

ANÁLISE ESTRUTURAL DE NANO- CoFe_2O_4 MEDIADAS POR TAPIOCA

Ilana M. R. Batista^{1*}, Geovana T. S. Morais¹, Érica K. A. Lima², Cristiane X. Resende³,
Nílson F. Santos⁴, Valdeci B. dos Santos¹.

¹Deptº de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, Brasil

* (batistailana6@gmail.com)

²Prog. de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil.

³Prog. de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão -SE, Brasil.

⁴ Deptº de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil.

Resumo: Este estudo propõe a produção de nanopartículas de CoFe_2O_4 por meio de sol-gel, utilizando a tapioca como agente quelante. Foram consideradas razões de 1:1 e 2:1 (quelante/metálico) e calcinação a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $900^\circ\text{C}/4\text{h}$. A caracterização por DRX e FTIR confirmou a formação de CoFe_2O_4 com fase espinélio cúbica. Tamanhos de cristalitos entre 35 e 61 nm, e altamente cristalinos (em até 94%) foram obtidos. A tapioca mostrou-se uma alternativa sustentável e viável para a efetiva produção de nano- CoFe_2O_4 .

Palavras-chave: Ferrita de cobalto; Tapioca; Concentração; Sol gel; Sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica das últimas décadas, especialmente no campo da informação, catalisou a investigação de materiais ferríticos, devido às suas propriedades magnéticas superiores, como elevada coercividade e permeabilidade magnética otimizada (Priyadarsini, *et al.*, 2022; Ansari *et al.*, 2025). De acordo com Katoch *et al.*, (2023) os compostos à base de ferrita, como as ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) emergem como materiais cerâmicos de destaque por suas excepcionais características estruturais, magnéticas e elétricas. São amplamente empregadas em aparelhos eletrônicos, aplicações biomédicas e como fotocatalisadores (Katoch *et al.*, 2023; Ansari *et al.*, 2025). Esses materiais ferríticos apresentam uma configuração cristalina do tipo espinélio inverso (Figura 1) com coordenação tetraédrica e octaédrica representada, respectivamente, por ferro (Fe) conectado a quatro outros átomos de oxigênio (O) e cobalto (Co) ligado a seis outros átomos também de oxigênio (Maia, 2022).

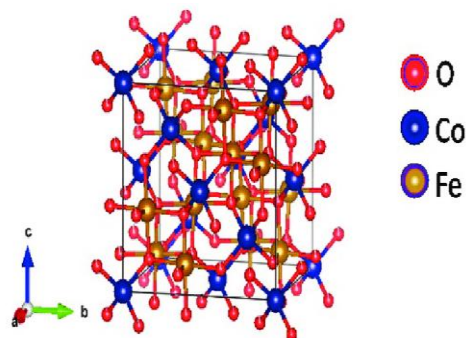


Figura 1. Estrutura espinélio de CoFe_2O_4 .

Fonte: Dedi, 2018.

Recentemente, tem-se observado um crescimento acentuado no interesse pelos métodos de sínteses mais sustentáveis e eficientes. Nesse contexto, a síntese verde tem se consolidado como uma abordagem promissora, empregando substratos naturais, para a produção de nanopartículas. Essa metodologia não só minimiza os impactos ambientais, como também viabiliza a obtenção de materiais com propriedades distintivas, aliando vantagens econômicas à abundância de matérias-primas (Dhanda *et al.*, 2023; Bora *et al.*, 2025). Deste modo, a tapioca derivada da mandioca (Figura 2), tem sido investigada como um agente quelante natural eficaz para a síntese de nanopartículas cerâmicas, oferecendo redução de custos e alinhando-se aos princípios de

sustentabilidade (Lima *et al.*, 2023; Ferreira *et al.*, 2016; Almeida *et al.*, 2021).



Figura 2. Mandioca e seu amido (tapioca).

Fonte: Winer, 2022.

Trata-se de um polissacarídeo natural, constituído de cadeias lineares e ramificadas, com a presença de grupos hidroxilas, responsáveis pela capacidade quelante da tapioca (Osundahunsi *et al.*, 2011). Além disto, sua abundância, o baixo custo e a fácil obtenção reforçam seu potencial para uso em sínteses químicas.

Entre as diversas técnicas de síntese disponíveis, o método sol-gel tem se destacado pela sua capacidade de modular a microestrutura das nanopartículas de ferrita, com o uso de distintos agentes quelantes que conferem versatilidade ao processo (Qayyum *et al.*, 2022). O tipo de quelante e a proporção usada na síntese são parâmetros essenciais que afetam a formação da rede cristalina, cristalinidade, tamanho do cristalito e área de superfície das nanopartículas (Mhamad *et al.*, 2022; Sivakumar *et al.*, 2013).

Nesse cenário, o objetivo central deste estudo consiste em sintetizar e avaliar o efeito do teor de tapioca na obtenção de nanopartículas de CoFe_2O_4 por meio do método sol-gel, contribuindo assim para a redução de impactos ambientais associados a processos convencionais.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados os reagentes químicos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cobalto(II) hexahidratado – marca ACS) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de ferro(III) nonahidratado – marca NEON), ambos com grau de pureza superior a 98%. O amido de tapioca, adquirido em comércio local na cidade de Teresina-PI, foi utilizado como agente quelante. Durante o processo da síntese foi utilizado água destilada que exerceu o papel de solvente.

A síntese foi realizada utilizando o método sol-gel, com a razão estequiométrica entre os íons mantida em 2:1 (Fe:Co). A proporção em massa entre a tapioca e os reagentes metálicos foi estabelecida em 1:1 e 2:1. Para o preparo do gel, a tapioca foi dissolvida em água

destilada e submetida a aquecimento sob agitação magnética até a completa gelificação. Posteriormente, a solução contendo os íons metálicos foi adicionada ao gel de tapioca, e a mistura resultante foi mantida sob agitação constante a $70^\circ\text{C}/1\text{ h}$, visando à interação entre os componentes. A etapa subsequente consistiu na secagem do gel em estufa a 100°C , com o objetivo de remover a água presente. O xerogel foi macerado para a sua homogeneização, e em seguida, submetido a tratamento térmico em duas temperaturas distintas: 700°C e 900°C , ambas com duração de 4 horas. O material calcinado foi macerado e peneirado para garantir a uniformidade granulométrica. Um resumo desta síntese verde é mostrado na Figura 3.



Figura 3. Fluxograma do processo de síntese de CoFe_2O_4 pelo método sol-gel.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas para a identificação da fase estrutural presente no material em estudo, em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 30 mA, entre 5° a 80° (2θ). Os padrões de DRX foram analisados utilizando o software *Xpert HighScore* e usando o banco de dados cristalográficos do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Através desses dados, foram calculados os tamanhos dos cristalitos através da conhecida equação de Scherrer (Gonçalves *et al.*, 2012) (equação 1):

$$D = k\lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

Onde:

D é o tamanho dos cristalitos no material (nm);

λ é o comprimento de onda da radiação usada;

B é a largura a meia altura do pico de difração;

θ é o ângulo de difração;

k é uma constante adimensional, cujo valor aproximado é 0.91.

Também com o uso dos padrões de DRX, foram quantificados o grau de cristalinidade (Cullity, 1978) através da equação 2:

$$X_c = (I_c/I_t) \times 100\% \quad (2)$$

Onde:

X_c é a taxa de cristalinidade (%);

I_c é a intensidade dos picos de difração cristalinos;

I_t é a intensidade total de difração.

Por Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, modelo IRSpirit da Shimadzu) foi possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra, a qual foi prensada com KBr formando pastilhas. A caracterização foi realizada em um equipamento Vertex 70v da Bruker, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 4 correspondem às amostras calcinadas a 700°C por 4 horas, utilizando proporções quelante/metálico de 1:1 e 2:1. Ambas as composições exibiram formação predominante da fase CoFe_2O_4 com estrutura espinélio cúbica (JCPDS #00-022-1086). A amostra 1:1 apresentou maior intensidade e maior concentração de fases secundárias, incluindo óxido de cobalto (Co_3O_4 , JCPDS #01-080-1535) e hematita (Fe_2O_3 , JCPDS #00-001-1053), enquanto a proporção 2:1 mostrou apenas fases secundárias de hematita e em baixíssima intensidade.

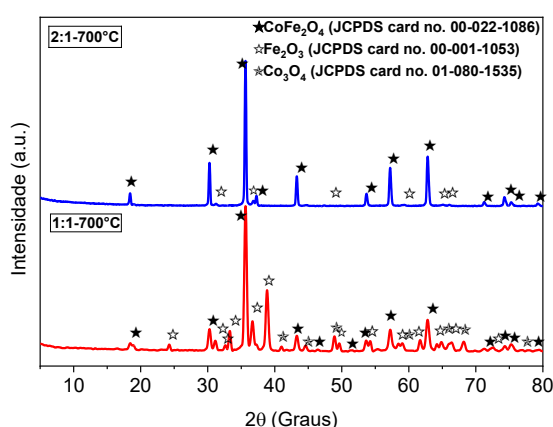


Figura 4. DRX dos pós CoFe_2O_4 calcinados a 700°C.

Os resultados obtidos para as amostras calcinadas a 900°C (Figura 5) nas duas condições de proporção quelante/metálico confirmaram a estabilidade da fase espinélio cúbica de CoFe_2O_4 em ambas as proporções. A análise comparativa revelou que a proporção 2:1

entre o agente quelante e os íons metálicos, promoveu um aumento significativo na eficiência da complexação dos íons metálicos, com somente duas reflexões de fase secundária identificada como hematita. Para a proporção 1:1 evidenciou um aumento na quantidade das fases secundárias hematitas acompanhadas de maior intensidade destas fases.

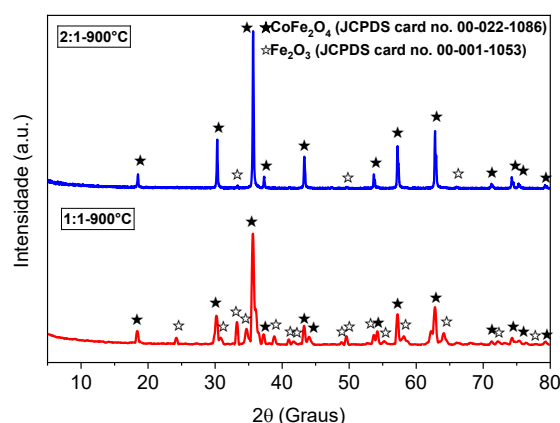


Figura 5. DRX dos pós CoFe_2O_4 calcinados a 900°C.

Os resultados obtidos demonstram que a proporção adequada do agente quelante promove uma complexação eficiente, otimizando as condições de síntese da ferrita de cobalto. A maior concentração de quelante (na proporção 2:1) favoreceu a formação de complexos estáveis e reduziu a presença de fases secundárias.

A Tabela 1 apresenta os tamanhos dos cristalitos dos pós calcinados, determinados pela equação de Scherrer (González *et al.*, 2012). Para as amostras na proporção 1:1, calcinadas a 700°C e 900°C, foram utilizadas as reflexões de maior intensidade, ou seja, em $2\theta = 35,64^\circ$ e $35,64^\circ$, respectivamente. Já para as amostras 2:1, calcinadas a 700°C e 900°C, as reflexões observadas ocorreram em $2\theta = 35,64^\circ$ e $35,68^\circ$. Os resultados mostraram que a proporção 2:1 produziu cristalitos de maior tamanho em relação à proporção 1:1, indicando que a maior quantidade de agente quelante favoreceu a formação de núcleos estáveis e um crescimento cristalino mais controlado (Rodrigues *et al.*, 2020). Além disso, o aumento da temperatura de calcinação promoveu um crescimento acentuado nos cristalitos, devido à maior mobilidade atômica e à coalescência de partículas, resultando em uma estrutura mais ordenada e cristalina (Callister Jr e Rethwisch, 2020).

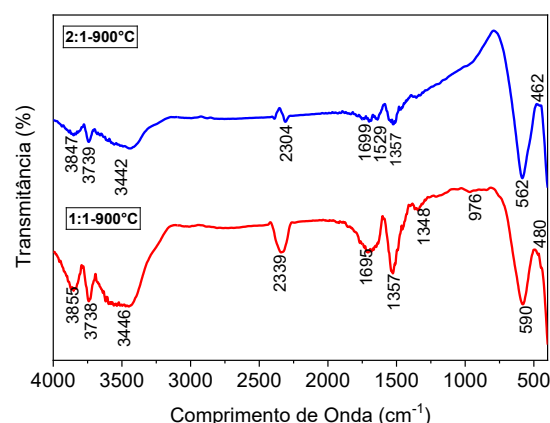
Tabela 1. Taxa de cristalinidade e tamanho de cristalino das amostras de CoFe_2O_4 .

Quelante/ metal	T (°C)	Tamanho de cristalito (nm)	Taxa de cristalinidade (%)
1:1	700	35,76	91,52
2:1	700	50,75	94,09
1:1	900	39,75	93,78
2:1	900	60,59	93,36

Os resultados obtidos confirmam a obtenção de estrutura nanométrica e estão em bom acordo com o observado por Hunyek *et al.* (2022). Estes autores além de utilizaram nitrato de ferro nonahidratado e nitrato de cobalto hexahidratado, também usaram a tapioca. Assim, estes nitratos foram misturados com uma solução de amido de tapioca em uma proporção peso/volume de 2:1:3 em um processo de síntese sol-gel para produzir CoFe_2O_4 . O material resultante foi calcinado a 800°C/4 horas, resultando em um tamanho de cristalito de 57,74 nm.

Em relação à taxa de cristalinidade (Tabela 1), as amostras possuem uma proporção significativa, em que átomos estão organizados de forma ordenada e repetitiva em grande parte do material (Callister Jr e Rethwisch, 2020).

A Figura 6 mostra os espectros de FTIR para as nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas com duas diferentes proporções de agente quelante/metal (1:1 e 2:1) e calcinadas a 900 °C/4 h. Bandas vibracionais de moléculas de água absorvidas na superfície das amostras, são observadas na região dos picos 3442 a 3847 cm^{-1} (2:1) e 3446 a 3855 cm^{-1} (1:1), e podem ser atribuídas às vibrações de estiramento do grupo O-H. Assim, também são responsáveis pelas bandas presentes em 1529 e 1699 cm^{-1} (2:1) e 1527 e 1695 cm^{-1} (1:1) devido a vibração de flexão dos grupos O-H. Para os picos 2304 cm^{-1} (2:1) e 2339 cm^{-1} (1:1) foram detectados bandas que podem ser conferidas às ligações dos grupos carboxilatos. Frequências de estiramento em 1357 cm^{-1} (2:1) e 976 e 1348 cm^{-1} (1:1) são relacionadas às vibrações de grupos carboxílicos. O modo vibracional acentuado em 582 cm^{-1} e em 580 cm^{-1} correspondendo a amostra sintetizada com a razão quelante/metal 2:1 e 1:1 respectivamente, mostra a ligação Fe-O nos sítios tetraédricos, enquanto que banda em menor intensidade em 462 cm^{-1} (2:1) e 480 cm^{-1} (1:1) é atribuída à ligação Co-O em sítios octaédricos. Segundo Callister Jr e Rethwisch (2020), esses resultados sugerem a formação da estrutura espinélio da ferrita de cobalto na amostra sintetizada com tapioca.

Figura 6. FTIR dos pós CoFe_2O_4 calcinados a 900°C.

CONCLUSÃO

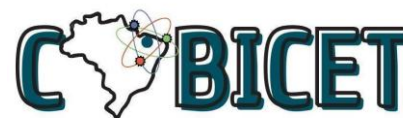
Os resultados deste estudo evidenciam a eficiência da síntese verde de nanopartículas de CoFe_2O_4 utilizando tapioca como agente quelante em combinação com o método sol-gel.

A análise por DRX confirmou a predominância da fase espinélio, típica das ferritas, com estrutura cristalina cúbica, nas amostras sintetizadas. Sob o aspecto cristalográfico, a proporção 1:1 apresentou maior presença de impurezas cristalinas, como Co_3O_4 e Fe_2O_3 , indicando limitações no processo de complexação dos íons metálicos. Em contraste, a proporção 2:1 mostrou melhor desempenho, resultando em uma fase espinélio cúbica quase pura, com uma redução significativa na formação de fases secundárias, como Fe_2O_3 e o desaparecimento de Co_3O_4 . O aumento da temperatura de calcinação, de 700°C para 900°C, também contribuiu para a evolução da fase espinélio cúbica, promovendo o crescimento dos cristalitos (~ 35 para 61 nm) e maior organização estrutural, além de confirmar que as partículas produzidas estão em escala nanométrica. Para as amostras calcinadas à 900°C, os resultados de FTIR confirmaram a formação da estrutura das ferritas com as bandas vibracionais em torno de 580 cm^{-1} e 462 cm^{-1} , respectivamente, associadas aos íons metálicos de Fe e Co com os oxigênios presentes nas estruturas.

O uso da tapioca como agente quelante natural mostrou-se uma alternativa sustentável e viável, alinhada às necessidades de processos sintéticos com menor impacto ambiental.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Iniciação Científica Voluntária (ICV) da UFPI, a infraestrutura utilizada na Central Multiusuário do Departamento de Física, Central Analítica do Departamento de Química Fundamental, e da Pós-Graduação em Ciências de



Materiais, todos da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, W. L. *et al.* Study of structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by an eco-friendly tapioca-assisted route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, p. 123926, 2021.

ANSARI, S. M. *et al.* Cobalt ferrite nanoparticles: The physics, synthesis, properties, and applications. **Applied Physics Reviews**, v. 12, n. 2, 2025.

BORA, J. *et al.* Sustainable green synthesis of magnetically recoverable cobalt ferrite nanoparticles for the facile synthesis of nitroarenes and phenols. **Journal of Molecular Structure**, v. 1319, p. 139418, 2025.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Callister's materials science and engineering. **John Wiley & Sons**, Ed. 10, 2020.

CULLITY, B. D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley. **Reading, MA**, v. 102, 1978.

DEDI *et al.* Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by mechanical alloying. In: AIP Conference Proceedings. **AIP Publishing LLC**, p. 020003, 2018.

DHANDA, N.; THAKUR, P.; THAKUR, A. Green synthesis of cobalt ferrite: a study of structural and optical properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 73, p. 237-240, 2023.

FERREIRA, N. S. *et al.* Cassava-starch-assisted sol-gel synthesis of CeO₂ nanoparticles. **Materials Letters**, v. 165, p. 139-142, 2016.

GONÇALVES, N. S.; CARVALHO, J. A.; LIMA, Z. M.; SASAKI, J. M., Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, p. 36- 38, 2012.

HUNYEK, A.; SIRISATHITKUL, C.; KOYVANICH, K. Tapioca starch in the sol-gel synthesis of cobalt ferrites with divalent cation substitutions. **Karbala Int. J. Mod. Sci.**, v. 8, n. 10, 2022.

KATOCH, G. *et al.* Crystal structure, synthesis, properties and potential applications of cobalt spinel ferrite: A brief review. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

LIMA, E. K. A. **Síntese sustentável de nanopós de ferrita de cobre**. Trabalho de conclusão de curso - TCC (Título de graduação em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Piauí, 2023.

MAIA, A. O. G. **Síntese e caracterização de nanopartículas superparamagnéticas de CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄ via método sol-gel protéico e com o uso de um forno de lâmpadas halógenas**. 2022. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2022.

MHAMAD, S. A. *et al.* Synthesis of bismuth ferrite by sol-gel auto combustion method: Impact of citric acid concentration on its physicochemical Properties. **Materials Chemistry and Physics**, 282, 125983, 2022.

OSUNDAHUNSI, O. F. *et al.* Dynamic rheological and physicochemical properties of annealed starches from two cultivars of cassava. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1916-1921, 2011.

PRIYADHARSINI, R. *et al.* The influence of reaction and annealing temperature on physical and magnetic properties of CuFe₂O₄ nanoparticles: Hydrothermal method. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 140, p. 109406, 2022.

QAYYUM, A. *et al.* Antibacterial and in vivo toxicological studies of Bi₂O₃/CuO/GO nanocomposite synthesized via cost effective methods. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 14287, 2022.

RODRIGUES, M. V. **Síntese e caracterização de ferritas mistas de níquel e cobre pelo método de complexação combinado EDTA/Citrato**. 2020. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

SIVAKUMAR, M. *et al.* Synthesis, characterization and effects of citric acid and PVA on magnetic properties of CoFe₂O₄. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 23, p. 439-445, 2013.

WINER, Marc. **Marc Winer**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://marcwiner.com/>. Acesso em: 8 jun. 2025.