

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{ThFe}_2\text{O}_4$ UTILIZANDO O MÉTODO DE COMBUSTÃO\*

Isadora Conceição Gonçalves<sup>1</sup>  
Ronaldo Sergio de Bias<sup>2</sup>  
André Ben-Hur da Silva Figueiredo<sup>3</sup>  
Claudio Luiz de Oliveira<sup>4</sup>

## Resumo

Foi investigada a possibilidade de sintetizar nanopartículas de ferrita de tório ( $\text{ThFe}_2\text{O}_4$ ) pelo método de combustão, usando razões glicina/nitrato G/N = 1 e 2. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) e difração de raios X (DRX). Na amostra produzida com G/N = 2, foi observada uma banda de vibração do sítio octaédrico do Th-O em  $547,7 \text{ cm}^{-1}$ , indicando a provável formação de ferrita de tório. No difratograma da mesma amostra, foi observada uma fase cúbica do tipo espinélio, atribuída à ferrita de tório. O tamanho médio dos cristalitos dessa fase, estimado a partir dos difratogramas pelo método de Debye-Scherrer, é da ordem de 65 nm.

**Palavras-chave:** Ferrita; Tório; IV-TF; Combustão homogênea.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{ThFe}_2\text{O}_4$ NANOPARTICLES USING THE COMBUSTION METHOD

### Abstract

We investigated the possibility of synthesizing thorium ferrite nanoparticles ( $\text{ThFe}_2\text{O}_4$ ) by the combustion method, using with glycine/nitrate ratios G/N = 1 and 2. The samples were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray diffraction (DRX). In the sample produced with G/N = 2, we observed a vibration band of the octahedral site of Th-O at  $547,7 \text{ cm}^{-1}$ , suggesting a probable thorium ferrite phase. In the diffractogram of the same sample, we observed a cubic spinel-type phase, attributed to thorium ferrite. The average crystallite size of this phase, estimated from the diffractograms using the Debye-Scherrer method, was of the order of 65 nm.

**Keywords:** Ferrite; Thorium; FTIR; Homogeneous combustion.

<sup>1</sup> Mestre, Doutoranda, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> PhD, Professor, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Doutorado, Professor, Seção de Engenharia de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> PhD, Professor, Seção de Engenharia Nuclear, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

As ferritas cúbicas com estrutura espinélio de fórmula  $MFe_2O_4$ , em que M é um metal divalente [1], como, por exemplo, Fe, Zn, Mn, Ni e Co, são materiais com várias aplicações no campo da medicina e eletrônica, entre outros, devido a suas características físicas (apresentam caráter magnético) e morfológicas (nanopartículas) [2]. Um elemento químico que apresenta valência predominante 4+, mas também apresenta indícios de valência catiônica 2+ é o Tório [3], porém não existe estudo reportando uma rota de síntese da ferrita de tório, apenas estudos de simulação ou de ferritas mistas [4-6]. Neste trabalho foi investigada a síntese de  $ThFe_2O_4$  por combustão, um método fácil e econômico, que permite obter materiais com alto grau de pureza.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

As amostras de ferrita de tório foram preparadas pelo método de combustão, em que foram utilizados nitratos de ferro e de tório com 98% de pureza da marca Aldrich, e glicina com 98,5% de pureza da marca Aldrich. De acordo com a estequiometria de  $ThFe_2O_4$ , foram solubilizados os reagentes em água deionizada, para a formação de amostras com G/N = 1 e 2, chamadas, respectivamente, de GN1 e GN2. As soluções foram aquecidas em uma placa quente a aproximadamente 100 °C para ocorrer a evaporação da água e, em seguida, a combustão das amostras, formando ferrita.

#### 2.1.1 Caracterização

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF), em um espectrômetro Simadzu IRPrestige21 em pastilhas de KBr, e também foi obtido o difratograma da amostra GN2 em um difratômetro X Pert Pro Panalitical com um alvo de cobre ( $\lambda = 0,154$  nm).

### 2.2 Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a comparação entre os espectros IV-TF das amostras de  $ThFe_2O_4$  com diferentes razões G/N.

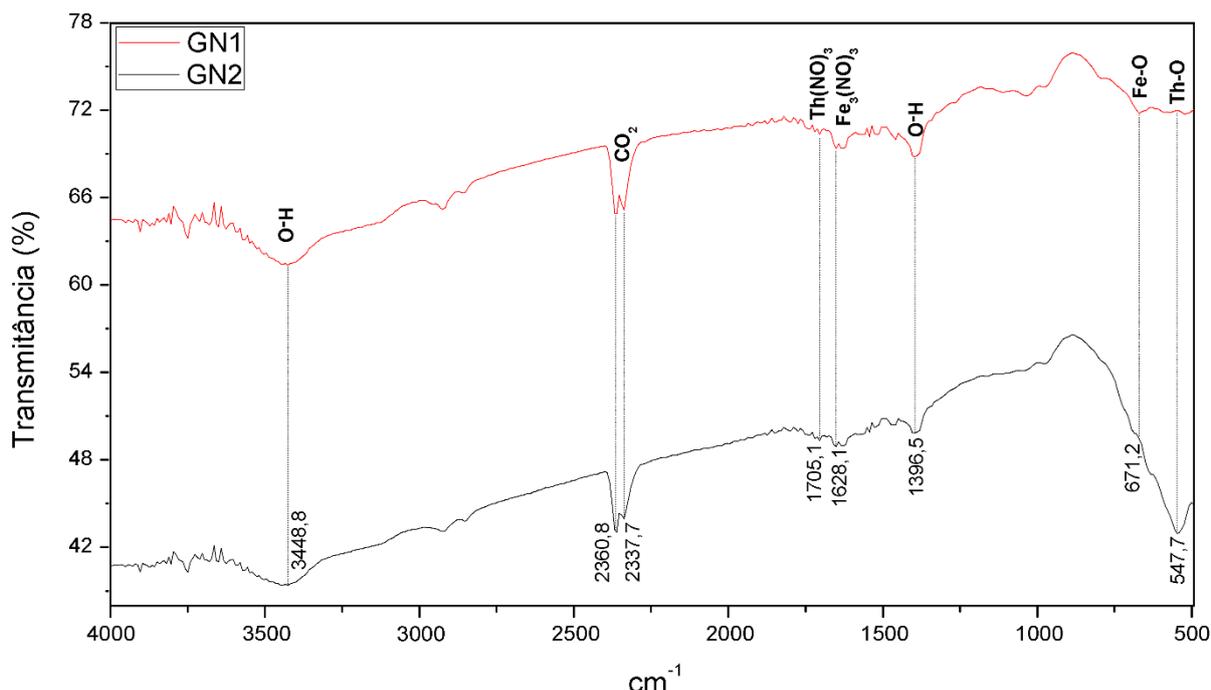


Figura 1. Espectro IV-FT das amostras GN1 e GN2.

Ambas as amostras apresentam a banda  $671,2 \text{ cm}^{-1}$ , proveniente da absorção metal-oxigênio na posição tetraédrica de estiramento do grupo Fe-O [7]. As bandas  $1396,5 \text{ cm}^{-1}$  [8] e  $3448,8 \text{ cm}^{-1}$  [9] são oriundas de estiramentos do grupo O-H, indicando absorção de água pelas amostras. As bandas  $1705,1 \text{ cm}^{-1}$  [10] e  $1628,1 \text{ cm}^{-1}$  [11] indicam, respectivamente, a presença de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Fe}_3(\text{NO}_3)_3$ , sugerindo que a síntese de ferrita, nos dois casos, foi apenas parcial. As bandas  $2337,7 \text{ cm}^{-1}$  e  $2360,8 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à absorção de moléculas de  $\text{CO}_2$  da atmosfera [12] e, por fim, a banda  $547,7 \text{ cm}^{-1}$ , presente apenas na amostra GN2, indica a presença de metal-oxigênio na posição octaédrica de estiramento do grupo Th-O [13].

A Figura 2 apresenta o difratograma da amostra GN2, em que foram identificadas duas fases, dióxido de tório e um material de estrutura espinélio. Os picos associados à estrutura espinélio, característica das ferritas cúbicas, estão indicados pelos respectivos planos de difração; os outros picos são atribuídos ao dióxido de tório.

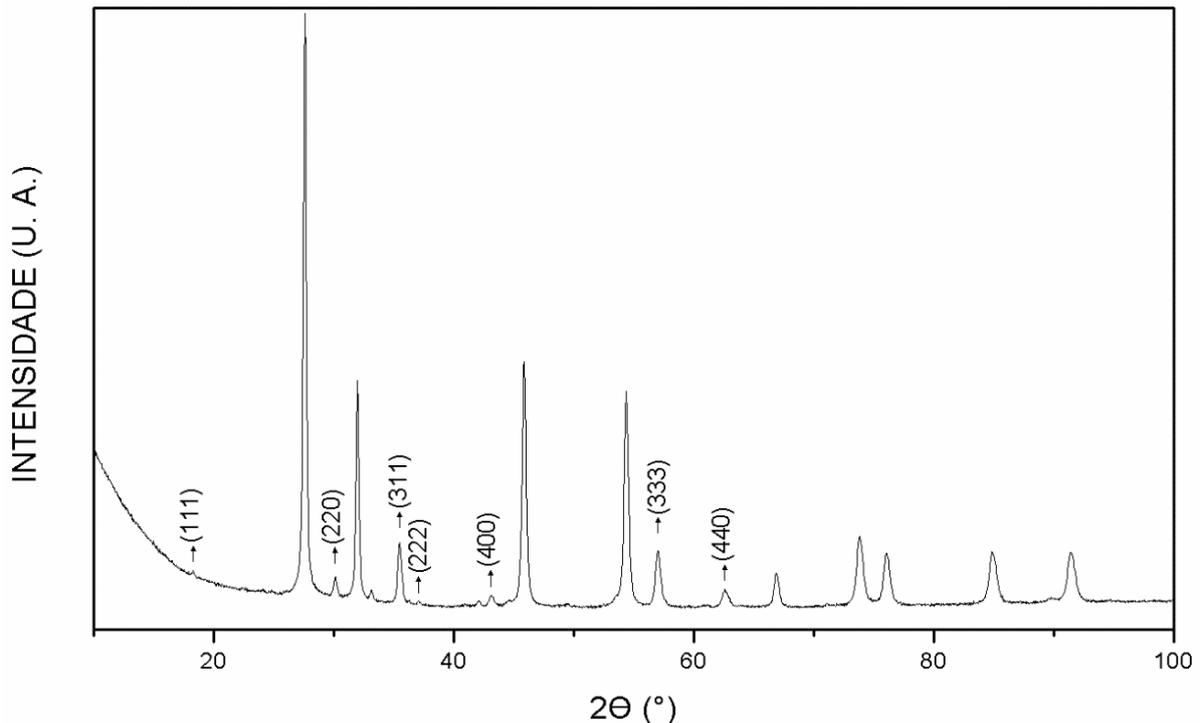


Figura 2. Difratoograma da amostra GN2.

Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos foi utilizada a equação de Debye-Scherrer

$$d = 0,89\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

em que  $d$  é o tamanho médio dos cristalitos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada (0,154 nm para a linha  $K\alpha$  do cobre),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (o pico 311, no caso) e  $\theta$  é a posição do pico [14]. O valor encontrado foi  $d = 65$  nm.

### 3 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por IV-TF mostram que, nas duas amostras, a síntese de ferrita não foi total, pois foram observadas bandas de vibração características dos nitratos de tório e ferro. Entretanto, foi possível constatar a provável formação de nanopartículas de  $\text{ThFe}_2\text{O}_4$  na amostra com GN2 devido à identificação de uma estrutura espinélio pelo método de DRX com tamanho médio de cristalito de 65 nm e de uma banda de vibração característica de Th-O pelo método de IV-TF. Como a concentração de ferrita foi relativamente pequena em relação à concentração de  $\text{ThO}_2$ , uma possibilidade de trabalhos futuros é a investigação de diferentes rotas (sol-gel, coprecipitação), combustíveis (ácido cítrico, ureia, ácido ascórbico) e parâmetros (temperatura, tempo, pH, concentração molar) de síntese para a obtenção de uma concentração maior de  $\text{ThFe}_2\text{O}_4$  nas amostras.

## Agradecimento

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e pela concessão de bolsa de estudos a um dos autores (Isadora Conceição Gonçalves), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro, e a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) pela disponibilização dos equipamentos utilizados nas análises.

## REFERÊNCIAS

- 1 Srivastava R, Yadav BC. Ferrite Materials: Introduction, Synthesis Techniques, and Applications as Sensors. *International Journal of Green Nanotechnology*. 2012;4(2):141-154.
- 2 Kefeni KK, Msagati TAM, Mamba BB. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering B*. 2016; 37-55.
- 3 Langeslay RR, Fieser ME, Ziller JW, Furche F, Evans WJ. Expanding Thorium Hydride Chemistry Through  $\text{Th}^{2+}$ , Including the Synthesis of a Mixed-Valent  $\text{Th}^{4+}/\text{Th}^{3+}$  Hydride Complex. *Journal of the American Chemical Society*. 2016;138(12):4036-4045. DOI: 10.1021/jacs.5b11508
- 4 O'Neill CF, Milltown NJ. Nickel-Zinc Ferrite Containing silica and Thorium - US3532629. *Electronic Memories & Magnetics Corporation*. 1976.
- 5 Yan J, Wang X, Yao M, Hu N. Electronic Structure and Magnetic Properties of New Rare-earth Half-metallic Materials  $\text{AcFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{ThFe}_2\text{O}_4$ : Ab Initio Investigation. *Tech Science Press*. 2014;39(1):73-84.
- 6 Costa JLR, Marchetti GS, Rangel MC. A thorium-doped catalyst for the high temperature shift reaction. *Catalysis Today*. 2012; 77:205–213.
- 7 Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C. Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 2011;46:2208–2211.
- 8 Vargas C, Brandão PFB, Àgreda J, Castilho E. Bioadsorption using compost: An alternative for removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *BioResources*. 2012;7(3):2711-2727.
- 9 Zahi, S. Synthesis, Permeability and Microstructure of the Optimal Nickel-Zinc Ferrites by Sol-Gel Route. *J. Electromagnetic Analysis & Applications*. 2010;2:56-62. doi:10.4236/jemaa.2010.21009
- 10 Mahmoud SA. Characterization of thorium dioxide thin films prepared by the spray pyrolysis technique. *Solid State Sciences*. 2002;4:221–228.
- 11 Ferric nitrate. NIST Livro de Química na Web, SRD 69. [acesso em 15 jun. 2019]. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000535&Mask=80>
- 12 Babaheydaria AK, Salavati-Niasarib M, Khansaric A. Solvent-less synthesis of zinc oxide nanostructures from  $\text{Zn}(\text{salen})$  as precursor and their optical properties. *Particuology*. 2012;10:759–764.
- 13 Huang T, Wang Q, Yu W, Wang X, Andrews L. The OMS, OM(#2-SO), and OM(#2-SO)(#2-O2S) Molecules (M = Ce, Th) with Chiral Structure: Matrix Infrared Spectra and Theoretical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry*. 2018. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b03731
- 14 Dinnebier RE, Scardi P. Powder Diffraction: Microstructural Properties: Lattice Defects and Domain Size Effects. *Max-Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart*. 2008.