

ISSN: 2447-5580

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE FERRITAS POR MEIO DE ROTA SOLVOTÉRMICA.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOFERRITES BY SOLVOTHERMAL METHOD.

Tamires Lacerda da Silva¹; José Rafael Cápuia Proveti²; Cleocir José Dalmaschio³

- 1 Mestranda em Energia. UFES, 2016. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. tamireslacerdas@gmail.com
- 2 Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais. Institut National Polytechnique de Lorraine – École National Supérieur Des Mines de Nancy, 2003. Professor do Departamento de Ciências Naturais. São Mateus - ES, (CEUNES/UFES). proveti@gmail.com .
- 3 Doutor em Ciências. UFSCar, 2012. Professor do Departamento de Ciências Naturais. São Mateus -ES, (CEUNES/UFES). cleocir@gmail.com.

Recebido em: 30/06/2016 - Aprovado em: 16/08/2016 - Disponibilizado em: 30/09/2016

Resumo: Ferritas são uma classe de materiais magnéticos que tem várias aplicações em campos tecnológicos. Considerando as aplicações, métodos de síntese que permitam a obtenção de materiais com propriedades controláveis amplia possibilidades de aplicação das ferritas. Deste modo, este trabalho apresenta o procedimento de síntese solvotérmico para Cu, Ni, Zn, Co e ferrites (MFe₂O₄ - em que M pode ser Cu, Ni, Zn ou Co) e a sua caracterização. O procedimento é base de uma solução de acetilacetato utilizando ácido oleico como solvente. A ferritas obtidas foram caracterizadas por difracção de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR), identificando as fases cristalinas puras dos óxidos e a presença de ligante oleato na superfície dos cristais obtidos. A presença do grupo organico ligado a superfície dos nanocristais contibui para estabilização da solução coloidal. A partir dos DRX foi estimado o tamanho de cristalito médio que para as diferentes ferritas estando este entre 100-200 nm.

Palavras-chave: Síntese. Nanocristais. Acetilacetato.

Abstract: Ferrites are a class of magnetic materials, which has several applications in technological fields. Considering the applications, synthesis methods to obtain materials with controllable properties of ferrites expands application possibilities. Thus, this work presents a solvothermal procedure for the synthesis of Cu, Ni, Zn, Co and ferrites (MFe₂O₄ – where in M can be Cu, Ni, Co or Zn) and its characterization. The procedure uses an acetylacetone solution in oleic acid. Ferrites obtained were characterized by diffractive X-ray (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR), identifying the crystalline phases of the oxides and the presence of ligand oleate on the surface of the crystals obtained. The presence of the organic group bonded to the surface of the nanocrystals enhance the stabilization of the colloidal solution. From the XRD was estimated average crystallite size as for the different ferrites this being 100-200 nm.

Keywords: Synthesis. Nanocrystals. Acetylacetone.

1. INTRODUÇÃO

O ser humano sempre manifestou interesse pelas descobertas científicas e a cada anos um número gigantesco de novos processos e materiais são descobertos, buscando sempre o progresso e melhorias para o homem e para sociedade. Nessa busca continua pela evolução humana vem se implementando nas últimas décadas a nanotecnologia. Nesse contexto a nanociência busca modificar muitas áreas, inovando com materiais e destacando suas características únicas diferentes das características encontradas em materiais micrométricos ou macroscópicos e aplicá-las para atender o real sentido e objetivo das grandes pesquisas. (DALMASCHIO, 2012).

A nanociência é a área de pesquisa que busca dominar os fenômenos e processos que ocorrem na escala entre 1 e 100 nanômetros, pouco maior que moléculas (ALVES, 2010). Um dos primeiros a propor as propriedades diferenciadas encontradas em materiais nesta escala foi o físico Richard Feynman, o qual propôs que poderia se esperar efeitos diferentes com novas alternativas de aplicações para materiais nanométricos (LEONAL; SOUZA, 2009).

Como uma consequência dessas perspectiva de materiais com novas propriedades a nanotecnologia vem recebendo grandes investimentos e é alvo de muitas empresas renomadas que apostam na área como uma forma de se manter no mercado com inovações e competitividade. (ZANETTI-RAMOS; CRECZYNSKI-PASA, 2015).

Os nanomateriais com propriedades magnéticas contribui inovando diretamente em diversas áreas como na biomedicina, em eletrônicos e dispositivos de comunicação (HAZRA; E GHOSH, 2014). No entanto em aplicações destes materiais, onde a propriedade de superparamagnetismo é requerida, para a efetiva utilização dessas partículas é necessário que estas tenham um dimensão menor que 100nm e uma estreita

distribuição de tamanhos (LAURENT, *et al.*).

Buscando obter nanopartículas com dimensões menor que 100 nm variáveis rotas de síntese já foram propostas. Uma das que apresentam potencial para síntese de nanoferritas paramagnéticas é o método de síntese solvotérmico. Este método se destaca por permitir um controle no tamanho das partículas e evitar a formação de material aglomerados indesejados (MOURAO, *et al.*). Na síntese solvotérmica o solvente orgânico atua não somente como o solvente da solução, mas também como ligante orgânico e surfactante, e pode ser fonte de oxigênio para a formação de óxidos (NIEDERBERGERET *et al.*).

Dentro desta perspectiva, esse trabalho apresenta resultados da síntese solvotérmica de ferritas tipo espinélio com forma molecular (MFe_2O_4 ; onde M significa um íon metálico). Os íons metálicos substituintes M usados foram Co, Zn, Ni e Cu. Na síntese foi utilizado ácido oleico como solvente e para solubilização dos precursores metálicos foi sintetizado e caracterizados os acetilacetato dos cinco íons metálicos. Os óxidos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho.

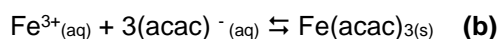
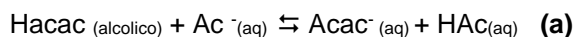
2. METODOLOGIA

Todas as nanopartículas foram obtidas a partir do acetilacetato de ferro, cobre, cobalto, zinco, e níquel com um solvente orgânico (ácido oleico) em reator fechado tipo autoclave. Os precursores acetilacetatos foram sintetizados e caracterizados.

Para caracterizações por espectroscopia no infravermelho foi empregado aparelho Agilent Technologies modelo Cary 630 FTIR. Nas análises de DRX foi empregado um aparelho Rigaku modelo Miniflex 600 equipado com tubo de emissão de cobre operando com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA.

2.1 Síntese de acetilacetonato de Ferro (III) e Cobre

A reação entre o cloreto de ferro, acetilacetona (Hacac) e acetato de sódio permite obter o acetilacetonato de ferro. O composto formado é pouco solúvel em água representado pela seguinte reação (a) e (b):



Na síntese do acetilacetonato de ferro, inicialmente prepara-se uma solução de 0,0037 mol de cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 5 mL de água destilada. Em seguida, prepara-se outra solução alcoólica de 0,8 mL de acetilacetona com 5 mL de metanol. Adiciona-se uma solução na outra gota a gota, em um período de 15 minutos com agitação contínua. Logo depois, prepara-se uma solução de 0,008 mol de acetato de sódio em 3 mL de água destilada. Adiciona-se a solução resultante da etapa anterior na primeira mistura no período de 5 minutos.

Forma-se um precipitado vermelho, e logo em seguida aquece a mistura até cerca de 80°C em banho maria durante 15 minutos mantendo agitação constante e monitorando a temperatura com termômetro. Depois de completado os 15 minutos à 80°C a solução é esfriada e coloca-se a solução final em banho de gelo para cristalização do $\text{Fe}(\text{açac})_3$. Filtra-se o produto, e lava-se com água destilada gelada, secando à vácuo durante 15 minutos e depois para completar a secagem coloca-se na estufa a 110 °C. A reação apresentou rendimento de 87,44%.

O mesmo procedimento foi empregado na síntese de cobre, porém, com uma proporção diferente. Na síntese de cobre utiliza 0,01146 mol de cloreto de cobre (CuCl_2) e 0,3959 mol de acetato de sódio tri-hidratado. O produto da reação apresenta cor azul, a síntese apresentou rendimento de 96,60%. Este procedimento está representado na Figura 1 e pela seguinte reação química (c):

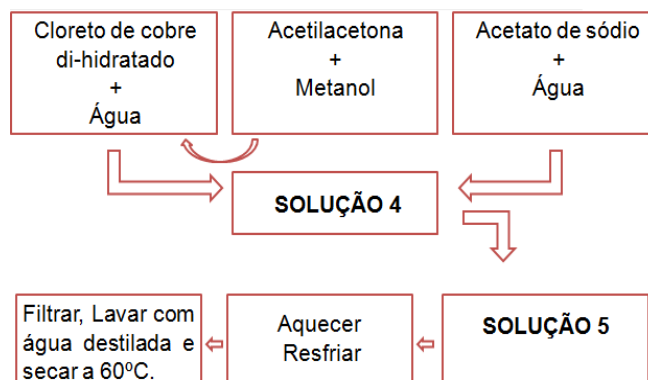
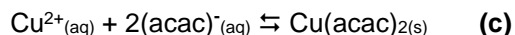
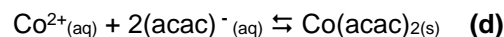


Figura 1 – Fluxograma do Procedimento para Obtenção do Acetilacetonato de Cobre.

2.2 Síntese de acetilacetonato de Cobalto, Zinco e Níquel

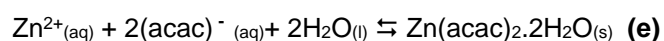
A síntese de acetilacetona de cobalto é representada pela seguinte reação (d):



Inicialmente prepara-se uma solução alcoólica de 2,34 mL de acetilacetona com 7,02 mL de metanol. Em seguida prepara-se uma outra solução de 10 mL de água destilada mais 3,06 mL de hidróxido de amônia. Adiciona-se uma solução na outra gota a gota, em um período de 15 minutos com agitação contínua. Logo depois, prepara-se uma solução de $7,75 \cdot 10^{-3}$ mol de cloreto de cobalto (CoCl_2) em 12 mL de água destilada. Adiciona-se a solução resultante da etapa anterior na solução de cloreto de cobalto no período de 15 minutos. Forma-se um precipitado marrom, e logo em seguida aquece a mistura até cerca de 80°C em banho maria durante 10 minutos mantendo agitação constante e monitorando a temperatura com termômetro. Depois de completado os 10 minutos à 80°C a solução é esfriada e coloca-se a solução final em outro banho de gelo. Filtra-se o produto, e lava-se com água gelada destilada, secando à vácuo durante 15 minutos e depois para completar a secagem coloca-se na estufa

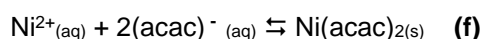
a 110 °C. A reação apresentou rendimento de 85,27% e o procedimento é apresentado na Figura 2.

O mesmo procedimento foi empregado na síntese de zinco e níquel, porém, com uma proporção diferente. O produto da reação do acetilacetato de zinco apresentou cor branca, a quantidade utilizada foi 0,01523 mol de cloreto de zinco dihidratado ($ZnCl_2 \cdot 2H_2O$), a reação é representada abaixo e indicada pela letra (e):



A mesma apresentou o menor rendimento de todas as outras sínteses, com 41,46%.

Na síntese de níquel foi utilizado $7,76 \cdot 10^{-3}$ mol de cloreto de níquel hexahidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), e a mesma apresentou cor característica verde, e é representada pela reação (f):



A reação do acetilacetato de níquel apresentou rendimento de 95,26%.

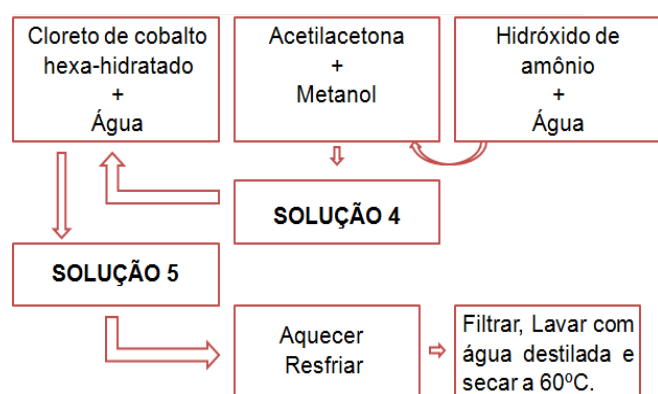


Figura 2 – Fluxograma do Procedimento para Obtenção do Acetilacetato de Cobalto.

2.3 Síntese das ferritas

Em cada síntese os compostos foram pesados utilizando uma balança analítica com proporção molar de $4 \cdot 10^{-3}$ mol de acetilacetato de um metal (Cu/Ni/Zn/Co), e $8 \cdot 10^{-3}$ mol de acetilacetato de ferro

III, com mais 0,13 mol de ácido oleico ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$; grau técnico - 90%). Os acetilacetato e o solvente foram colocados em uma cápsula de vidro e inseridos no reator de aço inox. O reator foi conectado a um controlador de temperatura para controle dos parâmetros de temperatura e tempo de reação. Durante o tempo de reação as soluções foram mantidas sob agitação magnética contínua por meio de uma placa de agitação e barra magnética. Os produtos da reação foram separados por meio de centrifugação a 3500 RPM durante 20 minutos e lavados com tolueno (C_7H_8 ; grau técnico – 99,5%, agente dispersante) e acetona (C_3H_6O ; grau técnico – 99%, agente floculante). Ao final do processo de lavagem o oxido obtido foi disperso em tolueno formando uma suspensão coloidal. O mesmo passo a passo descrito acima é representado na Figura 3.

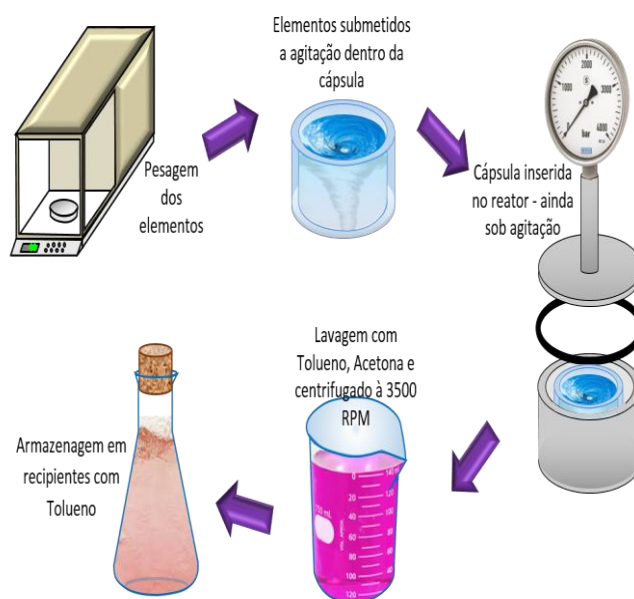


Figura 3 – Procedimento para obtenção das nanopartículas de ferritas.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização dos acetilacetato

Os acetilacetatos foram inicialmente caracterizados por difração de raios X. Os resultados apresentados na Figura 4 indicam os picos característico de cada um dos

compostos. Esses picos quando comparados com amostra comerciais padrão apresentam picos na mesma posição indicando que o produto obtido possui característica idênticas a produtos comerciais.

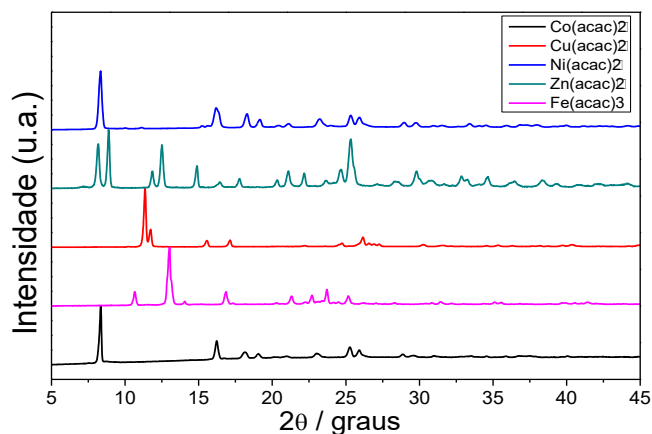


Figura 4 – Caracterização dos acetilacetatos por difração de raio-X.

As amostras também foram analisadas por FTIR e os resultados mostrados na Figura 5. Nos espectros os picos com número de onda entre 450 e 600 cm^{-1} refere-se à coordenação dos cátions de Cobre/Níquel/Cobalto/Zinco e Ferro com grupos cetonas. A presença da carga negativa e das estruturas de ressonância nos oxigênios dos grupos cetonas fortalecem a interação com o metal e pela presença de carga deslocalizada entre os oxigênios evidencia o modo vibracional no espectro infravermelho. Os demais modos vibracionais podem ser associados a vibrações C-C e C-H assim como C=O característicos do íon acetilacetonato.

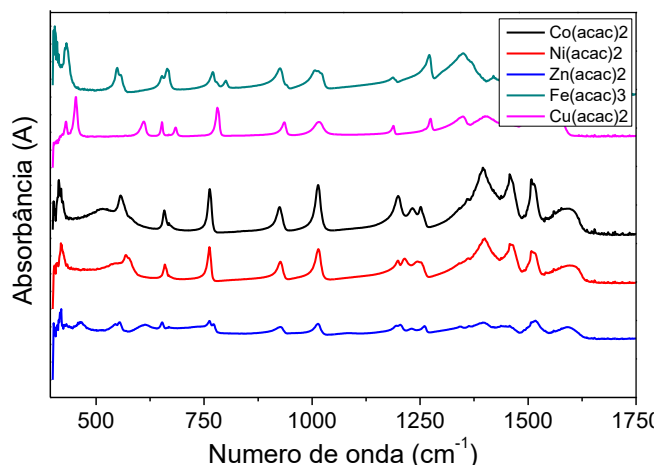


Figura 5 – Caracterização dos acetilacetatos por Espectroscopia no infravermelho (FTIR).

Os espectros mostram com nitidez a formação do complexo de interesse neste trabalho, tendo em vista as diferentes regiões de absorção observadas nos espectros. O precursor acetilacetonato forma complexos com qualquer metal e todos tendem a degradar em altas temperaturas formando os respectivos óxidos.

Os materiais obtidos na síntese solvotérmica de ferritas foram caracterizados estruturalmente por difração de Raios-X (DRX) e por espectroscopia no infravermelho (FTIR), conforme apresentado na Figura 6. e 7.

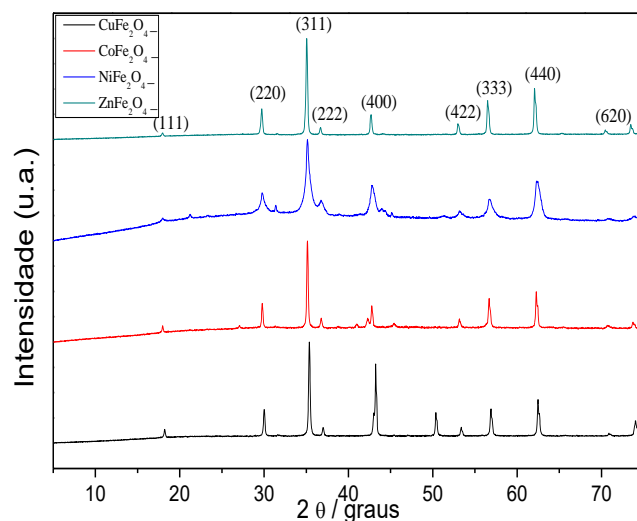


Figura 6 – Caracterização das nanopartículas por difração de raio-X das ferritas.

A partir dos difratogramas de raios-X apresentados é possível confirmar a fase cristalina das quatro ferritas obtidas no procedimento como indexados com os respectivos conjuntos de planos indicados na Figura 6. O tamanho do cristalito foi determinado através do programa *Analysis Using Diffraction (MAUD)* (Scardi, 1994), o mesmo faz uma simulação através de arquivos com resultados padrões de cada amostra e confirma que as fases obtidas são as ferritas propostas. Pelo software também foi estimado o tamanho de coerência cristalográfica, tais valores estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Tamanho de cristalito das ferritas obtidas por síntese solvotérmica utilizando acetilacetato como precursores.

Ferrita	Tamanho de cristalito/ nm
CoFe ₂ O ₄	179
CuFe ₂ O ₄	100
NiFe ₂ O ₄	163
ZnFe ₂ O ₄	132

As amostras também foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a técnica têm a finalidade de avaliar a superfície dos óxidos obtidos, aceito que, sendo sintetizados em solvente orgânico, possivelmente apresentam estruturas orgânicas ligadas à sua superfície após a síntese.

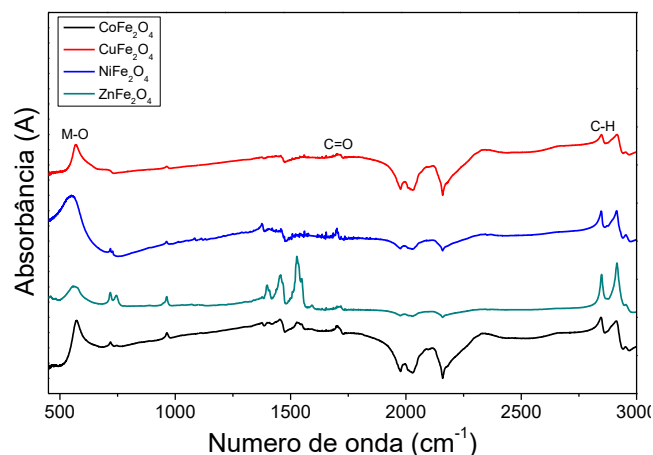


Figura 7 – Caracterização das nanopartículas por espectroscopia no infravermelho (FTIR).

Analisando os resultados da Figura 7, o comprimento de 450-600 cm⁻¹ refere-se à coordenação dos cátions de Cobre/Níquel/Cobalto/Zinco e Ferro com o oxigênio do óxido formado. A presença dos modos vibracionais na região de 1500 e entre 2846-2925 cm⁻¹ que refere-se a ligação simples carbono e hidrogênio confirmam a presença do grupo oleato ligado a superfície dos nanocristais.

A presença do grupo oleato contribui na estabilização da suspensão coloidal formada com as partículas dispersas em tolueno ao final do procedimento de lavagem.

4 CONCLUSÃO

As técnicas de caracterizações como difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho mostraram que as sínteses de acetilacetatos cristalizaram-se formando os produtos desejados com rendimento de 41% para o zinco, 96,60 para o cobre, 85,27% para o cobalto, 95,26% para o níquel. As respectivas técnicas também mostraram que método solvotérmico é eficiente para formação das nanopartículas de ferritas estabilizadas com tamanho de cristalito em torno de 100 nanômetros.

AGRADECIMENTOS

CNPQ e FAPES pelo apoio financeiro no desenvolvimento do trabalho. À UFES pela infraestrutura. Ao programa de pós-graduação em energia.

REFERÊNCIAS

ALVES, O. *Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. Parcerias Estratégicas*, 2010.

DALMASCHIO, C. J.. *Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais..*: Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2012.

VIANNA, J.. *Síntese e caracterização de ferritas do tipo MFe_2O_4 ($M = Fe$ e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais*. Universidade de Brasília, 2007.

HAZRA, S.; GHOSH, N. .Preparation of Nanoferrites and their Applications. (2014) -*Journal of nanoscience and nanotechnology*. Vol. 14, 1983–2000.DOI

LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. (2008) - *Chemical Reviews*. 108 (6), 2064–2110.

LEONEL, A. A.; SOUZA, C.. *Nanociência e nanotecnologia para o ensino de física moderna e contemporânea na perspectiva da alfabetização científica e técnica*. Florianópolis. 2009

MCCLURE, D. S. The distribution of transition metal cations in spinels. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 3, n. 3, p. 311-317, 1957/01/01 1957. ISSN 0022-3697.

MOURAO, H. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química nova*. vol.32 no:8.

NIEDERBERGER, M. et al. Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles: review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents. (2006) - *Journal of sol-gel science and technology*. 40:259-266.

P. SCARDI, L. LUTTEROTTI & P. MAISTRELLI, "Experimental Determination of the Instrumental Broadening in the Bragg-Brentano Geometry". *Powder Diffraction.*, 9 (3), pp.180-186, 1994

ZANETTI-RAMOS, B. G. O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimentos. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 89, n. 2, p. 95–101, 2015.