

Distribuição de tamanhos de nanopartículas de magnesioferrita sinterizadas por coprecipitação

R. S. de Biasi*, D.C.S. Rodrigues*
e L.H.G. Cardoso* e J.B. Campos**

RESUMO

Graças a propriedades especiais, como superparamagnetismo, as nanopartículas magnéticas possuem importantes aplicações tecnológicas, ambientais e médicas. Neste trabalho, nanopartículas de magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) foram preparadas por coprecipitação valendo-se de soluções de cloretos de ferro e magnésio. Em comparação com os métodos tradicionais, esse método apresenta como vantagens o baixo custo, a simplicidade e o uso de temperaturas de recozimento moderadas. As propriedades das nanopartículas foram investigadas usando difração de raios X para determinar o tamanho médio dos domínios cristalográficos e espectroscopia Mössbauer para obter a distribuição de tamanhos das partículas. Os resultados mostraram que o método de coprecipitação produz partículas de tamanho razoavelmente uniforme.

INTRODUÇÃO

As propriedades físicas e químicas das ferritas nanométricas podem ser muito diferentes das que esses compostos exibem na forma normal. A magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) é um dos mais interessantes desses novos materiais magnéticos porque, graças à pequena anisotropia magnetocristalina, propriedades superparamagnéticas estão presentes em temperaturas relativamente baixas e/ou altos campos magnéticos. O objetivo deste trabalho foi investigar o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de nanopartículas de $MgFe_2O_4$ sintetizadas por coprecipitação [1], uma técnica rápida, simples e relativamente barata. O tamanho

médio das partículas foi determinado por difração de raios X, enquanto a distribuição de tamanhos foi obtida medindo, para várias temperaturas, as intensidades relativas dos espectros Mössbauer associados a partículas superparamagnéticas e a partículas ferrimagnéticas, um método anteriormente aplicado com sucesso [2] a outra ferrita nanométrica, $CoFe_2O_4$.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

Quantidades estequiométricas de $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ foram dissolvidas em água deionizada.

* Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais – Instituto Militar de Engenharia.

** Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais – Instituto Nacional de Tecnologia.

zada para obter a solução precursora. Essa solução foi adicionada a uma solução 6M de NaOH, sob agitação vigorosa, e tratada por 2h a 100°C. O precipitado resultante foi filtrado, lavado com água destilada e tratado termicamente em um forno de mufla por 1h, em quatro temperaturas diferentes (200, 300, 500 e 700°C).

Medidas

Os espectros de raios X foram obtidos em um difractômetro X'Pert PRO PANalytical com radiação Co K α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). O tamanho médio das partículas foi calculado a partir do alargamento das linhas usando o programa TOPAS [3], edição acadêmica.

Os espectros Mössbauer foram colhidos em várias temperaturas, entre 13K e temperatura ambiente, em um instrumento não comercial, que utilizava uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ com uma atividade de aproximadamente 50mCi.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISE

A Tabela 1 mostra a composição de fases e o tamanho médio de partícula, determinados a par-

Tabela 1 – Composição de fases de amostras recozidas por 1h a 200, 300, 500 e 700°C

T_r (°C)	Composição	Tamanho de Partícula (nm)
200	76% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 24% MgO	2,2 1,4
300	79% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 21% MgO	2,3 1,5
500	100% MgFe_2O_4	3,7
700	80% MgFe_2O_4 12% MgO 8% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10,0 31,0 43,0

tir dos espectros de raios X, para amostras tratadas termicamente em quatro temperaturas diferentes. Os espectros das amostras tratadas a 500 e 700°C aparecem na Fig. 1.

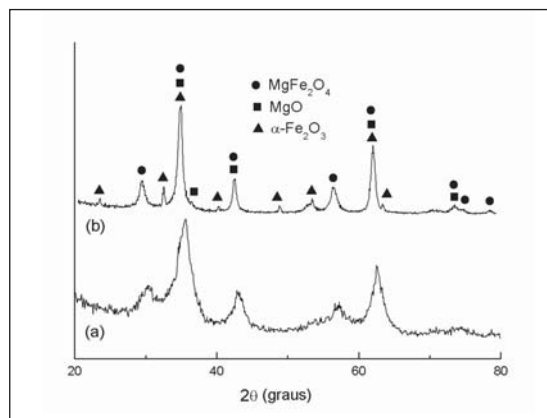


Figura 1 – Espectros de difração de raios X de amostras tratadas termicamente por 1h (a) a 500°C e (b) a 700°C.

O espectro Mössbauer de uma amostra tratada a 500°C é mostrado na Fig. 2 para várias temperaturas de medida.

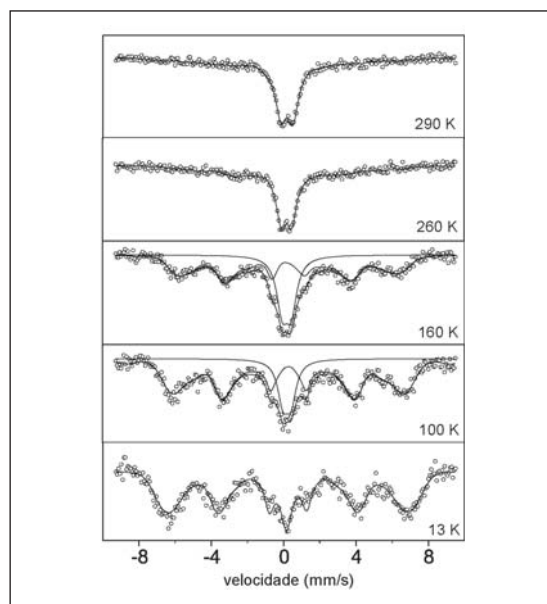


Figura 2 – Espectros Mössbauer a várias temperaturas de uma amostra tratada a 500°C.

Enquanto, à temperatura ambiente, o espectro é um dubleto por causa do comportamento superparamagnético, em baixas temperaturas, observa-se o sexteto característico da magnetoferrita [1]. Medindo a razão entre a área sob o dubleto e a área sob o sexteto, é possível estimar a fração volumétrica das partículas não bloqueadas em função para cada temperatura de medida.

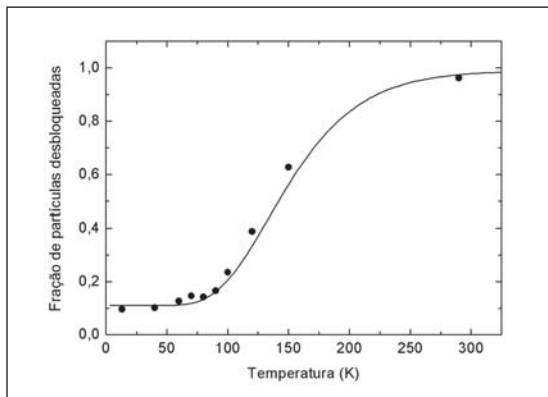


Figura 3 – Variação com a temperatura da fração volumétrica de partículas desbloqueadas em uma amostra tratada a 500°C, calculada a partir dos espectros Mössbauer. Os pontos são resultados experimentais; a curva contínua é um ajuste a uma função cumulativa log-normal.

O resultado aparece na Fig. 3, em que os pontos indicam os resultados experimentais, e a curva é um ajuste a uma função cumulativa log-normal da forma,

$$f(T) = C_1 + C_2 \operatorname{erf}\left(\frac{\ln T - \mu}{\delta \sqrt{2}}\right) \quad (1)$$

onde T é a temperatura absoluta, $\operatorname{erf}(T)$ é a função de erro, C_1 e C_2 são constantes e μ e δ são parâmetros ajustáveis. O melhor ajuste foi obtido para $C_1=0,55$, $C_2=0,44$, $m=5,00$ e $d=0,32$.

A distribuição de temperaturas de desbloqueio do sistema é dada por [4,5],

$$P(T) = C \left(\frac{1}{T}\right)^{1/3} \frac{df(T)}{dT} \quad (2)$$

onde C é uma constante de normalização.

A variação com a temperatura da Eq. 2 pode ser convertida em variação com o diâmetro das partículas (refletindo assim a distribuição de tamanho das partículas) usando a relação [4,5],

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

onde D é o diâmetro das partículas, $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio das partículas, estimado a partir das medidas de raios X, e $\langle T_c \rangle$ é a temperatura média de bloqueio, dada por

$$\langle T_c \rangle = \frac{\int_0^\infty TP(T)dT}{\int_0^\infty P(T)dT} \quad (4)$$

O resultado, que aparece na Fig. 4, é uma distribuição log-normal com diâmetro médio $\langle D \rangle = 3,7 \text{ nm}$, diâmetro mais provável $D_m = 3,6 \text{ nm}$ e largura a meia altura $\Delta D = 1,0 \text{ nm}$.

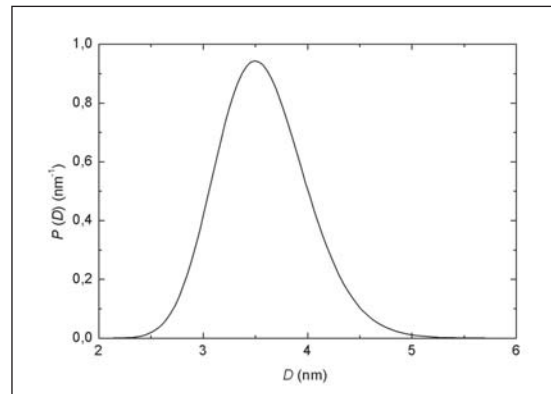


Figura 4 – Distribuição de tamanhos de partícula em uma amostra tratada a 500°C.

CONCLUSÕES

A técnica de coprecipitação foi usada para preparar nanopartículas de MgFe_2O_4 , tratadas termicamente em quatro temperaturas diferentes. Os espectros de difração de raios X revelam que a composição e o tamanho das partículas são in-

fluenciados pela temperatura de tratamento. Os espectros Mössbauer exibem um comportamento superparamagnético, confirmando que o tamanho das partículas é nanométrico. Analisando a variação com a temperatura dos espectros Mössbauer, foi possível determinar a distribuição de tamanho das partículas. Os resultados sugerem que a técnica de coprecipitação pode ser usada para sintetizar

nanopartículas de magnesioferrita com uma distribuição de tamanhos razoavelmente uniforme.

Agradecimento

Os autores agradecem ao Prof. Dalber Ruben Sanchez Candela e ao Prof. João Batista Marmon da Cunha pela ajuda nas medidas dos espectros Mössbauer.



Referências

- [1] Q. Chen, A.J. Rondinone, B.C. Chakoumakos, Z.J. Zhang. *Synthesis of superparamagnetic MgFe₂O₄ nanoparticles by coprecipitation*, J. Magn. Magn. Mater. 194 (1999) 1-7.
- [2] R.S. de Biasi, A.B.S. Figueiredo, A.A.R. Fernandes, C. Larica. *Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using combustion waves*, Solid State Commun. 144 (2007) 15-17.
- [3] <http://www.bruker-axs.de/topas.html>
- [4] R.S. de Biasi, W.S.D. Folly. *Use of ferromagnetic resonance to determine the size distribution of magnetic particles*, Physica B 321 (2002) 117-119.
- [5] R.S. de Biasi, E.C. Gondim. *Use of ferromagnetic resonance to determine the size distribution of gamma-Fe₂O₃ nanoparticles*, Solid State Commun. 138 (2006) 271-274.