

**Síntese e caracterização morfológica e estrutural de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto****Synthesis, morphological and structural characterization of cobalt ferrite magnetic nanoparticle**

DOI:10.34117/bjdv6n6-471

Recebimento dos originais: 11/05/2020

Aceitação para publicação: 20/06/2020

**Kétlin Santos Alberton**

Discente do curso de bacharel em Engenharia Civil

Instituição: Instituto Federal de Rondônia, Campus Porto Velho Calama.

Endereço: Av. Calama, 4985 - Flodoaldo Pontes Pinto, Porto Velho - RO, Brasil

E-mail: ketlinalberton6@gmail.com

**Anne Beatriz Ramos Moraes**

Discente do curso técnico em Química

Instituição: Instituto Federal de Rondônia, Campus Porto Velho Calama.

Endereço: Av. Calama, 4985 - Flodoaldo Pontes Pinto, Porto Velho - RO, Brasil

E-mail: annebeatrizmoraes14@gmail.com

**Paulo Renda Anderson**

Mestre em Ensino de Física pela Universidade Federal de Rondônia.

Instituição: Instituto Federal de Rondônia, Campus Porto Velho Calama.

Endereço: Av. Calama, 4985 - Flodoaldo Pontes Pinto, Porto Velho - RO, Brasil

E-mail: paulo.anderson@ifro.edu.br

**Zillanda Teixeira R. Stein**

Licenciada em Pedagogia pela Universidade Federal de Rondônia.

Instituição: Universidade Federal de Rondônia.

Endereço: BR 364, Km 9,5 Porto Velho – RO, Brasil

e-mail: zillandateixeira@gmail.com

**Moacy José Stoffes Junior**

Mestre em Ensino de Física pela Universidade Federal de Rondônia.

Instituição: Instituto Federal do Paraná, Campus Telêmaco Borba.

Endereço: Rodovia PR 160, km 19,5 – Jardim Bandeirantes, Telêmaco Borba – PR, Brasil

E-mail: moacy.stoffes@ifpr.edu.br

**Clever Reis Stein**

Doutor em Física Pela Universidade de Brasília – UnB.

Instituição: Instituto Federal de Rondônia, Campus Porto Velho Calama.

Endereço: Av. Calama, 4985 - Flodoaldo Pontes Pinto, Porto Velho - RO, Brasil

E-mail: clever.stein@ifro.edu.br

**RESUMO**

Atualmente a Nanociência e a Nanotecnologia são consideradas uma das mais promissoras e fascinantes área do conhecimento científico e da tecnologia. No que tange a pesquisa da ciência básica como alicerce para aplicações tecnológica, uma das classes de materiais que apresentam potencial para inúmeras aplicações, são as nanopartículas magnéticas. E, dentre elas, as nanopartículas de ferritas de cobalto apresentam certas propriedades particulares que despertam o interesse em estudá-las. Porém, a descrição das propriedades dessas partículas, em escala manométrica, ainda não possui uma teoria completa que descreva de forma precisa as influências dos parâmetros de síntese nas propriedades, morfológicas, estruturais e magnéticas das nanopartículas. Neste contexto, apresentamos no presente artigo a síntese e a caracterização morfológica e estrutural de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto. O método de síntese utilizado foi o de co-precipitação química, foram sintetizadas duas amostras, uma com temperatura de reação a 40 °C e a outra a 80 °C. A caracterização foi realizada através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Raios X e, por meio da análise dos dados experimentais foi observado um aumento no diâmetro médio das partículas em decorrência da elevação da temperatura de síntese. O resultado deste estudo serve como fundamento para pesquisas utilizando outras técnicas experimentais.

**Palavras Chaves:** Nanopartícula magnéticas, Ferrita de Cobalto, Síntese, Caracterização.

**ABSTRACT**

Currently Nanoscience and Nanotechnology are considered one of the most promising and fascinating areas of scientific knowledge and technology. With regard to basic science research as a basis for technological applications, one of the classes of materials that have the potential for numerous applications, are magnetic nanoparticles. And among them, cobalt ferrite nanoparticles have certain particular properties that arouse interest in the study of their properties. However, the description of the properties of these particles on a nanometric scale, have not yet a complete theory that describes accurately the influences of synthesis parameters on morphological, structural and magnetic properties. In this context, we present in this article the synthesis and morphological and structural characterization of cobalt ferrite magnetic nanoparticle. The synthesis method used was chemical coprecipitation, two samples were synthesized, one with reaction temperature at 40 °C and other at 80 °C. The characterization was carried out through the techniques of Transmission Electron Microscopy and X-ray diffraction, and through the analysis of the experimental data, an increase in the average diameter of the particles was observed due to the increase in the synthesis temperature.

**Keywords:** Magnetic Nanoparticle, Cobalt ferrite. Synthesis, Characterization.

**1 INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos a pesquisa científica de sistemas nano-estruturados constituídos por nanopartículas magnéticas tem despertado o interesse de pesquisadores de diversas áreas do conhecimento, este fenômeno advém da versatilidade, da complexidade e das possibilidades de aplicações desses materiais. Dentro da classe de nanopartículas magnéticas, a ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , exibe determinadas propriedades que proporciona uma gama de aplicações tecnológica em múltiplos segmentos, tais como: fluidos magnéticos, entrega controlada de drogas [1], carregador de fármacos [2], hipertermia magnética [3], dispositivo de estocagem, spintrônica [4,5], dispositivos magneto-ópticos [6,7,8], contraste de imagem por ressonância magnética [9].

As ferritas de cobalto são substâncias ferrimagnéticas, apresentam magnetização espontânea significativa em temperatura ambiente e, acima da temperatura de Curie  $T_C$  passa a exibir comportamento paramagnético [10]. A estrutura cristalina da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é um spinel cúbico, com ordenamento ferrimagnético, sendo magneticamente dura [11,12], com alta coercividade em torno de 5400 Oe, magnetização de saturação normalmente da ordem de 80 emu/g, a temperatura ambiente [13], apresenta uma dureza mecânica e notável estabilidade química [12]. As ferritas de cobalto são compostos iônicos caracterizado por ser o único tipo de ferrita spinel simples com constante de anisotropia positiva [10].

Mediante variação dos parâmetros de sínteses é possível controlar tamanho médio, cristalinidade, morfologia e uniformidade granulométrica e estruturais das amostras produzidas. Apesar do desenvolvimento de múltiplas rotas de sínteses, a produção de ferritas de cobalto com tamanho e propriedades magnéticas desejáveis ainda se apresenta como um desafio científico [14,15,16]. Com base neste panorama, o presente artigo tem como escopo principal a descrição da rota de síntese de amostras de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto, produzidas em diferentes temperaturas, apresentar a caracterização estrutural e morfológica e, mensurar a influencia das diferentes energias térmicas nas propriedades físicas das amostras sintetizadas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

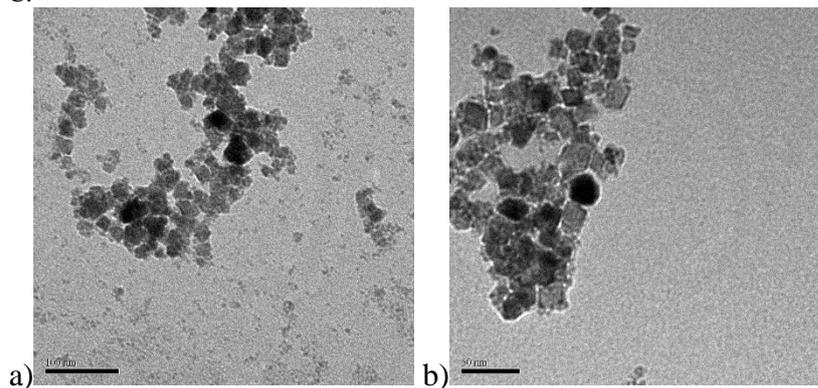
O processo de síntese utilizado para produzir as amostras de ferrita de cobalto estudadas nesse trabalho foi o método de co-precipitação química, o qual é amplamente conhecido na literatura [17]. Este método de síntese oferece inúmeras vantagens, tais como: homogeneidade química, partículas com estreita distribuição de tamanho, temperaturas de sintetização controláveis, baixas reações, valores acessíveis de reagentes e equipamento para realizar a síntese, economia de tempo e fácil produção em larga escala [18].

As amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram sintetizada com volume estequiométrico de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  de 1:2, esses íons foram diluídos em uma solução de HCl de concentração molar de 0,01 M, essa solução foi deixada sob agitação a 300 rpm por 20 minutos, em seguida foi acrescentado uma solução de NaOH de concentração 4,8 mol/L, permanecendo por mais 30 minutos em agitação. Esse procedimento foi utilizado nas sínteses das duas amostras produzidas nessa pesquisa. O único parâmetro modificado foi a temperatura na qual foi realizada a síntese, as reações químicas foram executadas nas temperaturas de 40 e 80° C, originando as amostras denominadas T40CoFe e T80CoFe, respectivamente.

**3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A caracterização morfológica e física das amostras foram realizada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão MET. As micrografias das amostras são apresentadas na figura 1. Observa-se que ambas apresentaram morfologias semelhantes, com simetrias análogas e bem definidas.

Figura 1 – Micrografia eletrônica das amostras T40CoFe e T80CoFe, parte a e b respectivamente. O único parâmetro de síntese diferente nas duas amostras foi a temperatura na qual a síntese foi realizada, a primeira (T40CoFe) a 40 °C e a segunda (T80CoFe) a 80 °C.

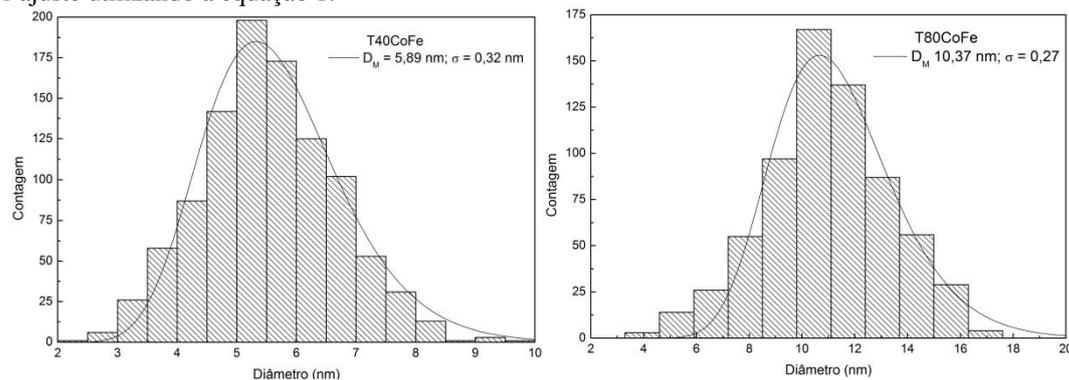


O cálculo do diâmetro médio das nanopartículas magnéticas, bem como o desvio padrão médio em torno deste valor [18], foi utilizado pelo ajuste estatístico dos dados experimentais de MET, aplicando a seguinte função log normal [19,20,21]:

$$P(D) = \frac{\exp(2\sigma_M^2)}{D_M \sigma_M \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_M}\right)}{2\sigma_M^2}\right] \quad (1)$$

Onde  $D_M$  é o diâmetro médio das partículas da amostra e  $\sigma_M$  é o desvio médio em torno deste valor [22]. Na figura 2, são apresentados os histogramas e os respectivos ajustes utilizando a equação 1, e na tabela 1 são apresentados os resultados obtidos a partir desta análise.

Figura 2 – Histogramas da contagem do diâmetro médio para as amostras T40CoFe e T80CoFe, a linha sólida representa o melhor ajuste utilizando a equação 1.



Como pode ser observado nos gráficos a amostra T40CoFe apresentou um diâmetro médio menor do que a T80CoFe, ressaltando que a única diferença na rota de síntese de ambas foi a variação de temperatura, este fato, justifica o maior diâmetro médio da amostra T80CoFe em detrimento da temperatura de sínteses, 80 °C, enquanto a amostra T40CoFe foi sintetizada a 40 °C.

Tabela 1: Diâmetro físico médio ( $D_M$ ) e desvio médio ( $\sigma_M$ ) obtidos das medidas de MET e o diâmetro cristalino ( $D_{hkl}$ ) obtido da largura a meia altura da reflexão do pico (311) dos difratogramas de Raios X.

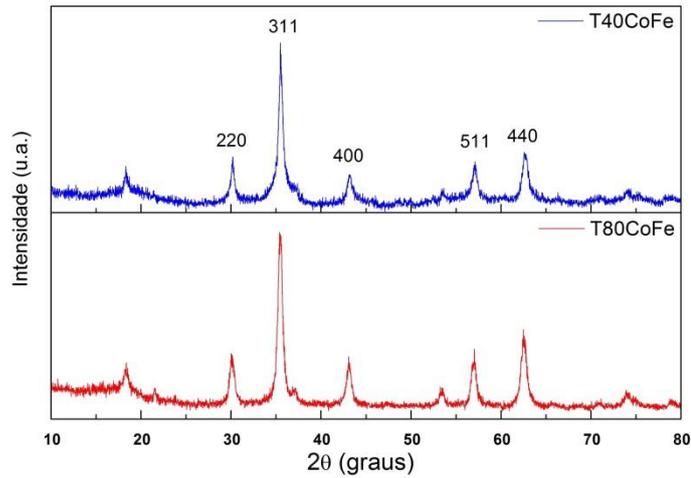
Amostras	$D_M$ (nm)	$\sigma_M$	$D_{hkl}$ (nm)
T40CoFe	5,89	0,32	5,4
T80CoFe	10,37	0,27	8,1

O diâmetro médio cristalino e a cristalinidade das amostras foram determinados por meio da técnica de difração de raios X, usando radiação Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram medidos em modo de varredura contínua com uma taxa de 2 graus por minuto, o intervalo de medida de  $2\theta$  foi de 10 – 80°. O diâmetro médio cristalino foi estimado utilizando a equação de Scherrer's [23,24]:

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (3 1 1). Os valores obtidos destes ajustes estão expostos na ultima coluna da tabela 1 e, na figura 3 são apresentados os resultados experimentais para as duas amostras.

Figura 3 – Difratomogramas de Raios X para as amostras T40CoFe e T80CoFe. Os principais picos são assinalados com os respectivos valores dos índices (h k l) de reflexão.



Uma análise comparativa entre os valores teóricos da ficha catalográfica padrão (JCPDS card No. 22-1086) com os resultados experimentais obtidos, aferisse que ambas são bem indexadas à ficha catalográfica padrão, apresentam estruturas spinel cúbico ( $Fd-3m$  (227)). Este resultado comparativo está apresentado na tabela 2, onde foi mensurado os principais picos de reflexão e comparado com a ficha padrão de referência.

Tabela 2: posição de reflexão ( $2\theta$ ) e a respectiva intensidade relativa ( $I_{hkl}$ ) para as amostras T40CoFe e T80CoFe. Os valores indexados a ficha catalográfica padrão para ferrita de cobalto (JCPDS card No. 22-1086), são apresentados na última linha.

$hkl \rightarrow$	2 2 0		3 1 1		4 0 0		5 1 1		4 4 0	
Amostras $\downarrow$	$2\theta$	$I_{hkl}$								
<b>T40CoFe</b>	30,2	38,8	35,5	100	43,1	29,2	57,1	36,1	62,7	40,1
<b>T80CoFe</b>	30,2	40,2	35,4	100	43,1	37,8	57	42,8	62,5	50,9
<b>JCPDS card</b>	30,08	30	35,43	100	43,05	20	56,97	30	62,58	40

A análise dos dados de MET e Raios X, evidenciou que o aumento da temperatura de síntese de 40 °C para 80 °C proporcionou um crescimento no diâmetro médio físico e cristalino das nanopartículas magnéticas que compõem a amostra T80CoFe, este fenômeno está relacionado ao acréscimo da energia térmica que colabora no processo de nucleação dos caroços magnético e favorece ao crescimento médio das nanopartículas magnéticas.

#### 4 CONCLUSÃO

Neste estudo foi apresentado as sínteses de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto pelo método de co-precipitação química em meio aquoso. Foram sintetizadas duas amostras com a mesma estequiometria química, o único parâmetro que foi alterado de uma amostra pra outra foi a temperatura na qual a síntese foi realizada, a primeira, todo o procedimento foi executado a 40 °C (amostra T40CoFe), enquanto a segunda a 80 °C (amostra T80CoFe). O estudo da influência da variação da temperatura na rota de sínteses, foi analisado através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Difração de Raios X. As análises dos resultados experimentais mostraram que a elevação da temperatura de síntese proporcionou um aumento no diâmetro médio das nanopartículas da amostra, resultado evidenciado pelas duas técnicas utilizadas. Apesar da variação do diâmetro de uma amostra pra outra, a análise dos difratograma mostrou que ambas apresentaram espectros de difração de Raios X com os principais picos de reflexão semelhantes aos da ficha cristalográfica padrão. Por fim, esta caracterização cristalográfica e morfológica apresentada pode servir de base para uma pesquisa mais ampla, utilizando outras técnicas experimentais, das quais, os resultados podem assessorar em uma possível aplicação tecnológica de amostras desta natureza.

#### REFERÊNCIAS

- [1] E. Tirosh, G. Shemer, G. Markovich, Chem. Mater., v 18 p. 465, 2006.
- [2] Z. Iatridi, K. Vamvakidis, I. Tsougos, K. Vassiou, C. Dendrinou-Samara, and G. Bokias, ACS Applied Materials and Interfaces. v 8, p. 35059, 2016.
- [3] H. Gu, K. Xu, Z. Yang, C. K. Chang, B. Xu Chem. Commun. v 34 p. 4270, 2005.
- [4] G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, Journal of Magnetism and Magnetic Materials v 311 p. 10 2007.
- [5] U. Luders, A. Barthelemy, M. Bibes, K. Bouzehouane, S. Fusil, E. Jacquet, J. P. Contour, J. F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Fert, Adv Mater v 18, p. 1733, 2006.
- [6] L. M. O. C. Merat, L. R. Menezes, E. O. Silva, Efeito de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> e ZnO sobre propriedades ópticas e mecânicas do policarbonato visando sua aplicação em lentes oftálmicas Brazilian Journal of Development. v 6, n 3, p. 13977 2020.
- [7] S. Das Shyamal, M. Bououdina, C. Manoharan, Dependence of structure/morphology on electrical/magnetic properties of hydrothermally synthesised cobalt ferrite nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v 493, p. 165, 2020.
- [8] K. Skeff Neto, A. F. Bakuzis, P. C. Morais, A. R. Pereira, The influence os aggregates and relative permeability on the magnetic birefringence in ionic magnetic fluids. Journal of Applied Physics. v 89, p. 3362, 2001.
- [9] P. C. Morais, J. G. Santos, K. Skeff Neto, F. Pelegrini, M. Cuyper, Magnetic resonance of magnetic fluid and magnetoliposome preparations. Journal Magnetism and Magnetic Materials. v 293, p. 526, 2005.

- [10] B. D. Cullity, Introduction to magnetic materials. Addison Wesley Publishing Company, 1972.
- [11] A. Sathya, P. Guardia, R. Brescia, N. Silvestri, G. Pugliese, S. Nitti, L. Manna, and T. Pellegrino, Chemistry of Materials. v 28, p. 1769, 2016.
- [12] D. Li, H. Yun, B. Diroll, V. V. T. Doan-nguyen, J. C. Kikkawa, and C. B. Murray, Chemistry of Materials. v 28, p. 480, 2016.
- [13] C. R. Stein, M. T. S. Bezerra, G. H. A. Holanda, J. André-Filho, P. C. Morais, AIP Advances v 8, p. 056303, 2018.
- [14] A. M. Amanda, S. C. Mills, J. S. Andrew, Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via electrospraying into a liquid collector. Journal of Materials Research. v 35 p. 864, 2020.
- [15] D. Uzunoglu, M. Ergut, P. Karacabey, A. Ozer, Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles via chemical precipitation as na effective photocatalyst for photo Fenton-like degradation of methylene blue. Desalination and Water Treatment. v 172, p. 96, 2019.
- [16] S. Das Shyamal, M. Bououdina, C. Manoharan, The influence of cationic Surfactant CTAB on optical, dielectric and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. Ceramics International. v 46, p. 11705, 2020.
- [17] R. Massart, Magnetic fluid and process for obtaining them. 4329241. US Patent 1982.
- [18] Z. B. Huang, F. Q Tang, Journal of Colloid and Interface Science v. 281, p. 432, 2005.
- [19] B. M. Lacava, R. B. Azevedo, L. P. Silva, A. G. M. Lacava, K. Skeff Neto N. Buske, P. C. Morais, Applied Physics Letters., v. 77, (2000), p. 1876.
- [20] A. F. Bakuzis, K. Skeff Neto, L. P. Silva, R. B. Azevedo, P. C. Morais, Experimental evidence of monomer contribution to the static magnetic birefringence in magnetic fluids. Journal of Applied Physics. v 90, p. 891 2001.
- [21] B. Payet, D. Vincent, L. Delaunay, G. Noyel, Journal of Magnetism and Magnetic Materials v 186, p. 168, 1998.
- [22] P. C. Morais, V. K. Garg, A. C. Oliveira, L. P. Silva, R. B. Azevedo, A. M. L. Silva, E. C. D. Lima, Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v 225, p. 37, 2001.
- [23] B. D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction. Massachusetts: Addison Wesley: Reading, 1978.
- [24] M. Sundararajan, L. J. Kennedy, P. Nithya, J. J. Vijaya, M. Bououdina, Visible light driven Photocatalytic degradation of rhodamine B using Mg doped cobalt ferrite spinel nanoparticles synthesized by microwave combustion method. Journal of Physics and Chemistry of Solids. v 108, p. 61, 2017.