

Estudo comparativo dos métodos de combustão e sol-gel para obtenção de nanopartículas de CoFe_2O_4

R.S. de Biasi,* A.B.S. Figueiredo,**

A.A.R. Fernandes*** e C. Larica****

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas nanopartículas de CoFe_2O_4 usando os métodos de combustão homogênea, ondas de combustão e sol-gel. As partículas foram caracterizadas por difração de raios X e espectrometria Mössbauer. Os resultados mostraram que as amostras fabricadas por ondas de combustão são as que apresentam partículas menores, com um diâmetro médio $D_{\text{med}} = 2,7 \text{ nm}$. Por outro lado, as amostras fabricadas pelo método sol-gel são as que possuem partículas com uma distribuição mais estreita de tamanhos.

INTRODUÇÃO

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), com uma alta anisotropia magnetocristalina e uma grande estabilidade química, é um dos materiais mais promissores para aplicações biológicas que exigem nanopartículas magnéticas, como a ressonância magnética (MRI) e a hipertermia magnética.^{1,2} O objetivo deste trabalho é fazer um estudo comparativo dos métodos de combustão e

sol-gel para a obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

Preparação de amostras pelo método de combustão homogênea

Nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e glicina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ foram

* Engenheiro Eletrônico (PUC/RJ), Mestre em Ciências em Engenharia Eletrônica (PUC/RJ) e Ph.D. em Engenharia Eletrônica (Universidade de Washington, Seattle, EUA). É Professor Titular do IME.

** Bacharel em Física (Uerj), Mestre em Ciências em Física (PUC) e Doutora em Física (UFRJ). É Professora Adjunta da Uerj.

*** Físico (UFRJ), Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais (IME) e Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais (IME). É Professor Associado da UFES.

**** Físico (PUC/RJ), Mestre em Ciências em Física (CBPF) e Doutor em Físico (Imperial College Of Science And Technology, Inglaterra). É Professor Voluntário da UFES.

dissolvidos em água deionizada para obter a solução precursora, Os nitratos foram usados em concentrações estequiométricas. Três diferentes razões glicina/nitratos (G/N) foram usadas: 0.2, 0.5 e 1.5, nas quais a razão G/N é definida como a concentração de glicina na solução, em mols, dividida pela concentração total de nitratos (a soma da concentração de nitrato de ferro com a concentração de nitrato de cobalto) também em mols. A solução foi colocada em um cadinho de porcelana aquecido. A água excedente foi evaporada e, em seguida, foi realizada a ignição, aquecendo a solução a 120°C, o que gerou uma combustão homogênea em todo o material.

Preparação de amostras pelo método de ondas de combustão

A solução precursora, preparada como no item anterior, foi colocada em uma calha de porcelana com 75 mm de comprimento e 10 mm de largura. A água excedente foi evaporada e, em seguida, foi realizada a ignição, provocada por uma haste metálica colocada em uma das extremidades da calha, gerando uma onda de combustão que se propagou ao longo da calha.

Preparação de amostras pelo método sol-gel

As matérias-primas usadas foram o nitrato de ferro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, o nitrato de cobalto, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, e o etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. O valor em peso escolhido para a razão $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ foi 40/60. As proporções molares entre TEOS, etanol e H_2O e entre Fe e Co foram escolhidas como 1:4:11,67 e 2:1, respectivamente. Quantidades apropriadas de nitrato férrico e nitrato de cobalto foram dissolvidas em etanol e, em seguida, foram adicionados TEOS e H_2O . O gel resultante foi colocado para secar a 100°C

por 3h à atmosfera ambiente. As temperaturas de tratamento foram 800, 900, 1000 e 1100°C.

Métodos de medida

Os espectros de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro XPert Pro Panalitical com radiação K do Co ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O tamanho médio de partícula foi calculado a partir do alargamento do pico (311) usando a equação de Debye-Scherrer⁴

$$d = \frac{0.9\lambda}{W \cos\theta} \quad (1)$$

onde d é o diâmetro das partículas e W é a largura a meia altura da linha de difração.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em várias temperaturas entre 13 K e temperatura ambiente, usando uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ com uma atividade de aproximadamente 50 mCi.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE

A tabela 1 mostra os tamanhos médios de partícula, calculados a partir de espectros de raios X como os da figura 1, em amostras preparadas pelos três métodos.

Os espectros de Mössbauer da amostra 2 da tabela 1 aparecem na figura 2 para várias diferentes temperaturas de medida. Enquanto à temperatura ambiente é observado um dubleto quadrupolar atribuído à relaxação paramagnética,⁵ em baixas temperaturas observa-se um duplo sexteto que é característico da ferrita de cobalto.⁶ Calculando a razão entre a área sob o dubleto e a área sob os sextetos, é possível estimar a fração volumétrica das partículas bloqueadas para cada temperatura de medida. O resultado é mostrado na figura 3, na qual os pontos

Tabela 1 – Tamanho médio de partícula em amostras de CoFe_2O_4 preparadas por diferentes métodos

Amostra	Método ^a	Razão G/N	TT ^b (°C)	Tamanho (nm)
1	OC	0,2	–	2,7
2	OC	0,5	–	5,0
3	OC	1,5	–	17
4	CH	0,2	–	4,1
5	CH	0,5	–	10
6	CH	1,5	–	36
7	SG	–	800	13
8	SG	–	900	17
9	SG	–	1000	20
10	SG	–	1100	30

^a CH: combustão homogênea; OC: onda de combustão; SG: sol-gel.

^b TT: temperatura de tratamento.

são resultados experimentais e a curva é um ajuste à função log-normal cumulativa

$$f(T) = 0.5 + 0.5 \operatorname{erf} \left(\frac{\ln T - \mu}{\delta \sqrt{2}} \right) \quad (2)$$

onde T é a temperatura absoluta, $\operatorname{erf}(T)$ é a função de erro e μ e δ são parâmetros ajustáveis. O melhor ajuste foi obtido para $\mu = 4,72$ e $\delta = 1,66$.

A distribuição de temperaturas de desbloqueio do sistema é dada por^{7,8}

$$P(T) = C \left(\frac{1}{T} \right)^{1/3} \frac{df(T)}{dT} \quad (3)$$

onde C é uma constante de normalização.

A variação com a temperatura da equação 3 pode ser convertida em uma variação com o tamanho de partícula (fornecendo assim a distribuição de tamanhos de partícula) usando a relação^{7,8}

$$D(T) = \langle D \rangle \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/3}$$

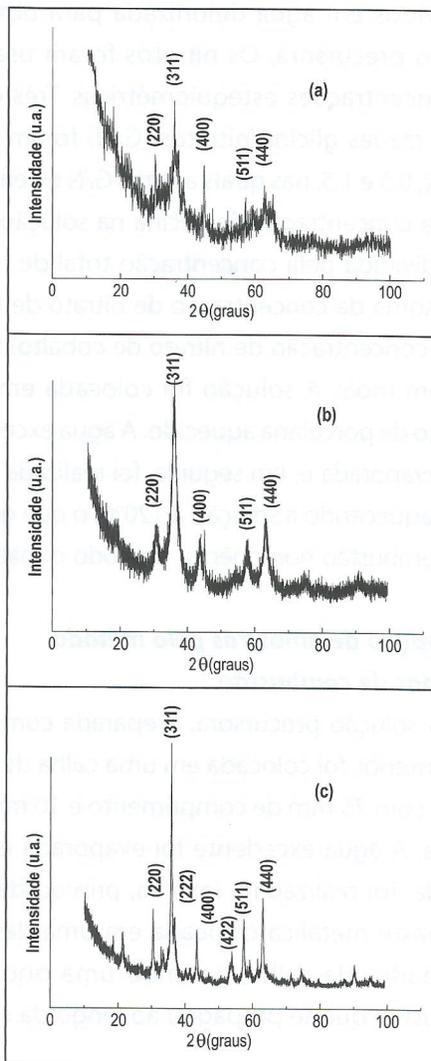


Figura 1 – Espectros de difração de raios X de amostras de CoFe_2O_4 preparadas pelo método de ondas de combustão usando diferentes razões G/N: (a) G/N = 0.2; (b) G/N = 0.5; (c) G/N = 1.5.

onde D é o tamanho das partículas, $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio das partículas e $\langle T_c \rangle$ é a temperatura média de bloqueio, dada por

$$\langle T_c \rangle = \frac{\int_0^{\infty} TP(T)dT}{\int_0^{\infty} P(T)dT}$$

O resultado é mostrado na figura 4, que é uma distribuição log-normal⁸ com um diâmetro mais provável $D_m = 1,80$ nm e um desvio padrão

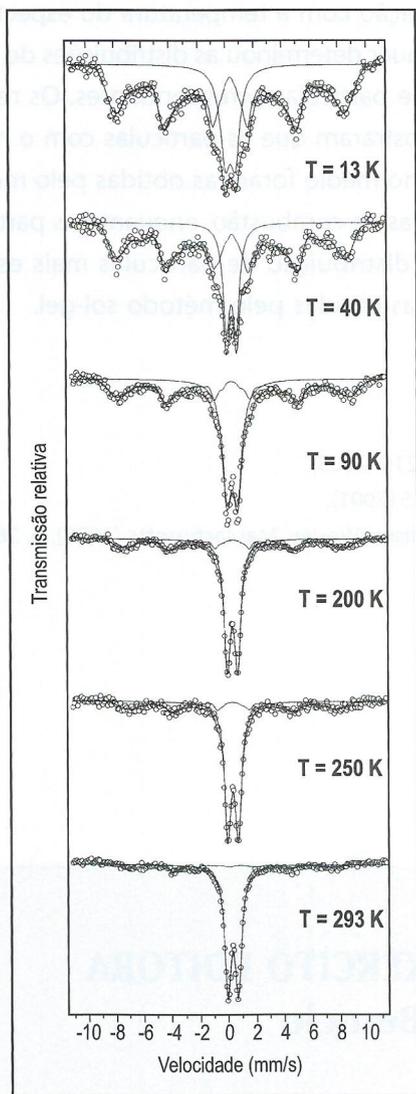


Figura 2 – Espectro de Mössbauer da amostra 2 em várias temperaturas.

$\sigma = 0,56$. A figura mostra também resultados análogos obtidos para as amostras 4 e 8. Os parâmetros da distribuição para as três amostras aparecem na tabela 2.

CONCLUSÕES

As técnicas de combustão e sol-gel foram usadas para preparar nanopartículas de CoFe_2O_4 . Os espectros de difração de raios X mostram

Tabela 2 – Parâmetros da distribuição de tamanhos de partícula em amostras escolhidas de CoFe_2O_4

Amostra	Método ^a	D_m^b (nm)	ΔD^c (nm)	$\Delta D/D_m$	σ^d	D_{med}^e (nm)
2	OC	1,8	2,6	1,4	0,56	5,0
4	CH	3,5	1,5	0,38	0,19	4,1
8	SG	16	0,5	0,03	0,01	17

^a CH: combustão homogênea; OC: onda de combustão; SG: sol-gel;

^b diâmetro mais provável; ^c largura a meia altura;

^d desvio padrão; ^e diâmetro médio.

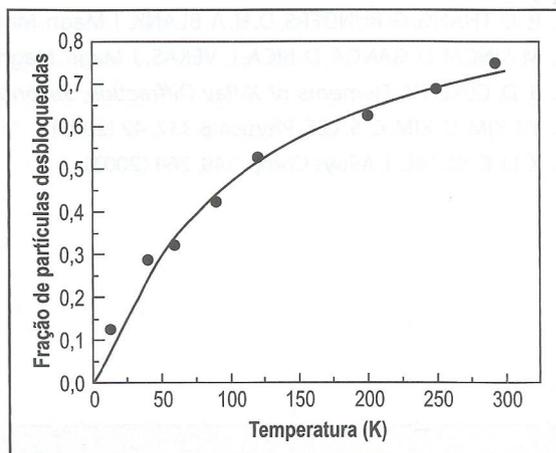


Figura 3 – Variação com a temperatura da fração volumétrica de partículas desbloqueadas na amostra 2, calculada a partir dos espectros de Mössbauer. Os pontos são resultados experimentais; a curva é um ajuste a uma função log-normal cumulativa (veja o texto).

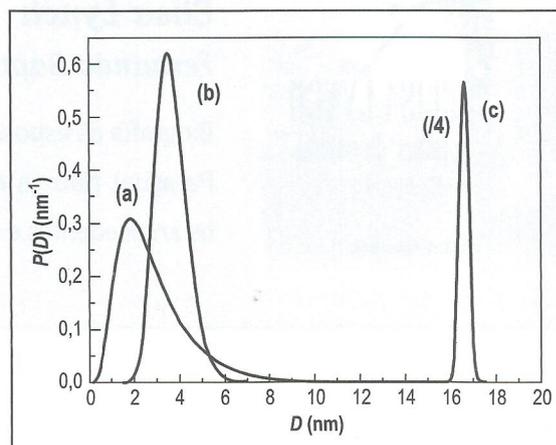


Figura 4 – Distribuição de tamanhos de partícula (a) na amostra 2; (b) na amostra 4; (c) na amostra 8.

picos alargados nas posições correspondentes à estrutura cristalina da ferrita de cobalto. Os espectros de Mössbauer mostram sinais de superparamagnetismo, confirmando que as partículas são de dimensões nanométricas. A análise dos espectros de difração de raios X permitiu calcular o tamanho médio das partículas em amostras preparadas por diferentes métodos, e a análise

da variação com a temperatura do espectro de Mössbauer determinou as distribuições de tamanhos de partícula correspondentes. Os resultados mostraram que as partículas com o menor tamanho médio foram as obtidas pelo método de ondas de combustão, enquanto as partículas com a distribuição de partículas mais estreita foram as obtidas pelo método sol-gel. **CIT**

Referências bibliográficas

1. P. D. THANG, G. RIJNDERS, D. H. A. BLANK, J. Magn. Magn. Mat. 295, 215 (2005).
2. M. SINCAI, D. GANGA, D. BICA, L. VEKAS, J. Magn. Magn. Mat. 225, 235 (2001).
4. B. D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition*, Addison-Wesley, Massachusetts (1978), p. 284.
5. Y. I. KIM, D. KIM, C. S. LEE, Physica B 337, 42 (2003).
6. X. LI, C. KUTAL, J. Alloys Comp. 349, 264 (2003).



BIBLIOTECA DO EXÉRCITO EDITORA Coleção General Benício

Elisa Lynch

Fernando Baptista

Biografia da esposa de Francisco Solano López — ditador do Paraguai. Narra a vida da protagonista, tendo como pano de fundo os antecedentes e as conseqüências da Guerra do Paraguai.