionados em mares, rios e oceanos. Estas substâncias são lançadas no mercado consumidor, doméstico ou industrial, sem restrições ou sem conhecimento de seus impactos ambientais de médio e longo prazo.

Outra consequência do crescimento populacional é a busca incessante por recursos básicos como água potável, o que faz essencial a reutilização e reciclagem de águas residuais.

Os métodos convencionais de tratamento de água, não são suficientes para a remoção de todos os tipos de resíduo, nesse contexto os processos oxidativos avançados, que tem como característica criar um ambiente altamente oxidante capaz de degradar esse tipo de molécula, apresentam-se como alternativas interessantes a serem acrescentadas aos tratamentos convencionais [27].

### **1.4. Processos Oxidativos Avançados (POA's)**

Os POA's baseiam-se na geração de radicais livres, geralmente o radical hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ), que é dotado de alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes no decorrer de certo tempo [28].

O radical hidroxil age rápido e pouco seletivamente com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, como por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas.



Como respostas dessas reações tem-se a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$

O radical hidroxil é geralmente formado através de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis), e catalizadores, como íons metálicos ou semicondutores [29].

Os POA's podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme aparentando na Tabela 2.

**Tabela 2:** Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com Irradiação	$\text{O}_2/\text{UV}$	Fotocatálise Heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ )
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
Sem Irradiação	$\text{O}_3/\text{HO}^-$	$\text{O}_3/\text{catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Reativo de Fenton	

Fonte: Modificado de

#### 1.4.1. Fotocatálise Heterogênea

O processo de fotocatalise que, por definição da palavra, deriva de *fotoquímica + catalise*, pertence a um dos subgrupos dos sistemas heterogêneos, pois consiste na reação catalítica por fotoativação de um semicondutor inorgânico.

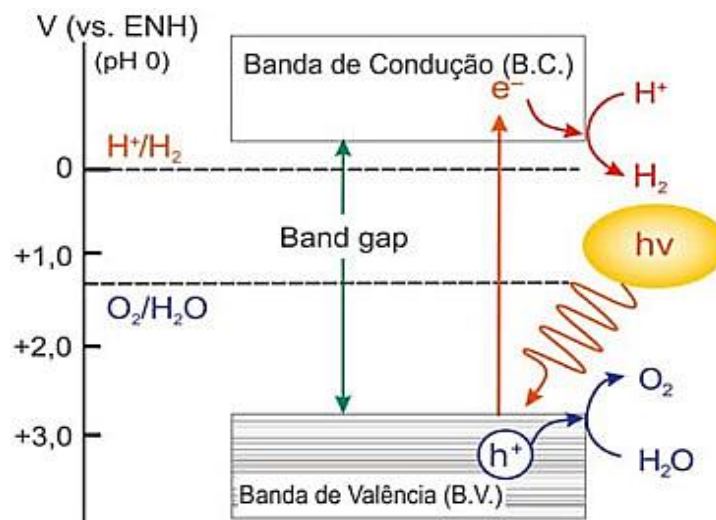
A fotocatalise tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis alternativos tendo em vista a crise do petróleo. Em 1972, um trabalho descreveu a oxidação da água em suspensão de  $\text{TiO}_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos, pois comparado com outros métodos convencionais de oxidação química, a fotocatalise é mais efetiva porque semicondutores são mais baratos e capazes de mineralizar diversos compostos refratários [30-31].

As características desejadas em um semicondutor para aplicação em fotocatalise são: alta estabilidade química, alta área específica, baixo custo, atóxicos e que a fonte de excitação para a criação do par elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ) seja luz.

As reações de fotocatalise são determinadas principalmente por três processos: (1) fotoativação e geração de portadores de carga (elétrons e buracos); (2) separação e transporte

dos portadores até a superfície; e (3) reações catalíticas heterogêneas na superfície do fotocatalisador. A viabilidade e eficiência do sistema podem ser determinadas pela soma e sinergia destes processos, descritos em termos termodinâmicos e cinéticos.

Desta forma, é bem estabelecido que o processo fotocatalítico tem início com a absorção de fótons de energia maior ou igual à energia de gap, band-gap ( $E_g$ ), de um material semiconductor com a promoção de um elétron ( $e^-$ ) para a banda de condução (BC) e a geração de um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência (BV), como descrito na figura 3. A absorção destes fótons cria na estrutura eletrônica do material pares elétron-buraco, que se dissociam em elétrons livres na banda de condução e buracos na banda de valência. Estes portadores de carga posteriormente podem se recombinar, com a dissipação da energia absorvida, ficar preso em estados de superfície metaestáveis, ou reagir com doadores/ aceitadores de elétrons adsorvidos na superfície do material [32].



**Figura 3:** Processo de promoção de elétrons na fotocatalise.  
**Fonte:** Modificado de [30]

A vantagem de utilizar nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na fotocatalise é que vários estudos comprovaram a sua eficiência utilizando luz solar como fotoativador pois o material absorve grande fração do espectro visível, é de fácil separação e reutilização quando levado em consideração sua característica magnética.

Para o desenvolvimento de sistemas de fotodegradação utilizando fotocatalisadores recicláveis com bom desempenho é necessário a elaboração de catalisadores magnéticos em formatos que apresentem alta área superficial e uma fase com boa atividade fotocatalítica. Com isso os estudos científicos que vem sendo realizados vêm sintetizando materiais nanoparticulados à base de nanoferritas. Neste sentido essa pesquisa visa aplicar um material

feito por uma rota de síntese simples e barata para obtenção de resultados promissores também na linha de fotocatalise heterogênea.

## **1.5. Produção de Novos Materiais**

### **1.5.1. Sínteses de materiais**

Existem diversos tipos de sínteses para geração de materiais aplicados em energia, dentre elas podemos citar a moagem de alta energia, co-precipitação, precipitação por microemulsão, métodos de redução química, métodos de sol-gel, o método de pechini, também conhecido como método de precursores poliméricos, entre muitos outros [33-34].

A partir de cada método, propriedades estruturais dos materiais sintetizados tais como forma do reticulo cristalino, agregação dos cristais e propriedades termogravimétricas, são dependentes das condições empregadas. Eles geram materiais como polímeros, óxidos, materiais carbonáceos entre outros.

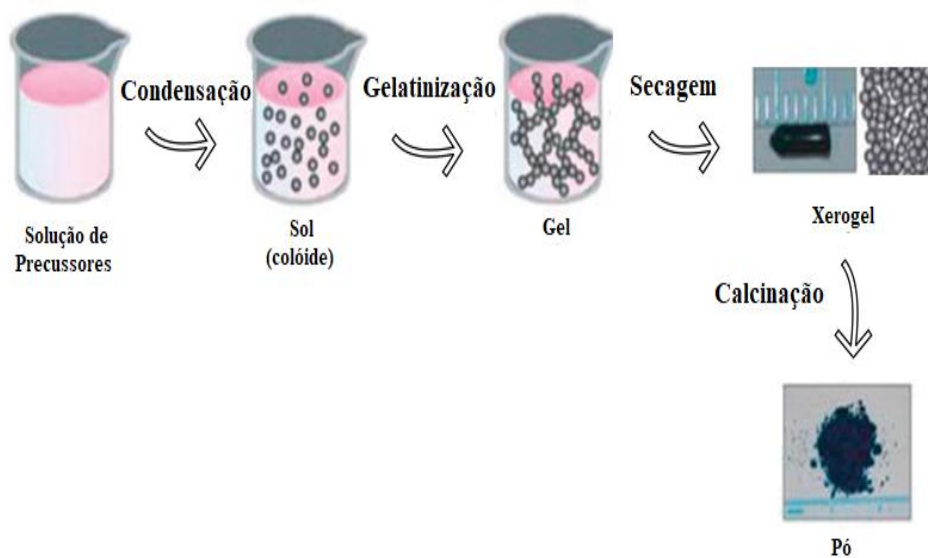
As pesquisas atuais buscam métodos de síntese que sejam mais baratos, ambientalmente amigáveis, de fácil reprodução e que possibilite controle das propriedades dos materiais.

Considerando essas informações neste trabalho, foi utilizada a variação da técnica sol-gel, o método sol-gel proteico, denominada assim pois utiliza-se como agente de polimerização fontes proteicas como por exemplo a gelatina [35].

### **1.5.2. Método Sol-Gel Proteico**

Em meados do século XIX, o método sol gel foi pela primeira vez em uma publicação de Ebelmen em 1846 que preparou um metal alcoóxido a partir de  $\text{SiCl}_4$  e álcool [37].

O processo Sol-Gel possui variantes como o método Sol-Gel Proteico, que consiste em método dividido em duas etapas: A fase sol correspondendo a uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e a fase gel que corresponde à imobilização da fase líquida nos interstícios de uma cadeia polimérica. Um sistema resumido o processo está apresentado na figura 4.



**Figura 4:** Processo de síntese Sol Gel Proteico.  
**Fonte:** Próprio autor

A variação deste método é denominada de Sol-Gel-Proteico, pois utiliza-se como agente de polimerização fontes proteicas como por exemplo a gelatina, o ágar-ágar e a água de coco. Quimicamente, o processo de síntese é usar um organometálico sob condições aquosas para formar um produto sólido, neste caso, um óxido metálico nanoparticulado. O processo se inicia com a hidrólise e a condensação dos precursores para formar a fase gel, seguida da extração do solvente e finalmente a secagem. Essa reação é catalisada pela adição de KOH que produzirá redes densas alterando a cinética da hidrólise [37].

A vantagem desse processo é a realização em baixas temperaturas, possibilitando formar uma ampla gama de materiais funcionais com aplicações em diferentes áreas. Nesta pesquisa usaremos para materiais de armazenamento de energia e catalisadores.

## 1.6. Óxidos

### 1.6.1. Aplicação dos Óxidos

Os óxidos metálicos têm sido empregados largamente há muitos anos. Seus componentes, estruturas, método de preparo e caracterização foram investigados e aplicados nas mais diversas vertentes da ciência.

A demanda por energia tornou-se uma urgência devido ao desenvolvimento econômico, nessa aplicação os óxidos metálicos, materiais carbonáceos e polímeros protagonizaram a aplicação científica na área. Algum tempo depois começam a aparecer publicamente inúmeros acidentes ambientais como derramamento de óleo, dejetos de minério, rejeitos de indústrias farmacêuticas e têxteis em meio aquático. As pesquisas se voltam para a “remediação

ambiental”, e mais uma vez, os óxidos metálicos são explorados devido suas propriedades químicas e ópticas nesse processo [38].

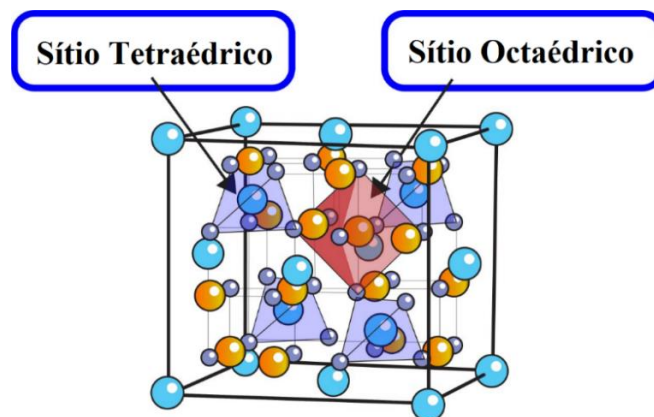
Muitos óxidos metálicos têm sido empregados como materiais de eletrodo para capacitores eletroquímicos, catalisadores, armazenadores de energia, difusores de fármacos na corrente sanguínea, entre outros. Óxidos como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , são muito utilizados nas mais diversas aplicações e com isso os estudos começam a selecionar os mais estáveis, mais econômicos, os multifuncionais. Nesse aspecto, alguns óxidos ternários envolvendo níquel, cobalto, ferro, manganês também estão sendo pesquisados como bons materiais de eletrodos [39].

Os óxidos metálicos tem uma gama de aplicação e podem ser preparados por uma variedade de métodos, se destacando por armazenar energia através de reações redox reversíveis de superfícies (faradaico) e por seu baixo gap de energia. Dentre os vários óxidos metálicos citados anteriormente, as ferritas parecem promissoras devido ao seu menor custo e entre outras excelentes propriedades

#### 1.6.2. Ferritas

A ferrita faz parte de uma classe de materiais que possuem a estrutura do tipo espinélio, que possui estrutura cúbica formada pelo empacotamento de ânions bivalentes de  $\text{O}_2$ , quando o cátion trivalente é o  $\text{Fe}^{3+}$  O material deve ser denominado ferrita.

As ferritas apresentam fórmula química  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  onde, Me é um metal de transição, geralmente do mesmo grupo do ferro, tais como:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Seus íons metálicos ocupam dois sítios formados pelos íons de oxigênio, um com uma coordenação tetraédrica e outro com a coordenação octaédrica, como representada na figura 6, essa formação pode ser observada por meio de espectros de infravermelho [40].



**Figura 5:** Esquema da estrutura cristalina espinélio de uma ferrita.  
**Fonte:** Próprio Autor.

No espinélio íons de diferentes estados de oxidação estão presentes em ambos os sítios. Além disso eles podem ser diferentemente arranjados nessa estrutura, classificados como espinélio normal e inverso. Estudos que afirmam que existe reordenação constante dos íons da estrutura [41].

As ferritas são constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, nos quais 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ou simplesmente hematita e os 30% restantes é constituído de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente [42].

As ferritas são um grupo de materiais muito bem estabelecido, contudo, melhoramentos e inovações continuam ocorrendo, novas aplicações, teorias e técnicas de preparação estão em constante desenvolvimento. Citam-se como exemplo destes melhoramentos as nanopartículas de ferritas magnéticas [43]. Estas nanopartículas sintetizadas quimicamente têm atraído considerável atenção devido suas aplicações em sistemas magnéticos de armazenamento de energia, catálise, pigmentos e sensores.

#### 1.6.3. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ como material bifuncional

A ferrita de cobalto é considerada um potencial candidato para ímãs permanentes, fluidos magnéticos, entregas magnéticas de medicamento, dispositivos de armazenamento de energia de alta densidade e fotocatalisadores. Isto se dá devido as suas propriedades magnéticas de alta coercividade.

Por conta de sua estrutura tipo espinélio invertido ou parcialmente invertido é possível atribuir a ferrita de cobalto propriedades como magneto-óptica, magneto-capacitância e com isso aumentar sua estabilidade química. Neste ponto nasce o interesse desta pesquisa em produzir um material bifuncional para aplicação de nanoferritas magnéticas para aplicação em pseudocapacitores e catalizadores heterogêneos.

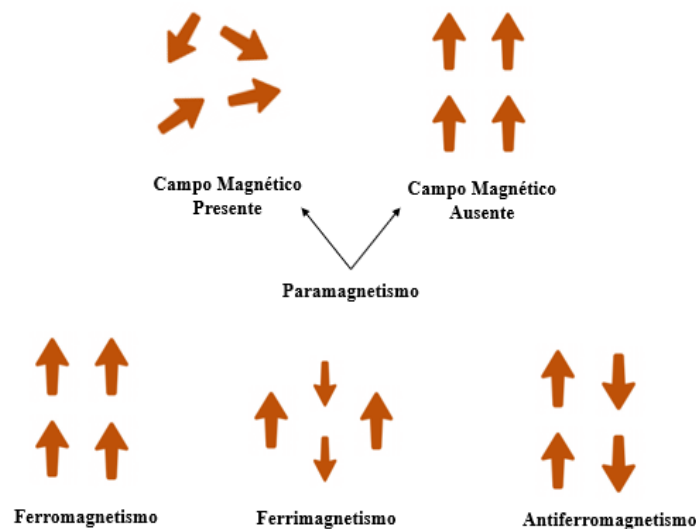
Fazendo uso das propriedades anteriormente mencionadas, tais como: boa estruturação cristalina, caráter magnético, fácil obtenção e ampla funcionalidade, este trabalho busca sintetizar nanoferritas magnéticas de cobalto e realizar um estudo de como o preparo desses nanomateriais influenciam nas suas respostas catalíticas e capacitivas.

#### 1.6.4. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e suas propriedades magnéticas

Muitos materiais conhecidos interagem com campos magnéticos. Os elétrons que circulam o núcleo atômico quando inseridos no alcance de um campo magnético são afetados pela força de Lorentz e criam um campo no sentido oposto ao campo inserido.

Materiais que não apresentam nenhuma interação magnética são chamados diamagnéticos. Alguns materiais apresentam magnetização natural, ou seja, seus spins já se encontram alinhados mesmo sem ação de um campo externo. Caso todos os spins no cristalito estejam apontando uma mesma direção, os momentos magnéticos excedentes se somam e um efeito macroscópico muito forte pode ser observado. Este é o fenômeno do ferromagnetismo e é uma das mais intensas formas de interação com o campo magnético [44].

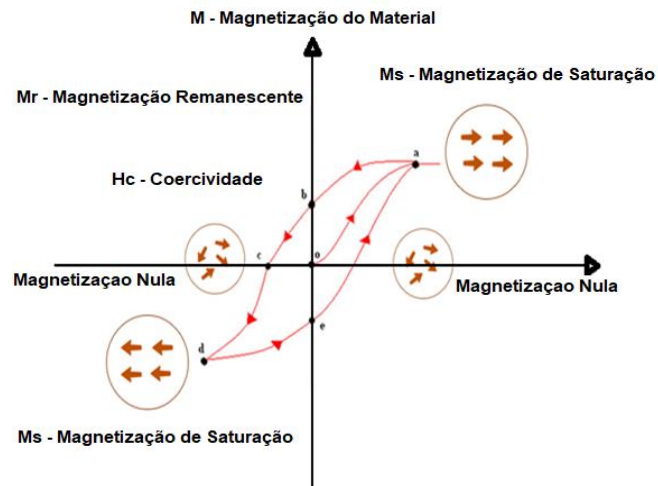
Poucos materiais apresentam o ferromagnetismo verdadeiro, dentre eles ferro, cobalto e algumas terras raras. Existem formas particulares de ferromagnetismo onde os spins excedentes estão alinhados periodicamente de forma antiparalela, que é o caso das ferritas no geral. Caso os momentos magnéticos sejam de mesma intensidade e se anulem macroscopicamente, observa-se o antiferromagnetismo [45]. Tal comportamento é raro na natureza e tende a aparecer somente a baixas temperaturas. Os alinhamentos dos momentos magnéticos dentro de um cristal estão expostos na figura 6.



**Figura 6:** Alinhamentos dos momentos magnéticos dentro de um cristal.  
**Fonte:** Próprio Autor.

Materiais que apresentam magnetização espontânea podem ser ainda classificados em outras duas categorias, baseando-se na dificuldade em se desmagnetizar estes materiais. Este fator, chamado de coercividade ( $H_c$ ), é dado pela intensidade do campo necessário para zerar o magnetismo do material após este ter sido levado à saturação ( $M_s$ ). Materiais de coercividade alta são ditos magneticamente duros e são aplicados, por exemplo, em gravação de dados. Por outro lado, materiais que facilmente perdem sua magnetização são ditos magnetos moles e são utilizados principalmente em aplicações que necessitam de inversão fácil de sentido de

magnetização [44]. Um exemplo de curvas de histerese típicas de materiais magnéticos está exposto na figura 7.



**Figura 7:** Histerese Magnética  
**Fonte:** Próprio Autor

No intuito de controlar as posições ocupadas pelos cátions dentro da estrutura da ferrita de cobalto e com isso, seu magnetismo, vários métodos de síntese já foram aplicados. Um deles se sobressai devido ao grande número de parâmetros que podem ser controlados para a obtenção de variados produtos: o método sol-gel, esse controle permite a modulação de algumas propriedades físicas e químicas do material sintetizado.



## Capítulo 2

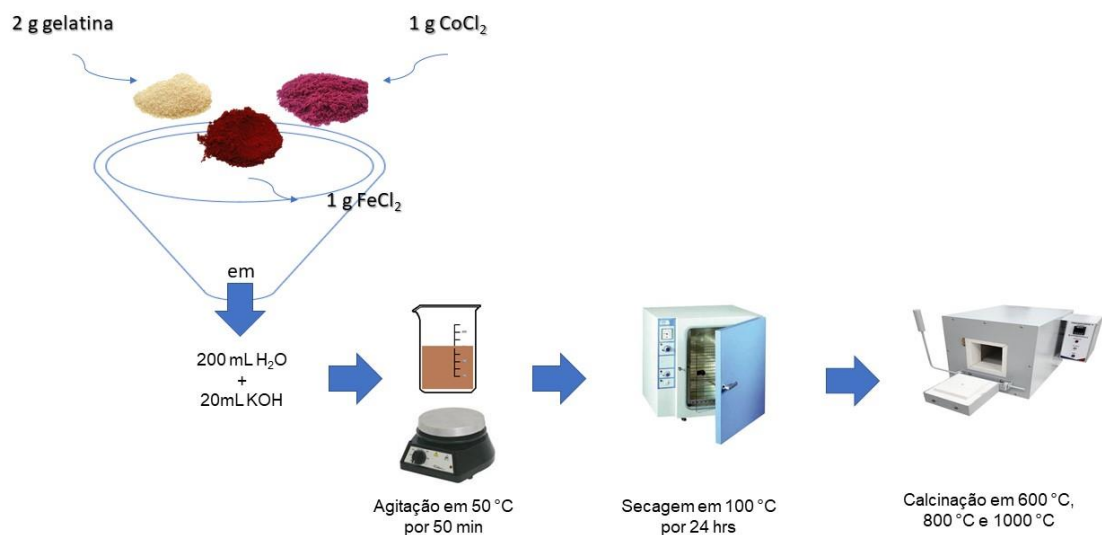
### 2. Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão explicados os procedimentos utilizados nesta pesquisa, desde a obtenção dos materiais até as aplicações realizadas.

#### 2.1. Síntese

Para o início da síntese são adicionados 2 g de gelatina comercial sem sabor, 1g de  $(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  e 1g de  $(\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , ambos da marca Sigma Aldrich, em 200 mL de água destilada, e 20mL de solução de KOH  $1\text{mol.L}^{-1}$  para possibilitar a hidrólise da solução.

Esta mistura foi homogeneizada em temperatura de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  em constante agitação, durante 50 min. O material foi seco em uma estufa à temperatura aproximada de  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas, para que fosse levado a etapa de calcinação em três temperaturas de estudo: 600, 800 e  $1000^\circ\text{C}$ . Essa variação de temperatura permitirá avaliar o desempenho destes materiais a partir do resultado de suas propriedades. O procedimento acontece conforme mostra a figura 8.



**Figura 8:** Procedimento experimental da síntese Sol-Gel proteico para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

**Fonte:** Próprio Autor

Quimicamente, o processo de síntese é um organometálico sob condições aquosas para formar um produto sólido, neste caso, um óxido metálico nanoparticulado. O processo se inicia com a hidrólise e a condensação dos precursores para formar a fase gel, seguida da extração do

solvente e finalmente a secagem. Essa reação é catalisada pela adição de KOH que produzirá redes densas alterando a cinética da hidrólise.

A vantagem desse processo é a rapidez e o controle das temperaturas, possibilitando formar uma ampla gama de materiais funcionais com aplicações em diferentes áreas. Nesta pesquisa usaremos para materiais de armazenamento de energia e catalisadores.

Após a calcinação são obtidos materiais em aspecto de pó, escuros e com caráter magnético facilmente observado como na figura 9.



**Figura 1:** Nanopós de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtidos pelo método Sol-Gel Proteico, suspensos por ação magnética.  
**Fonte:** Próprio Autor.

Considerando todos os pontos positivos advindos do processo de síntese, a aplicação bifuncional desses materiais em dispositivos de energia e catalisadores torna-se relevante na pesquisa científica.

## 2.2. Preparação do eletrodo eletroquímico.

Para o preparo dos eletrodos foi utilizado um substrato metálico de aço inox 304, nas medidas de 1,0 cm x 0,5 cm, previamente tratado por jateamento de sílica para remoção de impurezas. Os substratos são lavados com água fervente e sonicados com álcool etílico, em seguida são secos em estufa a 100 °C por 2hrs.

A tinta para o processo de pincelamento é preparada com a proporção 70:20:10, sendo, respectivamente, material ativo ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), material condutor (Carbono Vulcan) e aglutinante (Nafion) em meio alcoólico, com o auxílio do banho ultrassônico. Foram preparados, para cada temperatura de síntese, 12 eletrodos para realização das triplicatas.

## 2.3. Preparação do eletrodo fotocatalítico.

Para o preparo dos eletrodos foi utilizado um substrato de folha de carbono, nas medidas de 1,0 cm x 0,5 cm. Sobre este foi depositado 10mg de material ativo ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) com 3  $\mu\text{L}$  de Nafion em 1 mL de álcool isopropílico. A secagem do eletrodo foi realizada em temperatura ambiente.

Foram preparados 3 eletrodos para cada temperatura de síntese, para que fosse realizada a triplicata dos testes de degradação da solução de azul de metileno.

## 2.4. Técnicas de Caracterização

### 2.4.1. Difração de Raio-X (DRX)

Analisar os dados por difração de raio-x tem o objetivo de conhecer o tipo de estrutura cristalina dos materiais, estimar seu parâmetro de rede e comparar o tamanho do cristal a cada temperatura de síntese. Com estas informações podemos, consultando tabelas, estabelecer a composição química do cristal.

Nesta pesquisa os materiais obtidos foram caracterizados por difração de Raios-X usando o X-Ray Shimadzu, modelo XRD 7000, usando  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram registrados em  $2\theta$  na faixa de 25 a 70°, com tamanho de passo de 0,05 ° e tempo de varredura de 2 s por passo.

O tamanho dos cristalitos dos três materiais foi determinado usando a equação de Scherer,

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X emitidos pelo alvo,  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg e  $\beta$  é a largura total do pico com metade da intensidade máxima. Os dados de cristalografia foram inteiramente tratados por meio do programa Search Math.

Indicar a pureza das fases e o grau de cristalinidade do material será fundamental para compreensão das trocas iônicas e composição do nanomaterial formado, características que são fundamentais tanto para o desempenho eletroquímico quanto para o fotocatalítico do objeto de estudo.

### 2.4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que pode proporcionar informações químicas e estruturais de materiais orgânicos e inorgânicos permitindo assim a sua identificação.

Sua análise se baseia na luz, e de determinada frequência que espalhada ao incidir sobre o material a ser estudado. Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão, não

sendo necessário fazer uma preparação especial no material. Além do mais, não há alteração na superfície que se faz a análise.

Os espectros Raman deste trabalho foram registrados usando um sistema Raman (Horiba Scientific T64000) com laser de 514 nm como fonte de excitação, e os gráficos foram deconvoluidos em funções Lorentzianas, para um estudo mais detalhado dos dados obtidos.

#### **2.4.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica fundamental na determinação de estruturas moleculares. É baseada na propriedade de absorção de radiação eletromagnéticas que algumas moléculas possuem.

Os espectros de infravermelho da transformação de Fourier (FTIR) foram registrados na região  $3000\text{-}380\text{ cm}^{-1}$  usando o espectrofotômetro Perkin-Elmer espectro 100, usando o indicador ATR para determinar as estruturas vibracionais dos materiais preparados.

Com o espectro infravermelho será possível indicar a presença dos sítios tetraédricos e octaédricos do material, confirmando assim a presença do óxido desejado para as aplicações desta pesquisa.

#### **2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para obtenção de dados como organização morfológica do material usa-se técnicas de microscopias em que os sinais decorrentes da interação do feixe de elétrons com o material são detectados. Essas interações acontecem por meio de emissões de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raio-x característicos e fótons. Estas radiações quando detectadas fornecem informações características sobre a amostra, topografia da superfície, composição, cristalografia, etc

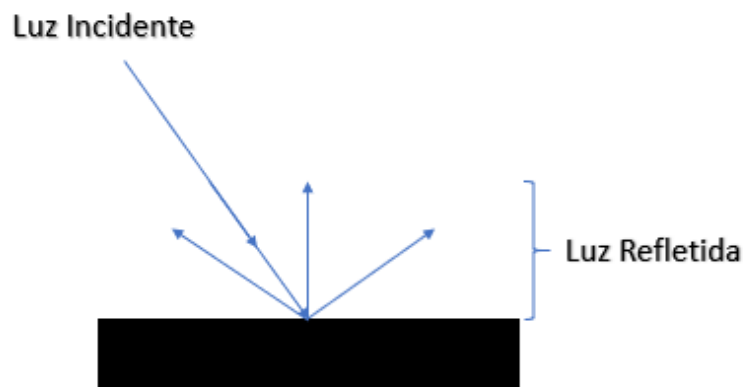
Neste trabalho, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura e preparadas colocando-as em suspensão no álcool isopropílico com o auxílio de um ultrassom, certa quantidade dessa suspensão foi gotejada com auxílio de um micropipetador, sobre a superfície plana de silício, usado como porta amostra.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada usando um microscópio modelo Vega3 Tescan. A preparação da amostra foi realizada depositando o pó calcinado em uma placa de silício, fixada a um stub de alumínio. A amostra foi previamente metalizada em um equipamento de pulverização de ouro modelo Bal-Tec SCD 050.

### 2.4.5. Espectroscopia UV-Vis com refletância difusa (UV-Vis/DRS)

Os catalisadores, em grande maioria, são sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas, possuindo geralmente, elevadas áreas superficiais. Situação está que gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. É este fenômeno que abre perspectivas de utilização da Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) para estudo e caracterização de sólidos, e, por conseguinte, na aplicação aos catalisadores.

Considerando que a luz não consegue penetrar amostras sólidas, uma vez que são refletidas na superfície, encontra-se a necessidade de fazer uso de um sistema em que a luz incidente se espalha em distintas direções ao colidir com a superfície da amostra, a reflexão difusa, como representado na figura 10.



**Figura 10:** Esquema de refletância difusa  
**Fonte:** Próprio Autor.

No DRS UV-Vis, a refletância da amostra é observada a partir da equação abaixo [46]:

$$r_{am} = \frac{i_{am}}{i_{bra}} \times r_{bra} \quad (5)$$

Onde  $r_{am}$  é a refletância da amostra;

$i_{am}$  e  $i_{bra}$  são as intensidades da amostra e da luz refletida pelo branco, respectivamente;

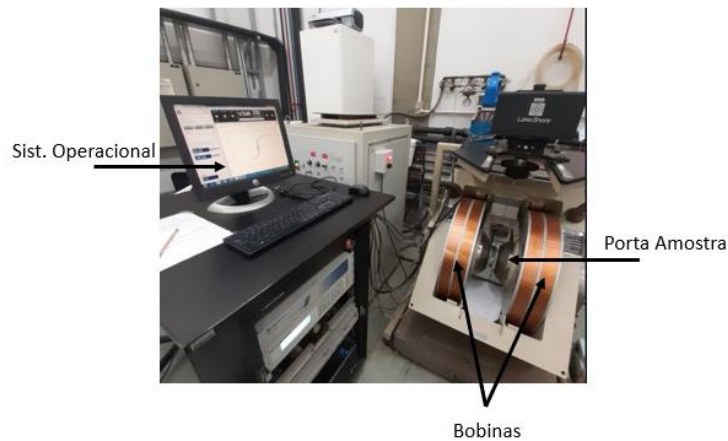
E  $r_{bra}$  é a refletância do branco.

Para a análise de espectroscopia UV e obtenção do band-gap dos materiais, os mesmos foram macerados juntamente com o sulfato de bário seco e pastilhado em um porta amostra específico para análises de UV-Vis por refletância. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2450 com porta amostra ISR 240-A, ambos da empresa Shimadzu.

### 2.4.6. Medidas Magnéticas

As propriedades magnéticas das nanopartículas sintetizadas foram medidas usando um VSM (Lakeshore) à temperatura ambiente e o ciclo de histerese foi desenhado com o campo magnético, alternado entre -20000 G a 20000 G

É um instrumento de medida de magnetização com grande sensibilidade. O princípio básico de funcionamento está em submeter uma amostra a um gradiente de campo alternado gerado por duas bobinas situadas próximas à amostra, o sistema é mostrado na figura 11.



**Figura 11:** Equipamento VSM do Instituto de Física da Unicamp.  
**Fonte:** Próprio Autor.

A presença do gradiente resulta numa força sobre a amostra que é transmitida a um cristal piezoelétrico através de uma haste-suporte. A deflexão junto ao piezoelétrico gera um sinal proporcional a força, que, por sua vez, é também proporcional à magnetização da amostra. O processo de magnetização da amostra é feito por um eletroímã independente do sistema de medida.

### 2.4.7. Obtenção dos resultados Eletroquímicos

Os voltamogramas cíclicos (VC) foram realizados em uma faixa de potencial entre -1,3 e -0,3 V em diferentes taxas de varredura, variando de 1 a 200  $\text{mV s}^{-1}$ , e os ciclos de carga e descarga galvanostática (CDG) foram registrados dentro de uma faixa de potencial de -0,9 a 0 V em variação de 1 a 5  $\text{A .g}^{-1}$ . A diferença entre janelas de VC e CDG existem para que os valores de capacidade na CGD sejam concentrados apenas na região de resposta efetiva do material. Os espectros de eletroquímica de impedância foram coletados na faixa de frequências de 0,1 a 10.000 Hz em 10mV. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato Autolab (PGSTAT 302 N).

### a) Voltametria Cíclica

É uma técnica eletroanalítica de grande relevância para análises eletroquímicas de eletrodos. Utilizando-se da técnica é possível investigar a cinética das reações de oxidação e redução e reversibilidade dos processos.

Para o procedimento de caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC) foi aplicada a configuração conforme a descrição acima. A capacitância por voltametria cíclica foi calculada pela equação abaixo:

$$C = \int \frac{Q}{\Delta E \cdot m} \quad (6)$$

Onde C, é a capacitância dada em mAh.g<sup>-1</sup>, Q, é a carga voltamétrica (C) e ΔE é a janela do potencial em (V).

### b) Carga e Descarga Galvanostática

A energia e a potência de cada eletrodo podem ser determinadas por medidas de carga e descarga galvanostática. Somente a curva de descarga é utilizada para obter os valores de energia e potência do eletrodo, pois durante a carga podem ocorrer processos eletroquímicos em paralelo que não necessariamente acarretará em acúmulo de energia no eletrodo.

Por meio da CDG podemos mensurar a capacidade dos materiais de eletrodo usando a equação abaixo:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot 3,6} \quad (7)$$

Onde Qs (mAh.g<sup>-1</sup>) é a capacidade específica, I (A) é a corrente aplicada, Δt (s) é o tempo de descarga, m (g) a massa do material depositado no eletrodo, e 3,6 é o fator de conversão de tempo (segundo para hora).

### c) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é usualmente aplicada na caracterização elétrica da região de interface entre o eletrodo e a solução de um sistema.

É possível observar por meio da EIE aspectos como a natureza da interface eletrodo/eletrólito, processo de transferência de carga, cinética e termodinâmica das reações que acontecem no eletrodo. Em se tratando do estudo do transporte eletrônicos em dispositivos de armazenamento de energia, corrosão e eletrossíntese a Impedância fornece informações completas sobre uma extensa variedade de sistemas.

Seus resultados podem ser obtidos em resistência, analisadas usando as interseções das curvas nas regiões de mais alta frequência com o eixo real (eixo- $Z'$ ). Os valores para resistência de transferência de carga devido aos processos redox na superfície do eletrodo podem ser estimados pelo diâmetro do semicírculo do espectro de impedância na região de alta frequência.

É possível avaliar, a partir da inclinação da linha reta do espectro na região de baixa frequência, a resistência difusiva, que representa a difusão dos íons nas estruturas do eletrodo. Se a inclinação for próxima de  $90^\circ$  com o eixo real, o processo capacitivo não é controlado pela difusão, e se for próximo de  $45^\circ$  (difusão semi-infinita de Warburg) o processo capacitivo é controlado por difusão.

O gráfico de Nyquist é a forma mais utilizada para representar os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo possível observar valores da parte imaginária da impedância ( $Z''$ ) em função dos valores da parte real ( $Z'$ ).

#### d) Estabilidade Eletroquímica

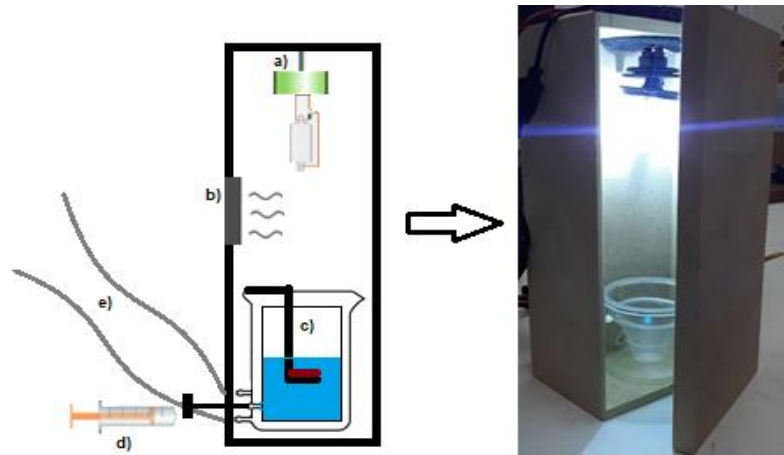
A verificação da estabilidade dos eletrodos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram feitos testes de ciclabilidade por voltametria cíclica, foram realizados 5000 ciclos da seguinte forma, a cada ciclo foram realizados 100 ciclos de voltametria cíclica no intervalo de potencial de -1,3 e -0,3 V, com uma velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Essa configuração foi repetida por 50 vezes até que se completasse 5000 de ciclos de voltametria cíclica, e dessa forma foi avaliado a perda de capacitância com a ciclagem. Com o respectivo teste se obtém a retenção da capacitância ( $C/C_0$ ) com o número de ciclos, indicando quão estável é o sistema, onde  $C_0$  é a capacitância do primeiro ciclo de varredura para cada eletrodo.

### 2.4.8. Obtenção dos resultados Fotocatalíticos

#### a) Sistema de Fotocatálise

Os experimentos de atividade fotocatalítica consistem no uso de um reator de bancada em uma caixa de exposição de luz ultravioleta, onde a solução problema (o corante azul de metileno) com certa carga de catalisador é exposto por períodos de tempo à luz, como representado na figura abaixo.





**Figura 12:**Reator de fluxo para fotocatalise heterogênea  
*Fonte: Próprio autor.*

Na figura 12 é possível observar o reator de fotocatalise construído no Laboratório de Eletroquímica e Energia da Universidade Federal do Amazonas que possui os seguintes componentes: a) Lâmpada UV; b) sistema de ventilação para expulsão de gases desnecessários e/ou resfriamento do reator; c) suporte para eletrodo catalisador; d) seringa coletora de alíquota; e) mangueiras de fluxo de água para resfriamento da célula fotocatalítica.

Para realização da simulação de degradação foram utilizados 40 mL de solução do corante azul de metileno  $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a proporção de solução e catalizador foi de 1:1 e para 60min de degradação foram retiradas 7 alíquotas de 0,5mL, em intervalos 10min.

#### b) Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Analisou-se a solução residual de corante no espectrofotômetro de UV ThermoScientific – Evolution 220, no comprimento de onda de 665 nm, correspondente à absorção do corante azul de metileno no visível. Foi possível calcular as concentrações das amostras de AM dos testes fotocatalíticos a partir da curva de calibração de soluções conhecidas de corante [31].

$$X \% = \left[ \frac{C_0 - C_f}{C_0} \right] \times 100\% \quad (8)$$

Calculou-se a taxa de degradação do corante (X%) em função do tempo e dada em porcentagem conforme a equação de X%, onde  $C_0$  representa a concentração inicial da solução de AM e  $C_f$  representa a concentração da solução de AM após determinado tempo de irradiação.

## Capítulo 3

### 3. Resultados e Discussões: Caracterizações.

Nesta seção será discutido todas as caracterizações físicas, estruturais, espectroscópicas, morfológicas e magnéticas que contribuem para a formação dos materiais desejados e que são base para a explicação do comportamento eletroquímico e fotocatalítico dos eletrodos preparados.

#### 3.1. Difração de Raios X

Na figura 13, são ilustrados os difratogramas de raios X de amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , tratadas a temperaturas de  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ . Nos difratogramas, é possível observar que, com o aumento da temperatura, o gráfico obtém picos cada vez mais estreitos e intensos que caracterizam maior cristalinidade no material. Com o auxílio do software Mercury, foi identificada a presença da fase cristalina da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  - JCPDS 22-1086). As constantes de rede calculadas são  $8.4443\text{\AA}$ ,  $8.4751\text{\AA}$  e  $8.4810\text{\AA}$  para  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ , respectivamente, que concordam com os dados padrão, obtendo assim um material nanoestruturado na forma de espinélio, típico de ferritas.

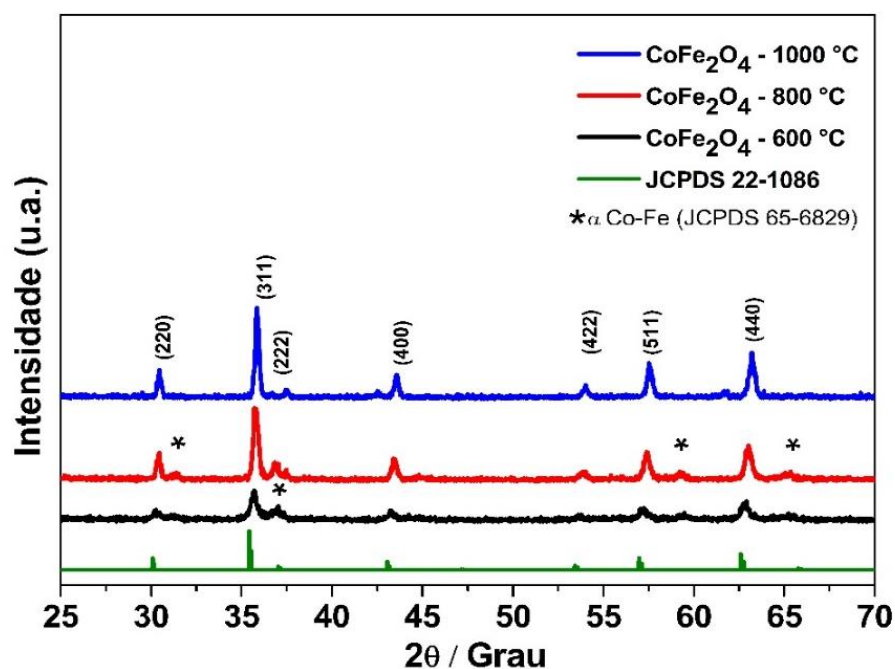


Figura 2: DRX dos materiais de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nas diferentes temperaturas de calcinação.

Fonte: Próprio autor.

Para todas as amostras, a fase cristalina de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi predominante. Em amostras calcinadas a 600 e 800 ° C, é possível observar a presença remanescente da fase  $\alpha\text{Co-Fe}$ , de acordo com o JCPDS 65-6829, que é comumente relatada em trabalhos como fase minoritária em sínteses de ferritas de cobalto. A presença dessa fase justifica a alteração do tamanho do cristalito e pode influenciar o desempenho eletroquímico dos materiais.

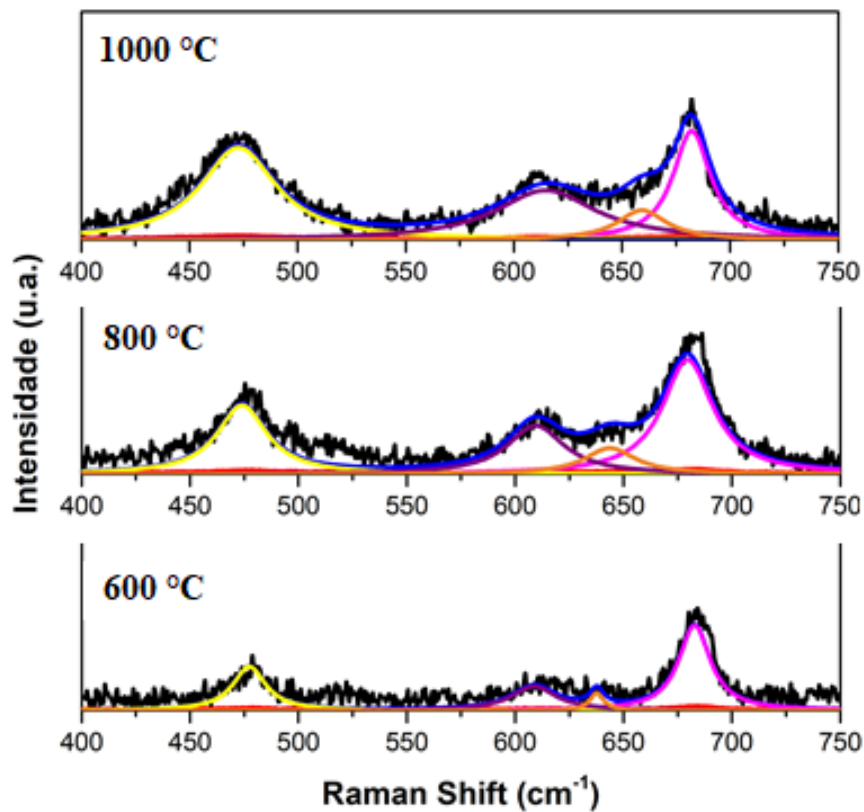
O tamanho dos cristalitos dos três materiais foi determinado usando a equação de Scherrer, o tamanho de cristalito do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoestruturado à 600 °, 800 ° e 1000 ° C foi encontrado a cerca de 31, 36 e 41 nm para o plano (3 1 1), referente ao pico mais intenso.

O aumento da temperatura de síntese reduz os resíduos de síntese, melhora a cristalinidade do material e a organização estrutural. O aumento da cristalinidade com o aumento de temperatura observado neste trabalho é comparável ao observado em pesquisas como Yuqiu Qu et al.[24], também relataram que a nitidez do pico proeminente aumenta à medida que o tamanho de grão dos nanomateriais aumenta.

Para todas as amostras, a fase cristalina de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foi predominante. Em amostras calcinadas a 600 e 800 ° C, é possível observar a presença remanescente da fase  $\alpha\text{Co-Fe}$ , de acordo com o JCPDS 65-6829, que é comumente relatada em trabalhos como fase minoritária em sínteses de ferritas de cobalto. A presença dessa fase justifica a alteração do tamanho do cristalito e pode influenciar o desempenho eletroquímico dos materiais.

### 3.2. Raman

Os espectros Raman das amostras tratadas em diferentes temperaturas são mostrados na figura 14, é possível observar que há um aumento contínuo na intensidade dos picos, assim como uma contínua variação da energia dos modos vibracionais. Para melhor análise desses comportamentos, todos os espectros foram ajustados com curvas Lorentzianas, as quais revelam a presença de três modos Ramans ativos  $682\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $620\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), atribuídas a vibração da ligação  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  no sítio tetraédrico e  $475\text{ cm}^{-1}$  ( $T_{2g}$ ) que corresponde à vibração da ligação  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$  no sítio octaédrico, dados próprios do grupo espacial ( $O_h^7$ ) típico da estrutura do tipo espinélio cubica, como já foi comprovada por DRX.



**Figura 14:** Espectros Raman deconvoluidos em funções Lorentzianas  
*Fonte: Próprio autor.*

Na figura podemos perceber a variação da frequência dos modos  $A_{1g}$  e  $T_{2g}$  em função da temperatura de calcinação. Esse aumento de energia neste modo vibracional pode ser relacionado ao crescimento do tamanho das nanopartículas, que por sua vez, aumentam a simetria de rede resultado na elevação da energia vibracional, assim como no estreitamento da largura a meia altura do pico referente ao modo  $A_{1g}$

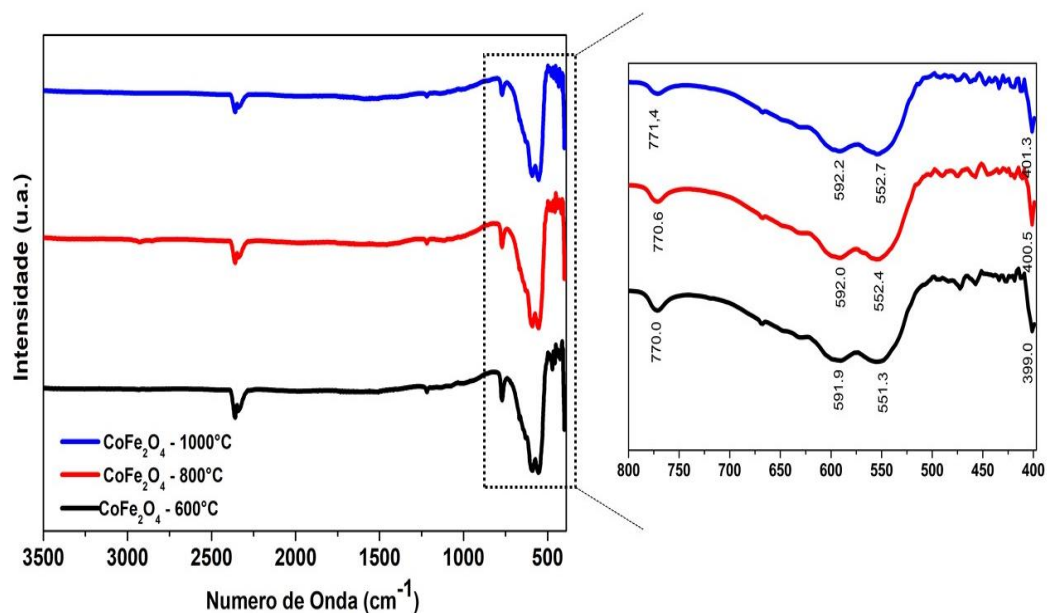
No entanto, defeitos relacionados a vagas de oxigênio através da distribuição de cátions nos locais octaédricos e tetraédricos podem ser avaliados calculando a razão da área relativa ( $A_v = T / O$ ) dos picos de Raman, onde T e O são as áreas de picos correspondentes a íons em locais octaédricos e tetraédricos, respectivamente. O valor calculado de  $A_v$  foi de 0,71 para a amostra de  $CoFe_2O_4$ , sugerindo a presença de  $Co^{2+}$  em locais tetraédricos na estrutura do espinélio.

Trabalhos anteriores [22,24] relataram que as vagas de oxigênio levam a um aumento no desempenho eletroquímico dos óxidos metálicos, incluindo materiais para armazenamento de energia. As vacâncias de oxigênio não apenas servem como locais ativos para reações redox, mas também proporcionam melhor adsorção de OH, melhorando a cinética das reações na superfície e aumentando a difusão dos portadores de carga. A espectroscopia Raman reafirma

que o pó de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com estrutura do tipo espinélio foi obtido de forma eficiente pelo método de síntese sol-gel proteico e é um material promissor para aplicações que necessitam de uma boa cinética e difusão de cargas.

### 3.3. FTIR

O espectro FTIR de nanomateriais  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na faixa de  $3500$  a  $380\text{ cm}^{-1}$  é mostrado na figura 15. O espectro suporta a formação de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  estruturado como espinélio, corroborando com os resultados apresentados nos difratogramas.



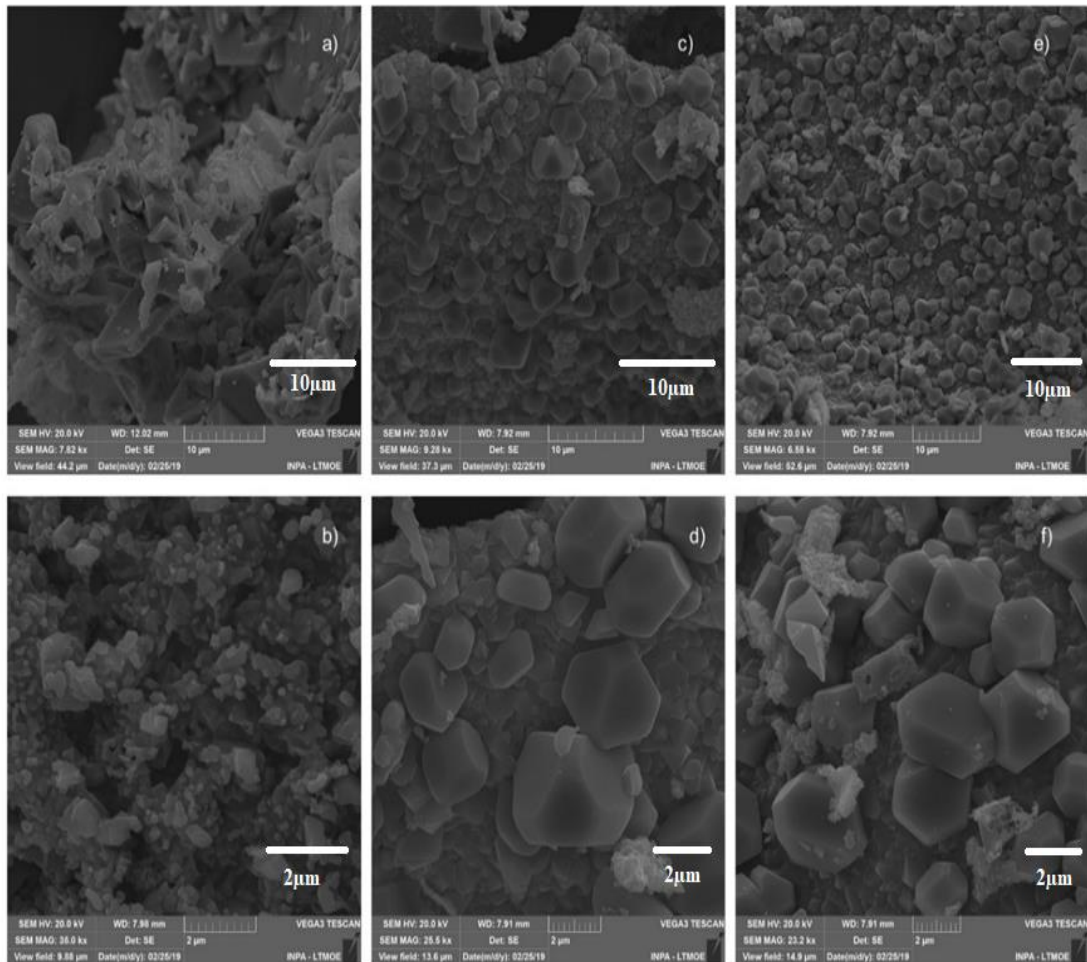
**Figura 15:** Gráfico de FTIR para os materiais de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
**Fonte:** Próprio autor.

A estrutura típica de ferrita de espinélio inverso consiste em duas bandas de absorção de infravermelho, uma a cerca de  $400\text{ cm}^{-1}$ , que atribui ao alongamento das vibrações dos grupos tetraédricos  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  e outra a cerca de  $600\text{ cm}^{-1}$ , representando o complexo do grupo octaédrico  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ . É possível também atribuir a redução de intensidade da banda próxima a  $2300\text{ cm}^{-1}$  é referente ao  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera da análise.

No presente estudo, as bandas acima mencionadas aparecem em torno de  $400$  e  $50\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, o que confirma a formação de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para todos os materiais calcinados. Resultados aproximados são relatados em trabalhos de autores como Ramakrishnan et al [22]. Os resultados da análise de FTIR são análogos aos resultados obtidos por DRX e Raman.

### 3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 16 mostra imagens MEV de nanomateriais sintetizados de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  calcinados pelo método sol gel proteico a três temperaturas diferentes, os materiais exibem uma estrutura que tende a uma maior organização formada por uma morfologia hexagonal, conforme relatado nos trabalhos de autores como Ramakrishnan et. Al [22], com processos de síntese mais caros e complexos do que os apresentados neste trabalho.



**Figura 16:** Micrografias a) b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  600 °C; c) d)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  800 °C; e) f)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  1000 °C.  
**Fonte:** Próprio autor.

Acredita-se que um material estruturalmente melhorado seja benéfico para a interação com o eletrólito, levando em consideração que reações eletroquímicas são aprimoradas a partir da interação do material como o meio. É possível observar nas microestruturas que os materiais se organizam melhor na superfície quando tratados em temperaturas mais altas. Isso é consistente com os estudos relatados anteriormente.

As micrografias mostram que o material calcinado a 600 °C possui uma estrutura sem forma e mais aglomerada, o aumento da temperatura nas amostras de 800 °C e 1000 °C já atribui aos materiais a forma hexagonal típica de ferritas e um maior tamanho de particulado devido sua interação magnética.

### 3.5.UV-VIS/DRS

Os espectros de reflectância difusa das nanopartículas de ferrita de cobalto são mostrados na Fig. 17. As energias de band-gap das amostras são calculadas usando a função Kubelka-Munk, usando os dados de reflectância do coeficiente de absorção. Uma extrapolação da curva linear obtida por plotagem  $(\alpha hv)^2$  versus  $hv$  é usada para calcular a energia do band-gap da amostra.

O valor do band-gap das amostras é estimado usando a equação de Tauc [49]:

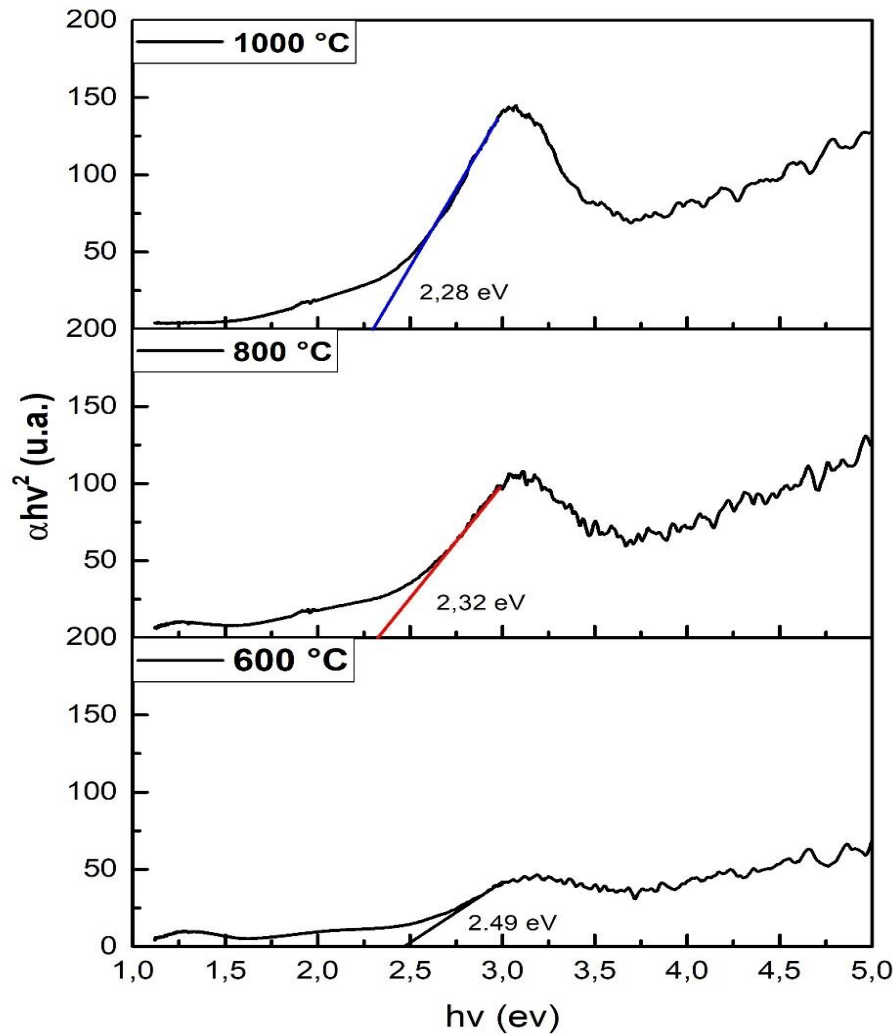
$$(\alpha hv)^2 = A (hv - E_g) \quad (9)$$

Onde  $E_g$  é a energia band-gap;  $hv$  a energia de fótons, a constante  $A$  é o coeficiente de absorção. O valor estimado do band-gap das amostras de ferrita de cobalto é de 2,49; 2,32 e 2,28 eV para os materiais de 600 °C, 800 °C e 1000 °C, respectivamente, esse valor é obtido por meio da extrapolação de uma reta na direção do pico máximo do material.

A extrapolação e todos os cálculos matemáticos para transformação do espectro UV-Vis/DRS em valores de energia, foram feitos por meio do programa Origin, de acordo como método citado anteriormente.

O valor de band-gap das amostras é afetado por diversos fatores, como método de preparação, temperatura de calcinação, tamanho de cristalito, parâmetro e impurezas presentes na amostra. Mohammadikish et al. [30] relatou que a energia do gap da amostra diminui com um aumento da temperatura de calcinação. Saleh et al. [31] notou que a energia de band-gap da amostra diminui com o aumento do parâmetro de rede.

Nesta pesquisa foi observado que o aumento do parâmetro da rede, a redução do tamanho cristalino e o aumento da temperatura de calcinação dos materiais de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fornece energia de gap menor ao material.



**Figura 17:** Band Gap de energia para as Ferritas de Cobalto.  
**Fonte:** Próprio autor.

### 3.6. Histereses Magnéticas

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante à temperatura ambiente ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ) em um intervalo de campo magnético aplicado de  $-20 \times 10^3$  kOe a  $20 \times 10^3$  kOe.

A fim de estudar o comportamento magnético foram realizadas medidas das histereses magnéticas para o conjunto de amostras de ferrita de cobalto em pó e em três temperaturas distintas de calcinação.

Através das medidas de magnetização, presentes na figura 18, observou-se que a ferrita de cobalto é ferrimagnética do tipo duro, devido ao elevado valor de magnetização de saturação, representadas na tabela 3. Para as amostras sintetizadas, ocorreu incremento na magnetização de saturação.



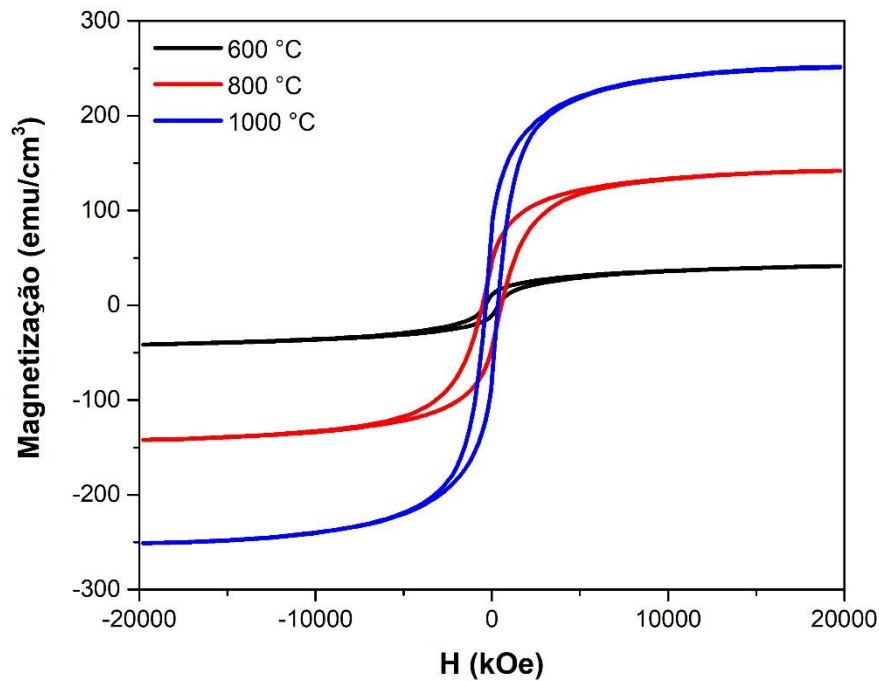
Verificou-se que os valores de magnetização de saturação para as cerâmicas de ferrita de cobalto aumentaram de acordo com o aumento da temperatura de calcinação. Estas diferenças podem ser atribuídas a não formação de uma ferrita de espinélio inverso completa, ou seja, uma ferrita de espinélio parcialmente invertido, o que leva no decréscimo no valor da magnetização de saturação.

**Tabela 3:** Valores de magnetização de saturação e tamanho de cristal das ferrita de cobalto sintetizadas

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$M_s$ ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ )	Tamanho de Cristalito (nm)
600 °C	51,9	31
800 °C	158,6	36
1000 °C	270,4	41

Fonte: Próprio autor.

Então é possível indicar que o aumento de temperatura formou materiais mais cristalinos, com rede bem definida e uma estrutura de ferrita de cobalto melhor definida. O aumento da temperatura resultou no aumento do tamanho do cristal e também na maior pureza da fase  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sendo assim é possível melhorar sua resposta magnética



**Figura 18:** Histereses Magnéticas dos materiais de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Fonte: Próprio autor.

Tomando todas as informações obtidas das caracterizações percebemos que o tratamento térmico possibilitou um material com maior pureza de fase e maior tamanho de cristal. Considerando isso é possível sugerir que o ordenamento dos momentos magnéticos do material de 1000°C é puramente ferrimagnético, indicando que a presença mais intensa da fase  $\alpha$ -CoFe causa desordem no ordenamento dos spins reduzindo assim a capacidade magnética dos materiais.

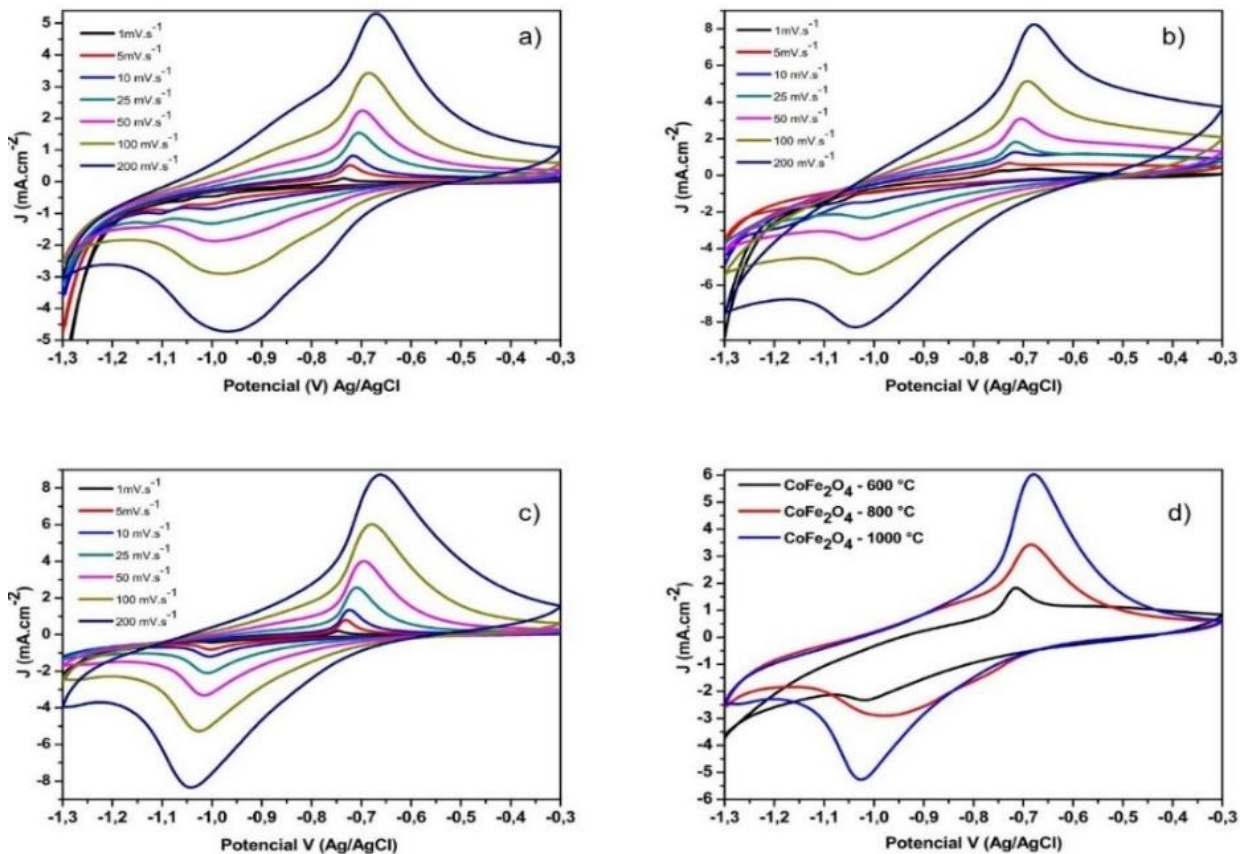
Materiais de fase única, possuem maior organização cristalina e apresentam resultados significativamente melhores em suas aplicações, até aqui podemos indicar que o tratamento térmico otimizou características como ordenamento dos spins, tamanho de cristal, menor valor de band gap, morfologia mais organizada e estrutura de espinélio inverso mais estável.

## 4. Resultados e Discussões: Aplicações Eletroquímicas e de Fotocatálise Heterogênea

### 4.1. Voltametria Cíclica

Foi utilizada a técnica de voltametria cíclica para o estudo dos materiais. Os perfis dos voltamogramas referentes às três condições de preparo podem ser observados na figura 20 a-c.

Os perfis voltamétricos vão se diferenciando à medida que os resíduos orgânicos e a fase remanescente  $\alpha$ -CoFe reduz, mas para cada condição de síntese, as curvas são semelhantes para as diferentes velocidades de varreduras.



**Figura 19:** Curvas de VC realizadas no eletrólito de KOH 1M, em diferentes velocidades de varredura para os materiais de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a) material em 600 °C b) material em 800 °C c) material em 1000 °C d) Voltametrias a 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  comparadas  
**Fonte:** Próprio autor.

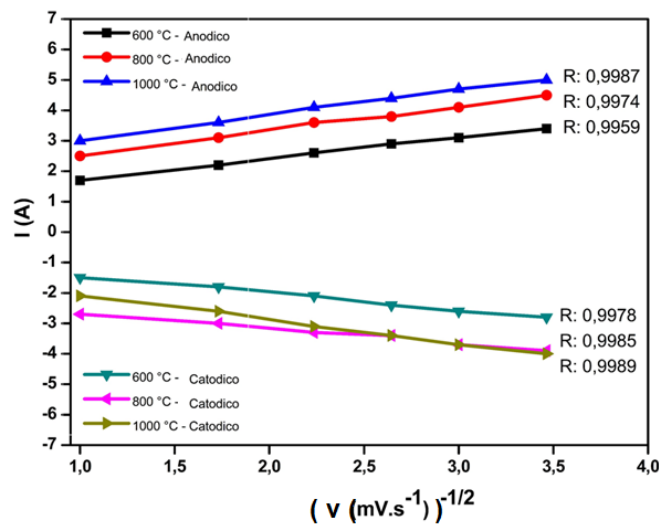
As curvas CV de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em diferentes taxas de varredura são mostradas nas Fig. 19 (a), (b) e (c) para materiais calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C, respectivamente. Nos voltamogramas, é possível observar um par de picos redox em torno de -1 V e -0,6 V, o que indica o comportamento eletroquímico misto entre pseudocapacitor e bateria. O deslocamento dos picos com o aumento da taxa de varredura é explicado pelo efeito de polarização do eletrodo do material em altas taxas. O pico de redução corresponde à reação de conversão de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  e o pico de oxidação é atribuído à oxidação de Fe e Co a  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , respectivamente.

A semi-reação eletroquímica deste processo é indicada na equação (10) abaixo:



À medida que a temperatura da síntese aumenta, a reversibilidade dos processos redox pode ser melhorada. A Figura 19 mostra que, aplicando uma variação na taxa de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , há uma redução na distância dos picos anódicos e catódicos. Esse fato ocorre devido à maior cristalinidade e morfologia do material calcinado em temperaturas mais altas, essas propriedades melhoram a interação com a difusão de eletrólitos e íons.

Um cálculo foi realizado para obter o equivalente R da inclinação das linhas a partir dos valores máximos de corrente dos picos do cátodo dos voltamogramas mostrados na figura 19 a-c. As linhas de reversibilidade anódica para cada conjunto de voltamogramas mostraram os seguintes valores para R: 0,9959; 0,9974; 0,9987 e as catódicas 0,9978; 0,9985 e 0,89989 para as temperaturas  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. O valor R é definido automaticamente pelo ajuste linear do programa Origin, ele define a linearidade de uma reta, quando mais próximo de 1, neste caso, indica o aumento na reversibilidade dos materiais aplicados, a Figura 20 representa o gráfico criado para demonstrar a reversibilidade dos processos redox.



**Figura 20:** Retas de reversibilidade dos voltamogramas cíclicos para os materiais de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em três diferentes temperaturas de calcinação.

A vantagem do aumento da superfície em materiais calcinados expande a atividade eletroquímica e a reversibilidade, como visto nas figuras 19a-c. Como resultado, com o aumento da temperatura de calcinação, é obtido um eletrodo com maior condutividade elétrica, mais reversível e, portanto, com maior vida útil.

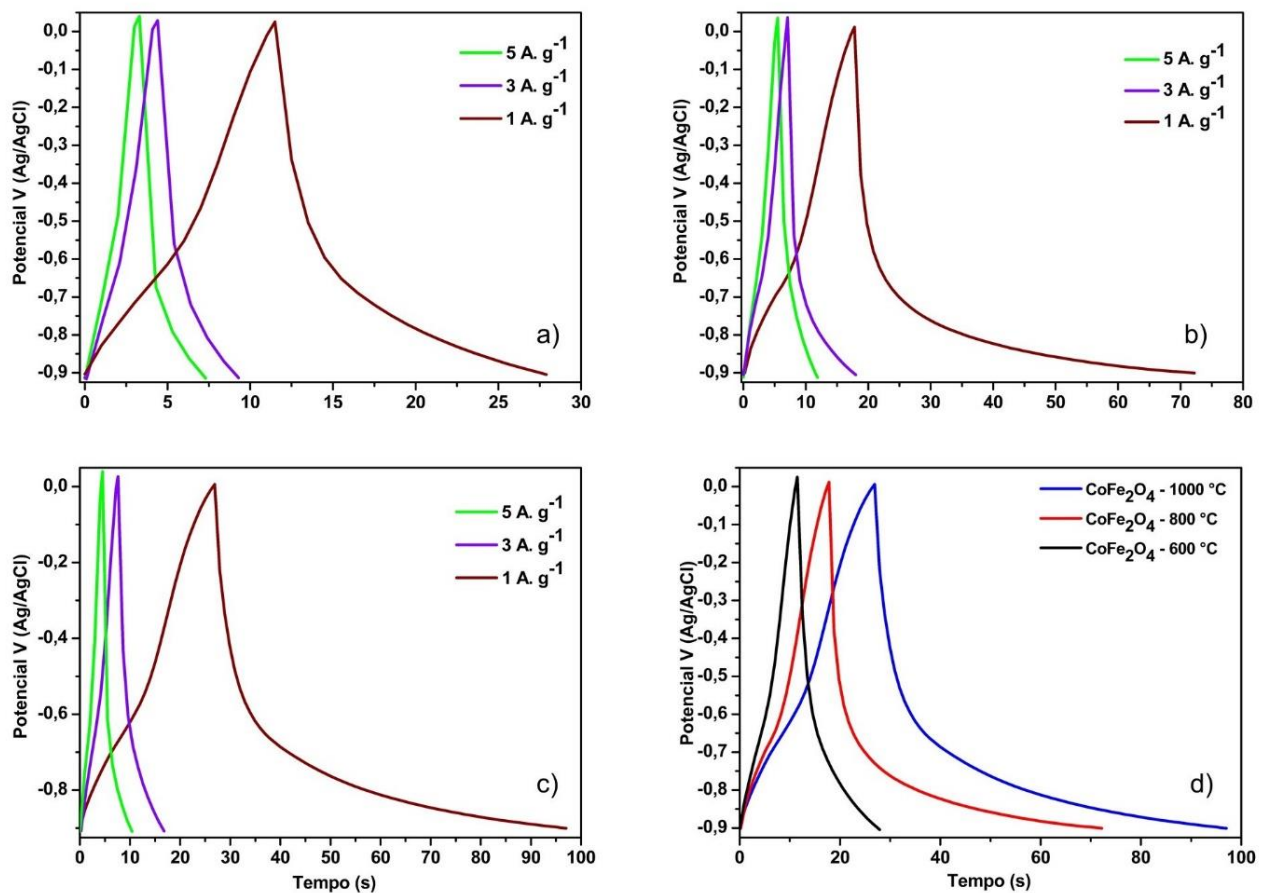
Os valores de capacidade relacionados a diferentes materiais a  $25 \text{ mV}$  foram claramente observados na figura 19d, onde foram obtidos valores de  $137,91$ ;  $102,58$  e  $43,27 \text{ mA h g}^{-1}$  para materiais de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Os resultados obtidos foram consistentes com os relatados por outras pesquisas e ainda mais encorajadores, considerando que o material é sintetizado por uma rota simples, mais barata e ecológica.

#### 4.2.Carga e Descarga Galvanostática

Para calcular a capacidade específica dos eletrodos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , as medidas de carga e descarga galvanostática (GCD) foram realizadas com uma faixa de potencial de -1,0 a 0 V com densidade de corrente de 1 a 5  $\text{A g}^{-1}$ .

As curvas GCD para os três materiais  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  são mostradas nas figuras 20 (a) e (b). Os valores de capacidade referem-se a diferentes densidades de corrente, calculadas pela equação (7)



**Figura 3:** Curvas CDG realizadas no eletrólito de KOH 1M, em diferentes densidades de correntes para os materiais de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a) material em 600 °C b) material em 800 °C c) material em 1000 °C d) CDG em 1  $\text{A g}^{-1}$  comparadas  
**Fonte:** Próprio autor.

Neste trabalho é possível observar na figura 20 (a) os gráficos de carga e descarga para cada densidade de corrente utilizada, os valores de descarga diminuem com o aumento da corrente de acordo com comportamento do material do tipo bateria. A Fig. 20 (b) mostra curvas

GCD típicas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  na densidade de corrente de  $1 \text{ A g}^{-1}$ . Os resultados obtidos foram 76,52, 14,74 e 6,58  $\text{mA h g}^{-1}$  para materiais de  $1000^\circ \text{C}$ ,  $800^\circ \text{C}$  e  $600^\circ \text{C}$ , respectivamente.

Esses resultados são consistentes com os encontrados na literatura, como nos trabalhos de Ramakrishnan et. al. [23] que justifica o aumento da capacitância com o melhor ordenamento cristalino do material, característica que melhora a transferência de cargas, influenciando diretamente nos valores de capacitância dos materiais.

### 4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

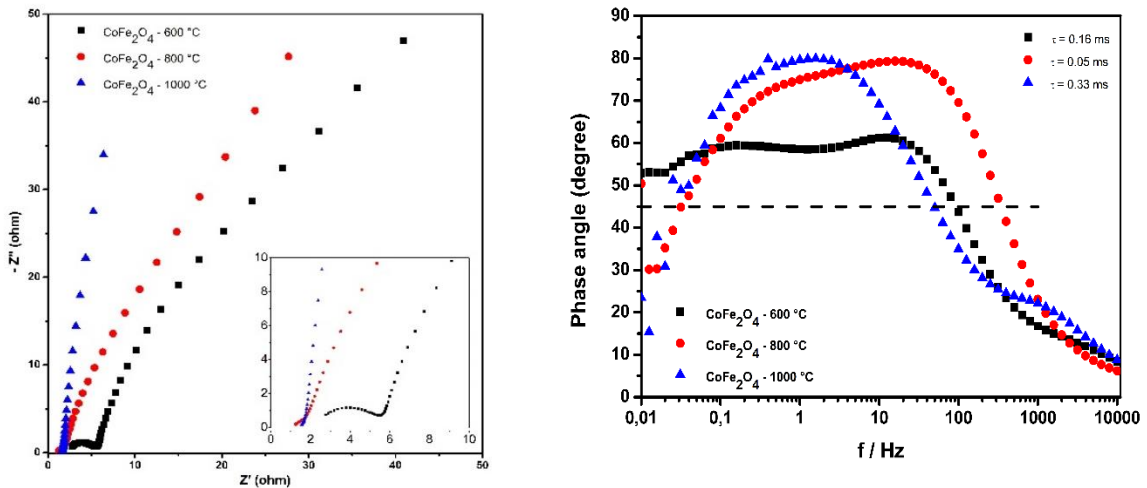
Através da análise (Figura 21a) dos gráficos de Nyquist, foram observados os diferentes comportamentos do  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , observando-se desempenho capacitivo para todos os materiais, com determinadas particularidades. O material sintetizado a  $1000^\circ \text{C}$ , apresentou uma curva próxima a  $90^\circ$ , nas temperaturas de  $800^\circ \text{C}$  e  $600^\circ \text{C}$ , apesar de demonstrar comportamentos capacitivos, apresentam diferentes inclinações por Nyquist, devido à diferença no nível de cristalinidade obtido no estruturas [25-26], como observado em difratogramas, e sendo confirmado por imagens SEM, uma vez que o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a  $1000^\circ \text{C}$  possui uma estrutura mais uniforme e bem distribuída quando comparada às temperaturas de  $800^\circ \text{C}$  e  $600^\circ \text{C}$ .

Essas premissas foram comprovadas pela análise eletroquímica por CV e GCD, onde a curva de voltametria de  $1000^\circ \text{C}$  obteve um desempenho superior nos perfis anódico e catódico, em comparação com as outras duas temperaturas de síntese ( $800^\circ \text{C}$  e  $600^\circ \text{C}$ ) e no GCD, o maior tempo de descarga foi para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a  $1000^\circ \text{C}$ .

As análises dos gráficos Bode (Figura 21b) realizaram uma avaliação em função da frequência de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtida em diferentes temperaturas de síntese no ângulo de  $45^\circ$ , o que corresponde ao tempo de relaxação do material  $\tau_0 = 1 / 2f$ , essa constante corresponde ao tempo mínimo é necessário descarregar toda a energia do material com uma eficiência superior a 50% [27-29].

Realizando essas avaliações em ângulos de  $45^\circ$  para todos os materiais, os valores das diferentes constantes de relaxamento obtidas na região de alta frequência foram  $\tau_0$  de 0,16; 0,05 e 0,33 ms para as temperaturas de  $600^\circ \text{C}$ ,  $800^\circ \text{C}$  e  $1000^\circ \text{C}$ , vale ressaltar que a análise é realizada em frequências de angulação de  $45^\circ$ , no entanto, ao observar a formação do ângulo de fase, os materiais atingiram os seguintes ângulos de  $81^\circ$  a  $1000^\circ \text{C}$ ,  $79^\circ$  para a síntese realizada a  $800^\circ \text{C}$ .

$^{\circ}\text{C}$  e  $61^{\circ}$  para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtido a  $600^{\circ}\text{C}$ , tais observações são consistentes com os comportamentos mostrados no gráfico de Nyquist.



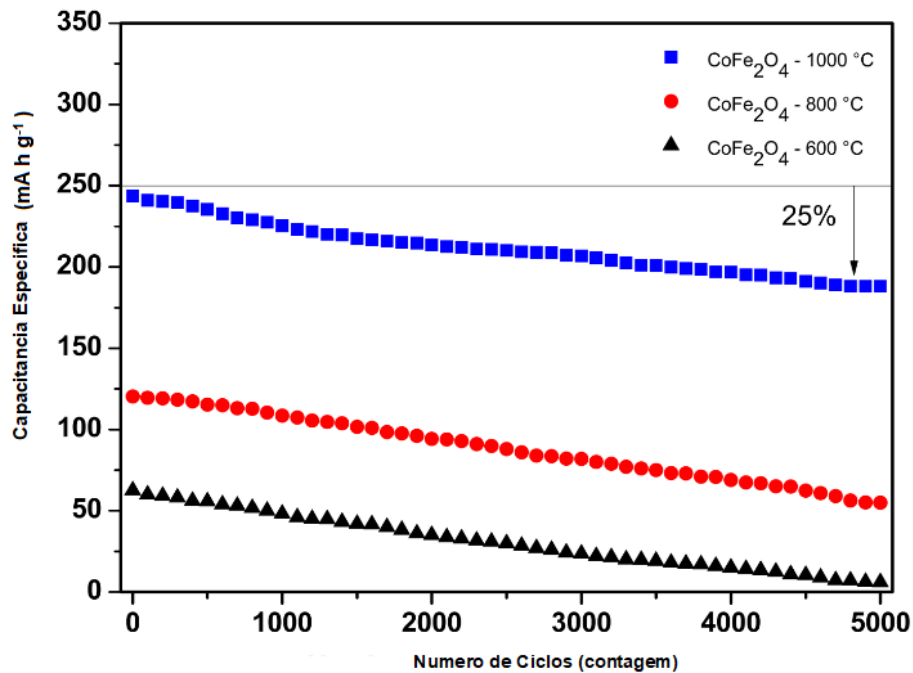
**Figura 21:** a) Gráficos de Nyquist ( $-Z''$  vs.  $Z'$ ) de nanomateriais de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em solução de  $\text{KOH}$  1 M b) Gráfico de Bode do nanomaterial de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Fonte: Próprio autor.

Essas premissas foram comprovadas pela análise eletroquímica por CV e GCD, onde a curva de voltametria de  $1000^{\circ}\text{C}$  obteve um comportamento de desempenho superior nos perfis anódico e catódico, em comparação com as outras duas temperaturas de síntese ( $800$  e  $600^{\circ}\text{C}$ ) e no GCD, o maior tempo de descarga foi para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4. Estabilidade

A estabilidade dos materiais é mostrada na figura 22, onde é possível notar um melhor desempenho do material calcinado a  $1000^{\circ}\text{C}$  devido ao menor desgaste dos picos redox do material. Característica atribuída ao aumento da reversibilidade que os materiais apresentam com o aumento da temperatura de síntese.



**Figura 4:** Desempenho cíclico das ferritas de cobalto a diferentes temperaturas. Teste realizado por voltametria cíclica a  $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  em eletrólito de KOH  
**Fonte:** Próprio autor.

Esse evento é devido melhor ordenamento cristalino nos materiais calcinados, e a maior pureza da fase do tipo espinélio e também a sua maior permissividade elétrica como observado por meio da análise do band-gap dos materiais.

A ferrita de cobalto calcinada a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  exibe a maior capacidade e a menor perda a longo prazo. Demonstrando perda de capacitância de 25%, seguida pelo material calcinado a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  com perda de 32% e por fim, o material de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  com perda de 80% de capacitância em 5000 ciclos

#### 4.5. Fotocatálise Heterogênea

Analisou-se a solução residual de corante no espectrofotômetro de UV ThermoScientific – Evolution 220, no comprimento de onda de 665 nm, correspondente à absorção do corante AM no visível. Foi possível calcular as concentrações das amostras de AM dos testes fotocatalíticos a partir da curva de calibração de soluções conhecidas de AM.

A figura 23a mostra os resultados da degradação de AM durante 60 minutos sob a incidência de luz UV e com coleta de alíquotas em função do tempo (a cada 10 minutos), foi possível verificar que o material tratado a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  obteve menor capacidade de degradação, devido à presença residual de carbono e presença de uma fase residual na composição do material, resultando em uma degradação de apenas 60%.

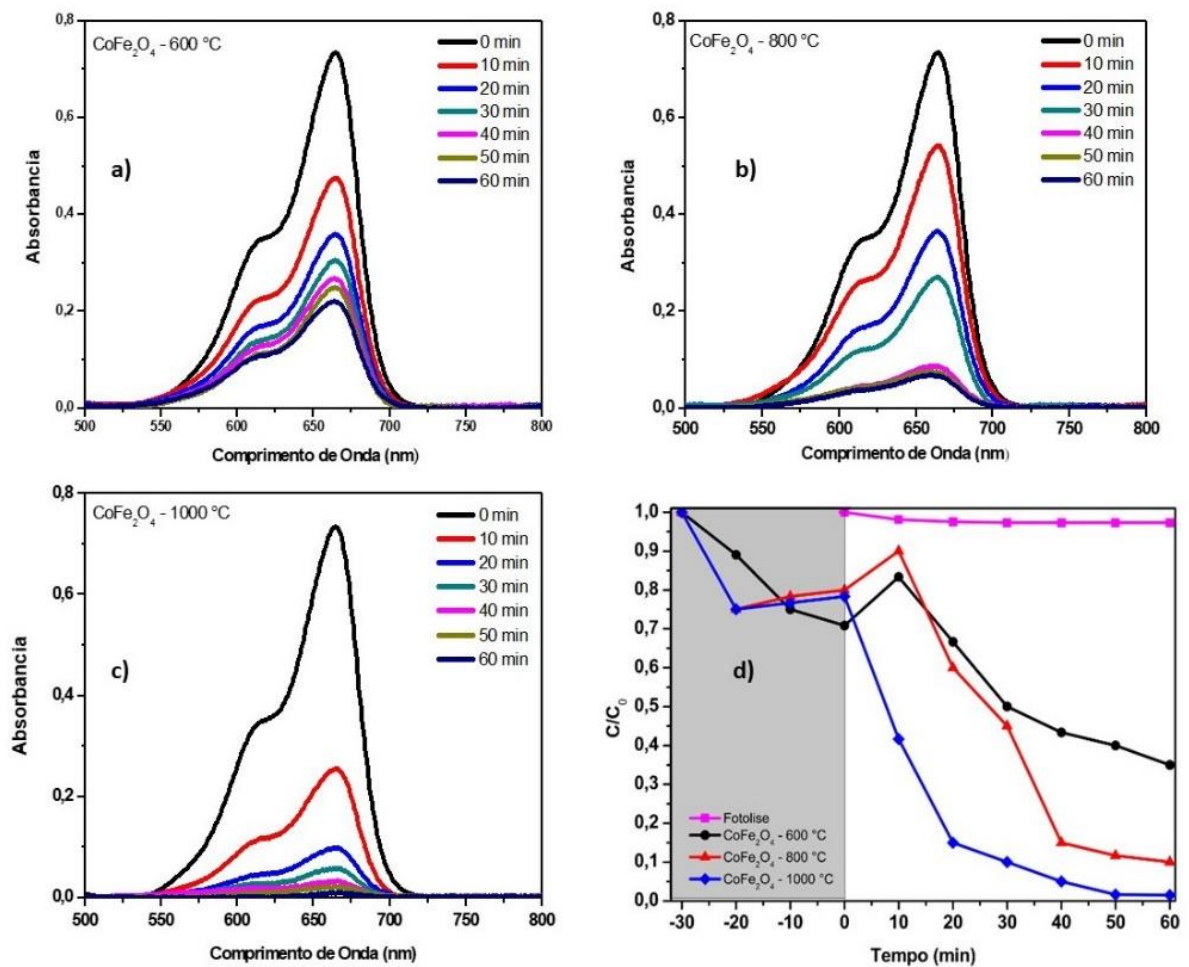


O material tratado a 800°C (figura 23b), em comparação ao de 600°C tem menor quantidade de carbono residual, menor presença de fase residual, tamanho cristalino mediano e pelas imagens de MEV observa-se um material com morfologia hexagonal melhor definida, facilitando o processo adsorção e catálise do material, resultando assim em uma melhor degradação, em torno de 90% .

O material tratado a 1000°C (figura 23c) apresentou maior atividade catalítica do que os outros materiais, uma vez que possui o menor tamanho cristalino 41 nm e maior pureza na presença de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , de acordo com o DRX. Apresentando, devido aos motivos elencados, uma degradação de 99,99% do corante (Figura 23d).

É válido ressaltar que a análise de UV-Vis/DRS feita para os três materiais relatou uma redução na energia de transferência de elétron da banda de valência para banda de condução. Esta quantidade de energia necessária para que o elétron efetue essa transição é chamada de gap de energia, entende-se que, quanto menor o gap de energia (em eV) melhor é o desempenho do semicondutor para realização da degradação da solução poluente.

Considerando os valores 2,49; 2,32 e 2,28 eV para os materiais calcinados a 600 °C, 800 °C e 1000 °C respectivamente, já era esperado que o desempenho catalítico no ultimo material fosse o melhor em comparação aos dois primeiros.



**Figura 23:** Degradação de corante azul de metileno com materiais calcinado em a) 600 °C; b) 800 °C; c) 1000 °C; d) Comparação da eficiência de degradação para os materiais no comprimento de absorção máximo do corante azul de metileno.

**Fonte:** Próprio autor.

Na figura 23d podemos observar os resultados de fotólise, que consiste na observação da influência apenas da luz na degradação do poluente. Pode-se observar que não houve degradação da solução de azul de metileno sem a presença de catalisador. Na mesma figura existe a presença dos testes de adsorção compreendido entre os tempos -30min e 0min, que consiste no processo de adsorção da solução pelo material feito com total ausência de luz. Observa-se que a adsorção dos materiais não superou a margem de 25%, colaborando com a degradação do material via fotocatalise heterogênea.

É importante salientar que o caráter magnético das amostras e, por consequência, dos seus eletrodos, faz com que os mesmos sejam de fácil separação da solução degradante, quando feito uso métodos de separação magnéticos.

## Conclusão

Nesta pesquisa foi possível realizar a síntese sol gel proteico de nanoferritas de cobalto, em três diferentes temperaturas de calcinação, com uma perspectiva positiva no aspecto ambiental e econômico levando em consideração que a síntese faz uso de proteína orgânica para polimerização do material.

Esses materiais foram caracterizados por difração de raio-x e, de acordo com a ficha catalográfica JCPDS 22-1086, apresentou fase majoritária de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  para todas as temperaturas de síntese, com alguns remanescentes orgânicos e a presença de uma fase minoritária de  $\alpha\text{Co-Fe}$  nos materiais calcinados a 600 e 800 °C, conferindo assim ao material calcinado em 1000 °C maior cristalinidade e área superficial. O uso de técnicas espectroscópicas como o Raman possibilitou afirmar que o pó de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com estrutura do tipo espinélio foi obtido de forma eficiente pelo método de síntese sol-gel proteico e é um material promissor para aplicações que necessitam de uma boa cinética e difusão de cargas.

A espectroscopia de infravermelho possibilitou a confirmação da estrutura típica de ferrita de espinélio inverso que consiste em duas bandas de absorção de infravermelho, uma a cerca de  $400\text{ cm}^{-1}$ , que atribui ao alongamento das vibrações dos grupos tetraédricos  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  e outra a cerca de  $600\text{ cm}^{-1}$ , representando o complexo do grupo octaédrico  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ .

Micrografias apontaram que com o tratamento térmico as partículas apresentaram forma hexagonal, características de ferrita, mais evidentes e um maior tamanho de aglomerado particular devido suas propriedades magnéticas. Por meio da espectroscopia de UV-Vis com reflectância difusa, observou-se a redução do band-gap de energia dos materiais proporcional ao aumento da temperatura de calcinação, o que possibilitou a previsão de que o material calcinado a 1000 °C apresentaria melhores resultados catalíticos.

Verificou-se que os valores de magnetização de saturação para as cerâmicas de ferrita de cobalto aumentaram de acordo com o aumento da temperatura de calcinação. Estas diferenças podem ser atribuídas a não formação de uma ferrita de espinélio inverso completa, ou seja, uma ferrita de espinélio parcialmente invertido, o que leva no decréscimo no valor da magnetização de saturação.

Com os nanomateriais foram preparados eletrodos suportados em aço inox e papel de carbono, ambos nas mesmas medidas, para que fosse possível dar início aos testes para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia e fotocatalizador. Tais características resultaram em uma resposta de capacidade de 76,52, 14,74 e 6,58  $\text{mA h g}^{-1}$  para materiais de 1000 °C, 800 °C e 600 °C, respectivamente na densidade de corrente de  $1\text{ A .g}^{-1}$ . Este foi o melhor resultado obtido para os eletrodos de 600, 800 e 1000 °C, respectivamente. Também foi

observado que 75% da capacitância inicial mantém-se após 5000 ciclos de voltametria cíclica contínua na taxa de varredura de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , o que confirma o desempenho superior do eletrodo preparado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Para segunda aplicação, a eficiência como catalizador resultou em 60, 90 e 100% de degradação do corante azul de metileno para os eletrodos de 600, 800 e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. tanto como material de armazenamento de energia quanto para catalizador de reações de degradação fotocatalíticas. Os resultados mais promissores vêm do material calcinado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que é consistente com vários estudos citados ao longo do trabalho. Os resultados indicam que o  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , quando preparado pelo método sol-gel em altas temperaturas, apresenta os melhores valores de capacidade, reversibilidade, ciclabilidade e degradação.

Esta pesquisa mostra a possibilidade de produzir ferritas de cobalto estáveis através de uma rota mais simples e ecológica, obtendo um material com a estabilidade necessária para um bom desempenho como material de armazenamento de energia e como fotocatalisador heterogêneo.

### **Perspectivas Futuras**

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização e aplicação das nanoferritas de cobalto como material de eletrodo armazenamento de energia e eletrodo de degradação fotocatalítica.

Durante o desenvolvimento desta pesquisa foi analisada de forma mais cautelosa a característica magnética que as ferritas contém quando sintetizadas pelo método sol-gel proteico e, ao obter resultados positivos quanto suas aplicações, surgem novas visões de sistemas de bancada.

Assim, surge como uma perspectiva futura desse trabalho estudar o efeito que um campo magnético externo pode causar no desempenho eletroquímico e fotocatalítico desses materiais. Acerca do estudo de aplicações, muito pode ser feito.

Além da área de eletroquímica, há atenção em outras áreas que não foram mencionados neste trabalho, mas que devem estar presentes em artigos futuros. Como tal, considera-se esta pesquisa a etapa inicial de um magnético nas aplicações eletroquímicas de Ferritas.



## Referências Bibliográficas

- [1] Ander G, Eider G, Jon A B, Roman M, (2016) Review on supercapacitors: technologies and materials. *Renew Sust Energ* 58:1189–1206
- [2] Conway B. E. (1999) *Electrochemical Supercapacitors científico - Fundamentals and Technological Applications*. Springer Science and Business Media, New York
- [3] Ameen S, Akhtar M. S, Shin H S, (2016) Synthesis of ZnO Nanoparticles by the Sol-Gel Protein Route: A Viable and Efficient Method for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ibuprofen. *Mater. Lett.*, 183: 329.
- [4] Kumar, S. G.; RAO, K. S. (2015) Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *RSC Advances*, v. 5, n. 5, p. 3306–3351.
- [5] Sun, Y.; OH, I.-H.; KIM, K. Y. (1997) Synthesis of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by the Sol - Gel Method for a Cathode-Active Material in Lithium Secondary Batteries. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 4839–4846.
- [6] Caglar, Y. (2013) Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 560, p. 181–188.
- [7] Dong-Qiang L, Sung-Hun Y, Se-Wan S, Seung-Ki J, (2008) Electrochemical Performance of Iridium Oxide Thin Film for Supercapacitor Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering Method. *ECS Transactions*, 16: 103-109.
- [7] Grace W, Huan Z S, Yan L C, Subodh G. M, Madhavi S, (2010) Synthesis and electrochemical properties of electrospun  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanofibers as supercapacitor electrodes *Journal of Material Chemistry*, 20: 6720-6725.
- [8] Chi-Chang H, Kuo-Hsin C, Ming-Chang L, Yung-Tai W, (2006) Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous  $\text{RuO}_2$  for next generation supercapacitors. *Nano Letters*, 6: 2690—2695

- [9] Venkata C, Manorama S, (1999) Reddy Semiconducting gas sensor for chlorine based on inverse spinel nickel ferrite Sensors Actuators. Sensors and Actuators B: Chemical, 55: 90-95.
- [10] Michael G C, Shan X W, (2006) Room-temperature spin filter in a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic tunnel barrier - Physical Review. B, 74:14418.
- [11] Matthew J C, Stefan M, Philip M R, Robin F C F, Andrew K, (2002) Spin valves using insulating cobalt ferrite exchange-spring pinning layers. Applied Physics Letter, 81:1044-1046
- [12] Balanço Energético Nacional 2019: Ano base 2018 / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro : EPE.
- [13] Kumbhar, V.S.; Jagadale, A.D.; Shinde, N.M.; Lokhande, C.D. (2012) Chemical Synthesis of Spinel Cobalt Ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) Nano-Flakes for Supercapacitor Application. Appl. Surf. Sci. 259, 39–43.
- [14] Sagu, J.S.; Wijayantha, K.G.U.; Tahir, A.A. (2017) The Pseudocapacitive Nature of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Thin Films. Electrochim. Acta, 246, 870–878.
- [15] Miller, J.R; Simon, P. (2012) Electrochemical Capacitors for Energy Management. Science, v. 651, n. 2008.
- [16] Kumbhar, V.S.; Jagadale, A.D.; Shinde, N.M.; Lokhande, C.D. (2012) Chemical Synthesis of Spinel Cobalt Ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) Nano-Flakes for Supercapacitor Application. Appl. Surf. Sci. 259, 39–43.
- [17] Bhoyate, S.; Kahol, P.K.; Sapkota, B.; Mishra, S.R.; Perez, F.; Gupta, R.K. (2018) Polystyrene Activated Linear Tube Carbon Nanofiber for Durable and HighPerformance Supercapacitors. Surf. Coatings Technol. 345,113–122.
- [18] Fenghua Guo, Nivedita Gupta and Xiaowei Teng (2018). Enhancing Pseudocapacitive Process for Energy Storage Devices: Analyzing the Charge Transport Using Electro-kinetic Study and Numerical Modeling, Supercapacitors - Theoretical and Practical Solutions, Lionginas Liudvinavičius, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.73680.



- [19] Lukatskaya, M.R. et al. (2016) Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage. *Nat. Commun.*, v. 7, p. 1–13.
- [20] Nguyen, T. et al. (2016) Hydrogen bubbling-induced micro/nano porous MnO<sub>2</sub> films prepared by electrodeposition for pseudocapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, v. 202, p.166–174.
- [21] Nguyen, T. et al. (2017) Layered Ni(OH)<sub>2</sub>-Co(OH)<sub>2</sub> films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. *Sci. Rep.*, v. 7, p. 39980.
- [22] Ramakrishnan, Kalai; Bharathiar University, Physics Vijaya Sankar, Kalimuthu; Bharathiar University, Physics Meyrick – (2015) Electrochemical Performances of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and rGO based asymmetric supercapacitor - *RSC Advances*, 45,123–128.
- [23] Yuqiu Qu, Haibin Yang, Nan Yang, Yuzun Fan, Hongyang Zhu, Guangtian Zou. (2006) The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Materials Letters*, Volume 60, Issues 29–30, Pages 3548-3552
- [24] Raza, W.; ALI, F.; RAZA, N.; et al. (2018) Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, v. 52, n. July, p. 441–473.
- [25] Luz, G. H. P. (2011) Determinação do perfil de distribuição de dopantes em fotocatalisadores à base de TiO<sub>2</sub>: um estudo teórico e experimental. *Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.*
- [26] Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C. (2009) Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 8, p. 2181-2190.
- [27] Oturan, M. A.; Oturan, N.; Edelahia, M. C.; Podvoricac, f. i.; Kacemib, K. E. (2011) Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, p.127–135.

- [28] Y. Kitamoto, S. Kantake, F. Shirasaki, M. Abe, M. Naoe, (1999) Soft Magnetic Properties of Co-Fe-Al-O Thin Films with High BsJ. *Appl. Phys.* 85: 4708.
- [29] Madani, E. M.; Guillard, C; Pe´rol, N.; Chovelon, J. M.; Azzouzi, M. E.; Zrineh. A.; Herrmann, J. M.; (2006) Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or 59 deposited on flexible industrial photoresistant papers. *Applied Catalysis B:Environmental* 70–76.
- [30] Martins, A. S. (2013) Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e foto-Fenton. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [31] Almeida, W. M. (2012) Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> na degradação de corante. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba.
- [32] Macwan, D.P.; Dave, P.N.; Chaturvedi, S. (2011) A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.*, 46, 3669–3686.
- [33] Patra, A.K.; Dutta, A.; Bhaumik, A. (2012) Highly Ordered Mesoporous TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide synthesized by sol-gel pathway: An efficient and reusable heterogeneous catalyst for dehalogenation reaction. *ACS Appl.Mater. Interfaces*, 4, 5022–5028.
- [34] Deshpande, A.S.; Shchukin, D.G.; Ustinovich, E.; Antonietti, M.; Caruso, R.A.; Shchukin, D. (2005) Titania and mixed titania/aluminum, gallium or indium oxide spheres: Sol-gel/template synthesis and photocatalytic properties. *Adv. Funct. Mater.* 15, 239–245.
- [35] Lannoy, A.; Bleta, R.; Machut, C.; Monflier, E.; Ponchel, A. (2014) Block copolymer–cyclodextrin supramolecular assemblies as soft templates for the synthesis of titania materials with controlled crystallinity, porosity and photocatalytic activity. *RSC Adv*, 4, 40061–40070.

- [36] Guadalupe Valverde Aguilar (2018). Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research, Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties, Guadalupe Valverde Aguilar, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.82487.
- [37] Yangari, M.; Pryor, T.; Jiang, L. (2012) Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods. *Journal of Energy Engineering*, v. 139, n. 2, p. 72–79.
- [38] Lokhande, V. C.; Kim, J. H.; Ji, T. (2016) Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 682, p. 381–403.
- [39] Costa, A. F.; Pimentel, P. M.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; Aquino, F. M. (2011) Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. *Cerâmica*. v.57, p. 352-355.
- [40] Tirosh, E.; Shemer, G.; Markovich, G. (2006) Optimizing cobalt ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe. *Chem. Mater.*, 18, p.465-470, 60
- [41] Ribeiro, V. A. S. (2005) Propriedades magnéticas e elétricas da Ferrita de  $MgGa(2-x)Fe_xO_4$  Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) - Universidade Federal de Itajubá.
- [42] Habibi MH, Parhizkar HJ (2014) FTIR and UV–vis diffuse reflectance spectroscopy studies of the wet chemical (WC) route synthesized nano-structure  $CoFe_2O_4$  from  $CoCl_2$  and  $FeCl_3$ . *Spectrochim Acta A* 127:102–106
- [43] Shemer, G., Tirosh, E., Livneh, T., and Markovich, G. J. (2007). *Phys. Chem. C* 111(39), 14334–14338.
- [44] Ren, L.; Hui, K. N.; Hui, K. S.; Liu, Y.; Qi, X.; Zhong, J.; Du, Y.; Yang, J. (2015) 3D hierarchical porous graphene aerogel with tunable mesopores on graphene nanosheets for high-performance energy storage. *Sci. Rep*, 5, 14229.

[45] Oturan, M. A.; Oturan, N.; Edelahia, M. C.; Podvoricac, f. i.; Kacemib, K. E. (2015) Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, p.127–135.