

Síntese e caracterização de nanopartículas de CsFeO_2 utilizando o método sol-gel/combustão

Camila Oliveira Baptista^{1*}, Bruno Cardoso¹, Danúbia de Carvalho¹, Claudio de Oliveira¹, Ronaldo de Biasi¹, André Ben-Hur Figueiredo¹

¹Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia de Materiais

Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270

Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

*camilabaptista@ime.cb.br

RESUMO: As nanopartículas magnéticas possuem diversas aplicações de grande importância nas áreas tecnológica, ambiental e médica devido a propriedades especiais como o superparamagnetismo. O principal objetivo desta pesquisa consiste na obtenção de uma ferrita magnética. Foi utilizado o método de sol-gel/combustão para produzir nanopartículas de ferrita de cério (CsFeO_2). A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) caracterizou as amostras, permitindo a observação da indicação da fase ferrita nos picos de 343 e 318 cm^{-1} , bem como das vibrações da ligação Metal-O dos átomos em sítios tetraédricos e octaédricos.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas. Superparamagnetismo. Ferrita de cério. Sol-gel/combustão. Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier.

ABSTRACT: Magnetic nanoparticles have many important applications in the technological, environmental, and medical fields due to their special properties (such as superparamagnetism). The main objective of this research is to obtain a magnetic ferrite. The sol-gel/combustion method was used to produce nanoparticles of caesium ferrite (CsFeO_2). Fourier transform infrared spectroscopy characterized the samples, indicating a ferrite phase at the peaks at 343 and 318 cm^{-1} and the Metal-O bond vibrations of the atoms in tetrahedral and octahedral sites.

KEYWORDS: Nanoparticles. Superparamagnetism. Cesium ferrite. Sol-gel/combustion. Fourier transform infrared spectroscopy.

1. Introdução

Atualmente, com o advento da nanociência e nanotecnologia, as nanopartículas magnéticas têm encontrado inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, diagnóstico, biologia molecular, bioquímica, catálise etc. Nanopartículas de óxidos magnéticos são compostos principalmente de Fe_2O_3 (hematita) [1].

Os nanomateriais são um tópico de pesquisa devido às suas propriedades únicas resultantes do seu pequeno tamanho. Dentre essas propriedades, destacam-se as das nanopartículas de ferrita, que apresentam uma mudança significativa no comportamento magnético à medida que seu tamanho de partícula diminui.

Partículas cerâmicas magnéticas com dimensões nanométricas não possuem o mesmo comportamento de partículas maiores do mesmo material, portanto, uma vez que suas propriedades tenham sido expan-

didas, essas partículas podem ser utilizadas para melhorar materiais ou até mesmo para obter novos materiais. Isso abriu um campo de pesquisa voltado para o entendimento das propriedades de nanopartículas magnéticas, especialmente nanopartículas de um grupo de óxidos metálicos chamados ferritas.

Os primeiros produtos comerciais de ferritas foram desenvolvidos a partir de 1945 por Kato e Takeshi [2], desde então, o enfoque do desenvolvimento desse material tem sido para a fabricação de componentes menores e de grande confiabilidade [3].

O cério é o elemento químico menos eletronegativo e só tem um isótopo estável, o qual foi utilizado para a obtenção da ferrita de cério (CsFeO_2).

Várias técnicas de preparação, como combustão, sol-gel/combustão e coprecipitação, podem ser usadas para preparar nanopartículas de ferrita [4,5,6].

O principal objetivo deste trabalho consiste na obtenção de uma ferrita magnética. As nanopartículas

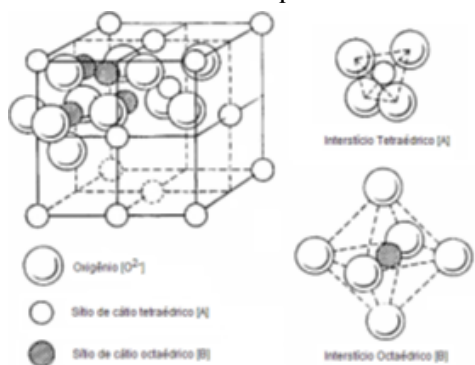
de CsFeO_2 foram sintetizadas pelo método de sol-gel/combustão e caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), que é uma técnica instrumental rápida e pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais em compostos.

1.1 Fundamentação Teórica

Para compreender as propriedades da ferrita, é necessário analisar a estrutura cristalina desses materiais. Os óxidos metálicos têm a estrutura do mineral Espinélio (MgAl_2O_4), no qual os íons O^{2-} com raio atômico de 0,13 nm formam uma rede cúbica de face centrada. Os íons de menor raio atômico ocupam sítios tetraédricos (Mg^{2+}) chamados sítios [A] e sítios octaédricos [Al^{3+}], chamados sítios [B] [7].

A ferrita tem uma estrutura cristalina do tipo espinélio, mostrada na Figura 1, representada pela fórmula química $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, em que M são metais divalentes, como Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , e a ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos pelos íons divalentes influencia as propriedades magnéticas desses materiais [8].

Figura 1 - Estrutura do Espinélio.



Fonte: [6]

Como nem todos os sítios disponíveis são ocupados, existem três configurações diferentes que a estrutura pode assumir, são elas: espinélio normal, espinélio parcialmente invertido e espinélio invertido. O espinélio normal é definido como a configuração em que apenas os íons metálicos divalentes (M^{2+}) ocupam os sítios [A] e os íons Fe^{3+} ocupam os sítios [B]. Na configuração com M^{2+} e Fe^{3+} nos sítios [A] e [B], com a proporção variando de 0 a 1, o espinélio é classificado como parcialmente

invertido. Na configuração em que os íons Fe^{3+} ocupam o sítio [A] e metade do sítio [B], enquanto os íons M^{2+} ocupam a outra metade do sítio [B], o espinélio é denominado invertido [7]. A ocupação dos sítios afeta o comportamento magnético do material.

Esse comportamento é influenciado não apenas pela estrutura cristalina, mas também pela estrutura macroscópica. Um dos fenômenos efetivamente notados em nanopartículas é o superparamagnetismo, materiais que apresentam essa propriedade não retêm memória magnética, ou seja, ao serem retirados da influência de um campo magnético não há magnetização remanescente, para temperaturas acima da temperatura de bloqueio.

2. Desenvolvimento

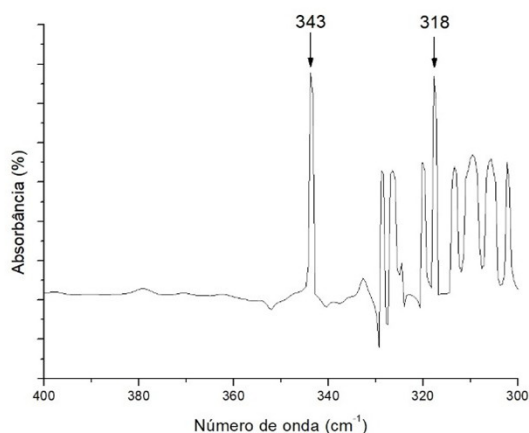
A síntese pelo método sol-gel/combustão [8] para preparação do pó de CsFeO_2 envolveu as seguintes etapas:

1. São preparadas soluções em água destilada dos precursores químicos $\text{Cs}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em concentrações apropriadas;
2. É preparada uma solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em água destilada na concentração molar de 0,75 M;
3. As soluções dos itens 1 e 2 são combinadas para se obter uma solução homogênea;
4. A solução obtida no item 3 é colocada sobre uma placa quente a 60 °C e submetida a agitação contínua durante aproximadamente 4 horas, para a formação de um gel;
5. O gel é aquecido a 80 °C e mantido sob agitação até se tornar transparente;
6. A temperatura do gel transparente é aumentada para 200 °C, fazendo com que, durante cerca de 20 minutos, ocorra um processo de autocombustão da amostra;
7. O material obtido no item 6 é dividido em vários lotes que são submetidos a tratamentos térmicos a 700 °C durante 30 minutos, 1 e 2 horas.

Os espectros vibracionais de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet iS10 por refletância total atenuada (ATR-FTIR), com KBr como agente dispersante, na faixa de 400 a 300 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , 32 scans, disponível no IPqM.

3. Resultados

Figura 2 - Espectro FTIR da ferrita de cério após tratamento térmico de 1 hora.



Fonte: [Elaboração própria].

No espectro vibracional de infravermelho da amostra de CsFeO_2 , mostrado na Figura 2, observa-se

indicação da fase ferrita nos picos de 343 e 318 cm^{-1} , assim como as vibrações da ligação Metal-O, dos átomos em sítios tetraédricos e octaédricos [9,10].

4. Conclusão

O resultado deste trabalho mostra que o método de sol-gel/combustão é promissor para a obtenção da ferrita de cério, na forma de pó nanométrico. O espectro obtido por caracterização de FTIR demonstra o sucesso na síntese com a observação de picos característicos de fase ferrita e de estruturas tipo espinélio.

Face ao resultado acima, o objetivo deste trabalho foi alcançado, em que foi obtida uma ferrita magnética.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, à CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] MATERÓN, E. M.; MIYAZAKI, C. M.; CARR, O.; JOSHI, N.; PICCIANI, P. H. S.; DALMASCHIO, C. J.; DAVIS, F.; SHIMIZU, F. M. Magnetic nanoparticles in biomedical applications: A review. *Applied Surface Science Advances*, [s. l.], v. 6, p. 100-163, 2021. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100163.
- [2] KATO, Y.; TAKESI, T. Japan Patent, 98844, 1932. In: OHIAI, T. Current Status of Soft Ferrite in Japan. *Journal Physical IV*, France, v. 7, n. C1, p. C1-27-C1-30, 1997.
- [3] GAMA, A. M.; LANGDRAF, F. J. G.; GOUVÊA, D.; RODRIGUES, D.; JANASI, S. R. Efeito das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas Mn-Zn. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM- INTERNACIONAL, 57, 2002, São Paulo. *Anais*. São Paulo: ABM, 2002. p. 832-841.
- [4] MONTEIRO, E. S. *Nanopartículas de ni-zn utilizadas como absorvedoras de micro-ondas*. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2016.
- [5] CARP, O.; PATRON, L.; RELLER, A. Coordination compounds containing urea as precursors for oxides – a new route of obtaining nanosized CoFe_2O_4 . *Materials Chemistry and Physics*, [s. l.], v. 101, n. 1, p. 142-147, 2007.
- [6] ZHANG, S.; DONG, D.; SUI, Y.; LIU, Z.; WANG, H.; QIAN, Z.; SU, W. Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 415, n. 1-2, p. 257-260, 2006.
- [7] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2009.
- [8] HUANG, Y.; TANG, Y.; WANG, J.; CHEN, Q. Synthesis of MgFe_2O_4 nanocrystallites under mild conditions. *Materials Chemistry and Physics*, [s. l.], v. 97, n. 2-3, p. 394-397, 2006. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.08.035.
- [9] RAJASHEKHAR, K.; VINOD, G.; KUMAR, K. M.; NAIK, J. L. Impact of erbium (Er) doping on the structural and magnetic properties of Ni-Cu ($\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$) nanoferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [s. l.], v. 555, p. 169-323, 2022. DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169323.
- [10] MOUHIB, Y.; BELAICHE, M.; ELANSARY, M.; FERDI, C. A. Effect of heating temperature on structural and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles synthesized for the first time in presence of Moroccan reagents. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 895, p. 162-634, 2022.