



NANOFERRITAS A PARTIR DE QUELANTE NATURAL: EFEITO DA VARIAÇÃO DE TEOR DE TAPIOCA

Alves, K.E.S.^{1,2*}; Fernandes, E.F.S.²; Lima, E.K.A.³; Resende, C.X.⁴; Ferreira, N.S.⁵; Santos, V.B.²

¹Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Imperatriz, MA, Brasil.

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Piauí (UFPI). Teresina, PI, Brasil.

³Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Recife, PE, Brasil.

⁴Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS). São Cristóvão, SE, Brasil.

⁵Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe (UFS). São Cristóvão, SE, Brasil.

*Ketelly.estefane@ufpi.edu.br

RESUMO

Nanoferritas de cobre (CuFe_2O_4) são cerâmicas magnéticas cruciais, cujas propriedades são influenciadas pelo método de síntese. A síntese verde de nanomateriais ganhou destaque, utilizando precursores naturais e acessíveis para minimizar tempo, custo e impacto ambiental, com recentemente a tapioca emergindo como agente quelante eficaz. Este estudo investigou a variação do teor de tapioca na síntese de nanopartículas de CuFe_2O_4 pelo método sol-gel. Amostras com proporções de 2:1 e 3:1 de quelante para cátions metálicos foram calcinadas a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ e caracterizadas por DRX e MEV/EDS. Confirmou-se a formação majoritária da fase estrutural tetragonal pelo DRX. A amostra C2:1_900 revelou cristalitos menores (~ 42 nm) e maior cristalinidade ($\sim 95\%$), atribuídos à complexação eficiente dos cátions metálicos. O MEV/EDS mostrou partículas cúbicas em escala nanométrica na amostra C2:1_900, com distribuição adequada dos elementos Fe, Cu e O. Esses resultados preliminares indicam o potencial uso sustentável da tapioca na síntese de nanoferritas de cobre.

Palavras-chave: síntese verde, concentração tapioca, agente quelante, nanoferrita de cobre, sustentabilidade.

INTRODUÇÃO

Atualmente, há uma propensão dos pesquisadores ao estudo de nanomateriais à base de ferritas devido as suas excelentes propriedades magnéticas, elétricas e biomédicas. Uma das nanoferritas mais relevantes é a ferrita de cobre (CuFe_2O_4), devido às suas notáveis propriedades físicas e químicas, que englobam a comutação elétrica, semicondutividade e estabilidade química, demonstrando versatilidade e potencial como um material funcional em inúmeras indústrias e setores tecnológicos (1, 2).

Dentre os métodos para a síntese de nanopartículas de ferrita de cobre, o método sol-gel é preferível devido suas vantagens como, preparação de forma prática, baixa temperatura de síntese, além de, uma maior facilidade de acesso a precursores uniformemente misturados no nível molecular. Outrossim, por esse método é possível o controle do tamanho (escala nanométrica) e da morfologia das partículas através dos parâmetros sistemáticos da reação. Essa metodologia permite alterações, que incluem o uso de diferentes agentes complexantes, para os mais diversos propósitos, como por exemplo, a diminuição de custo de produção (3-5).

Os agentes quelantes exercem uma função importante no processo de termólise do método sol-gel, que normalmente tem como resultado uma solução sol uniforme, favorecendo assim a formação de partículas cristalinas homogêneas que interferem diretamente nas propriedades físico-químicas do material sintetizado. A composição da estrutura cristalina, o tamanho de partícula, a taxa de cristalinidade e conseqüentemente as propriedades (mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas, dentre outras) dos materiais sintetizado pelo processo sol-gel são fortemente influenciados pelo tipo e proporção do agente quelante introduzido durante a síntese (6,7).

Muito recentemente, o amido de tapioca vem sendo utilizado como possibilidade de reagentes em sínteses sol-gel devido ao seu alto potencial quelante, ser uma biomassa abundante na natureza de fácil armazenamento, atóxico e de baixo custo, apresentar uma composição química padronizada com uma estrutura cristalina de baixa ordem onde as ligações incompletas entre duas moléculas de glicose têm afinidade com os íons metálicos (8,9).

Até este presente momento, com base em plataformas de periódicos e de patentes, não foram encontrados resultados sobre nanopartículas de ferritas de cobre

(CuFe₂O₄) sintetizadas pelo método sol-gel modificado por tapioca. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo a produção de nanopartículas de CuFe₂O₄ pelo método sol-gel modificado, usando a tapioca como reagente quelante, e estudando a influência de diferentes concentrações deste quelante.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Neste trabalho, foram utilizados os precursores Nitrato de Ferro III Nonahidratado e Nitrato de Cobre II Trihidratado, ambos com pureza ≥98% e da marca NEON®. Como agente quelante natural utilizou-se o Amido de mandioca (tapioca) de origem comercial.

MÉTODOS

Para a síntese de nanopós de ferrita de cobre, as matérias primas precursoras foram pesadas com base nos cálculos estequiométricos da composição química da ferrita proposta. A fim de explorar diferentes relações poliméricas, duas proporções distintas de tapioca foram empregadas, estabelecendo-se as razões de 2:1 e 3:1, de tapioca/cátions metálicos.

Em um Becker foi dissolvido em partes a tapioca utilizando como solvente a água destilada. Esta solução foi aquecida sob agitação em 70°C até que está atingisse a fase de gel, e então foram misturados os reagentes previamente dissolvidos mantendo os parâmetros de agitação e temperatura por 1 hora. O gel obtido foi colocado em estufa a 100°C até que este se tornasse totalmente seco (xerogel).

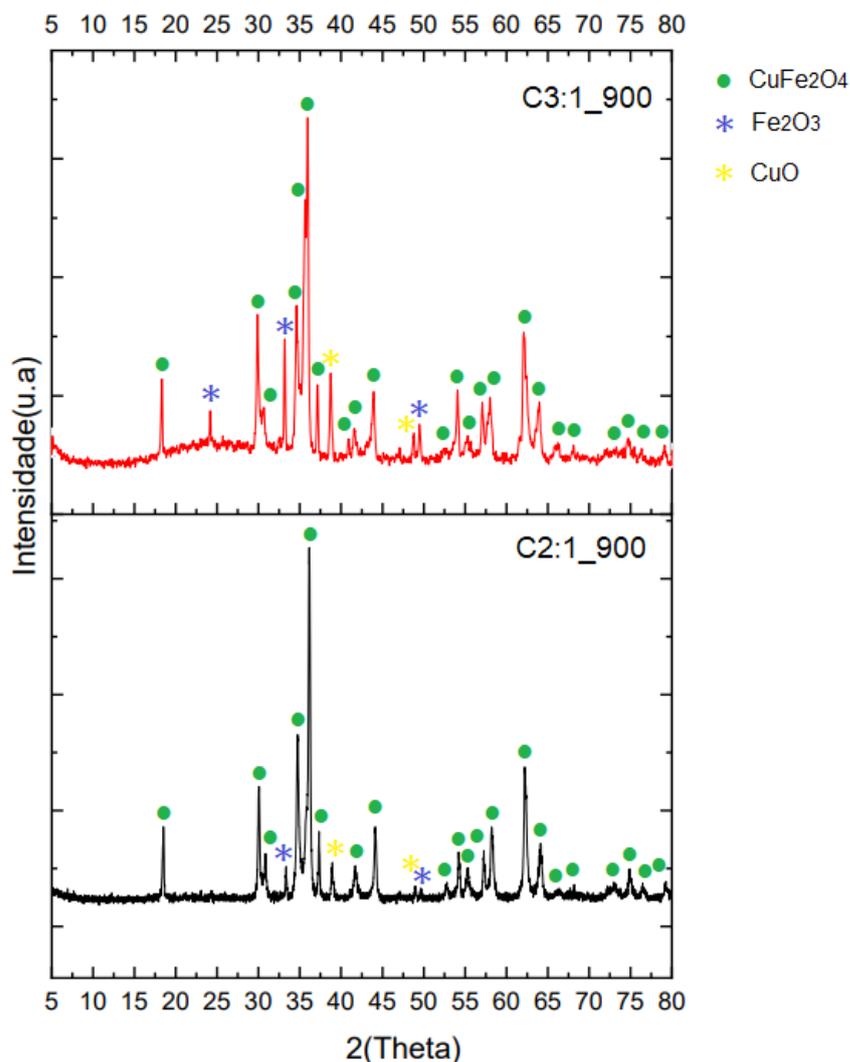
Após a obtenção do xerogel este foi triturado em almofariz com pistilo e submetido a calcinação a 900°C/4 h, sob taxa de aquecimento 10°C/min. As amostras obtidas pela proporção 2:1 e 3:1 receberam denominações de C2:1_900 e C3:1_900, respectivamente. A escolha destes parâmetros de calcinação foi obtida da artigos sobre a síntese das nanopartículas de ferrita de cobre (10 -12). Por fim, os pós obtidos foram desaglomerados através de uma peneira (200 mesh: 0,075mm) e caracterizados por Difração de Raio -X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). A avaliação das fases estruturais da CuFe₂O₄ foi realizada utilizando o software *HighScore* e usando o banco de dados cristalográficos do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction*

Standards). Através do padrão de DRX obtido para as amostras em estudo, foram calculados os tamanhos médios de cristalitos assim como as taxas de cristalinidades (13).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios X das amostras de ferrita de cobre (CuFe_2O_4), juntamente com a identificação de suas respectivas fases cristalinas.

Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras 2:1 e 3:1.



Fonte: O autor (2024).

Percebe-se que o padrão cristalográfico é semelhante para ambas as amostras, com formação majoritária de um pó cerâmico formado por ferrita de cobre

com picos correspondentes a planos cristalográficos localizados em posições semelhantes aos resultados encontrados na literatura para o CuFe_2O_4 tetragonal (14-16), assim como com a ficha cristalográfica (JCPDS:34 –0425) tetragonal. Pequenas quantidades de fases secundárias como óxido de ferro (Fe_2O_3 , JCPDS:72 – 0629) e óxido de cobre (CuO , JCPDS: 01 – 1053), também estão presentes.

Nota-se que houve uma diferença significativa dos difratogramas entre as diferentes proporções de agente quelante/cátions metálicos. A amostra com proporção 2:1 (C2:1_900) apresentou picos mais definidos de ferrita de cobre e uma redução na magnitude das amplitudes dos picos associados às segundas fases, simultaneamente à ausência do pico ($2\theta \sim 25^\circ$) correspondente à fase de Fe_2O_3 , a qual foi observada para a razão 3:1 (C3:1_900). Isso sugere que a proporção 2:1 aumentou a eficiência da complexação dos íons metálicos, favorecendo a formação de complexos estáveis e diminuindo a incorporação de segundas fases durante o processo de síntese.

Em contrapartida, ao adotar uma relação estequiométrica de 3:1 (agente quelante/cátions metálicos), uma sobreabundância do agente quelante se evidenciou. Tal circunstância acarretou um impacto adverso na síntese da ferrita de cobre, uma vez que o agente quelante se ligou aos íons metálicos e reduziu a quantidade total de íons disponíveis para a reação de formação da ferrita.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 1 permite uma compreensão mais aprofundada das influências das proporções entre o agente quelante e os cátions metálicos na cristalinidade e tamanho de cristalito da ferrita de cobre sintetizada.

Tabela 1. Taxa de cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras 2:1 e 3:1 (quelante/cátions metálicos).

Amostra	Taxa de cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
C2:1_900	95,19	42,37
C3:1_900	78,18	57,35

Fonte: O autor (2024).

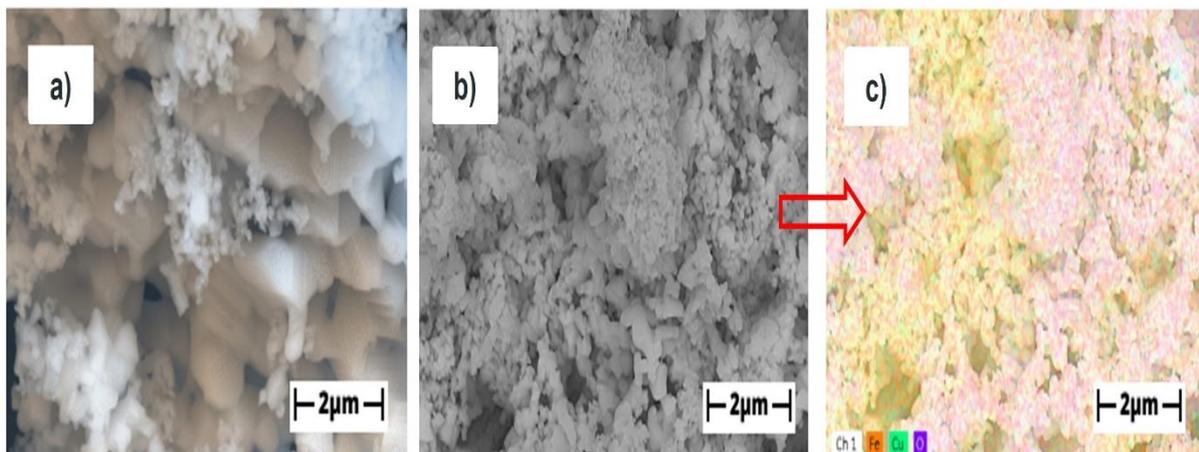
Comparativamente a amostra C3:1_900, o nanopó C2:1_900 exibiu uma taxa de cristalinidade significativamente superior (cerca de 95%), indicando que a

proporção 2:1 do agente quelante promoveu uma complexação mais eficaz e estável dos íons metálicos, resultando em uma ordenação cristalina mais acentuada.

Os tamanhos médios dos cristalitos encontrados confirmaram o caráter nanométrico das amostras, variando de 42 a 57 nm conforme a proporção de quelante. A proporção 2:1 de agente quelante para íons metálicos resultou em tamanhos médios de cristalitos menores em comparação com a proporção 3:1. Portanto, 2:1 foi a proporção adequada de tapioca, que além de favorecer a formação de complexos estáveis atuou como núcleos de crescimento que permitem a deposição ordenada dos íons metálicos e, conseqüentemente, o crescimento controlado dos cristalitos (17 - 19). Esse padrão uniforme de nucleação resulta em uma distribuição mais homogênea do tamanho dos grãos de ferrita de cobre.

A Figura 2 (a,b) apresenta as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) da amostra C2:1_900 na qual exibiu melhores propriedades estruturais e análise de mapeamento elementar (Figura 2c) obtido por MEV-EDS sobre a imagem da Figura 2b.

Figura 2. Imagens MEV (a) 20000x, (b) 50000x e (c) mapa de distribuição elementar da amostra C2:1_900.



Fonte: O autor (2024).

São evidenciados aglomerados de partículas, o que é atribuído a alta área superficial e possivelmente a característica magnética entre as partículas de ferrita juntamente com a presença de pequenos poros, provavelmente devido a liberação de grande quantidade de gases durante o processo de combustão durante a calcinação.

Também é visível, principalmente na Figura 2a e Figura 2b, respectivamente, que a amostra é composta por partículas de formato cúbico, com a presença adicional de algumas partículas esféricas alongadas, que corroboram com a literatura (20). A análise de mapeamento elementar (Figura 2c) indicou a presença dos elementos Fe, Cu e O, com uma boa distribuição dos mesmos na amostra.

CONCLUSÃO

A abordagem sustentável para a síntese de ferrita de cobre utilizando tapioca como agente quelante adiciona inovação ao processo. Independentemente da concentração de tapioca, a fase estrutural tetragonal de CuFe_2O_4 foram predominantemente obtidas. A proporção otimizada de 2:1 entre o agente quelante e os cátions metálicos reduziu acentuadamente as fases secundárias (Fe_2O_3 e CuO), resultando em alta cristalinidade e tamanhos menores de cristalitos em comparação a amostra 3:1. Essas descobertas reforçam a importância da otimização dos parâmetros de síntese para obter propriedades desejadas nos nanomateriais produzidos, com implicações potenciais em aplicações tecnológicas diversas.

As análises morfológicas da amostra 2:1 revelaram partículas cúbicas de ferrita de cobre, com configuração aglomerada e porosa. Este estudo amplia o entendimento sobre nanomateriais à base de ferritas e suas propriedades, enfatizando a relevância da síntese sustentável e o uso de recursos naturais como um caminho promissor para o desenvolvimento de materiais avançados, refletindo a crescente conscientização sobre a importância de preservar o meio ambiente enquanto avançamos na ciência e tecnologia.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIT (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação)/UFPI, ao LaDeC (Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos)/UFPI, e ao LIMAV (Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados)/UFPI.

REFERÊNCIAS

1. PRIYADHARSINI, R.; SHYAMAL, D.; VENKATESHWARLU, M.; DEENADAYALAN, K.; MANOHARAN, C. The influence of reaction and annealing temperature on physical

- and magnetic properties of CuFe_2O_4 nanoparticles: Hydrothermal method. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 140, p. 109406, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109406>
2. TALAEI, M.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A.; SAFFAR-TELURI, A. Synthesis of mesoporous $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ core-shell nanocomposite for simultaneous drug release and hyperthermia applications. **Ceramics International**, v. 47, n. 21, p. 30287-30297, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.209>
3. ZHANG, J. R.; ZHOU, J.; HUANG, X. G.; WANG, L.; LIU, G. Z.; CHENG, J. P. In situ preparation of hierarchically porous beta-tricalcium phosphate bioceramic scaffolds by the sol-gel method combined with F127. **Ceramics International**. v. 46, n.5, p. 6396-6405, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.117>
4. JAMKHANDE, P. G.; GHULE, N. W.; BAMER, A. H.; KALASKAR, G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 53, p. 101174, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
5. AL-RAWAS, A. D.; WIDATALLAH, H. M.; AL-OMARI, I.A.; JOHNSON, C.; ELZAIN, M. E.; GISMELSEED, A. M.; AL-TAIE, S.; YOUSIF, A. A. The influence of mechanical milling and subsequent calcination on the formation of nanocrystalline CuFe_2O_4 . **Aip Conference Proceedings**, v. 765, p. 277-281, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1923669>
6. OWENS, G. J.; SINGH, R. K.; FOROUTAN, F.; ALQAYSI, M.; HAN, C-M.; MAHAPATRA, C.; KIM, H-W.; KNOWLES, J. C. Sol-gel based materials for biomedical applications. **Progress In Materials Science**, v. 77, p. 1-79, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.12.001>
7. PRIYADHARSINI, N.; KASTURI, P. RUPA; SHANMUGAVANI, A.; SURENDRAN, S.; SHANMUGAPRIYA, S.; SELVAN, R. KALAI. Effect of chelating agent on the sol-gel thermolysis synthesis of LiNiPO_4 and its electrochemical properties for hybrid capacitors. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, v. 119, p. 183-192, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2018.03.004>
8. ALMEIDA, W. L.; RODEMBUSCH, F. S.; FERREIRA, N. S.; SOUSA, V. C. Eco-friendly and cost-effective synthesis of ZnO nanopowders by Tapioca-assisted sol-gel Route. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 10835-10842, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.095>

9. ARAÚJO, F. E. As coisas e os homens: casas de farinha, cultura material e experiências do cotidiano das farinhadas. **Revista de História**, Edição 22, v. 8, n. 3, p. 337-360, 2016.
10. DIPPONG, T.; DEAC, I. G.; CADAR, O.; LEVELI, E. A.; PETEAN, I. Impact of Cu²⁺ substitution by Co²⁺ on the structural and magnetic properties of CuFe₂O₄ synthesized by sol-gel route. **Materials Characterization**, v. 163, p. 110248, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110248>
11. ISMAEL, M. Photo-Fenton reaction enhanced visible-light activity of p-Photo-Fenton reaction enhanced visible-light activity of p-CuFe₂O₄/n-g-C₃N₄ heterojunction composites synthesized by a simple ultrasonic-assisted route for organic pollutants degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 151, p. 111803, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111803>
12. CUI, K.; SUN, M.; ZHANG, J.; XU, J.; ZHAI, Z.; GONG, T.; HOU, L.; YUAN, C. Facile solid-state synthesis of tetragonal CuFe₂O₄ spinels with improved infrared radiation performance. **Ceramics International**, v. 48, n. 8, p. 10555-10561, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.268>
13. CULLITY, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, 2nd edition, 555p., 1978.
14. SUMANGALA, T.; MAHENDER, C.; BARNABE, A.; VENKATARAMANI, N.; PRASAD, Shiva. Structural, magnetic and gas sensing properties of nanosized copper ferrite powder synthesized by sol gel combustion technique. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 418, p. 48-53, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.053>
15. HEGAZY, E. Z.; EL-MAKSOD, I. H. A.; IBRAHIM, A. I M; EL-SHAFAY, S. E-S. New insights about the formation of copper ferrite: in situ X-ray diffraction study. **Bulletin of the National Research Center**, v. 42, n. 1, p. 1-5, 2018. <https://doi.org/10.1186/s42269-018-0010-9>
16. LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; ÁLVAREZ, M. A.; MORENO-CASTILLA, C.; FONTECHA-CÁMARA, M. A.; YEBRA-RODRÍGUEZ, Á.; BAILÓN-GARCÍA, E. Effect of calcination temperature of a copper ferrite synthesized by a sol-gel method on its structural characteristics and performance as Fenton catalyst to remove gallic acid from water. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 511, p. 193-202, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.117>

- 17.OSMAN, N.; SAMAT, A. A.; MAT, A. N. C.; MALEK, N. I. A.; ANDAS, J. Chelating agent size effect on thermal decomposition, phase formation and morphology characteristics of Y^{3+} doped $Ba(Ce,Zr)O_3$ ceramics powder prepared by a sol-gel process. **Ceramics International**, v. 48, n. 2, p. 2289-2297, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.007>
- 18.ZAHID, M.; KHAN, H. M.; MANZOOR, M. Z.; AHMED, H. E.; AKHTER, T.; ALSHAHRANI, T.; IMRAN, M.; ASSIRI, M. A. Optimization of structural, dielectric, and magnetic properties of nanocrystalline copper doped spinel ferrites. **Materials Science And Engineering: B**, v. 297, p. 116739, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116739>
- 19.BENREZGUA, E.; DEGHEFEL, B.; ZOUKEL, A.; BASIRUN, W. J.; AMARI, R.; BHASKARAN, S.; AL-OMARI, I. A.; GOPALAN, E. V. On the enhanced coercive field and anisotropy observed in cobalt substituted copper ferrite nanoparticles prepared by a modified sol-gel method. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 884, p. 161095, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161095>
- 20.NAGASREE, K.L.V.; SURYANARAYANA, B.; RAGHAVENDRA, Vemuri; PENTA, Apparao; N, Murali; S, Yonatan Mulushoa; SAMATHA, K. Cu–Ce substituted cobalt nano ferrite - Structural, morphological, and magnetic behavior prepared by sol-gel auto-combustion. **Journal Of The Indian Chemical Society**, v. 100, n. 7, p. 101025, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101025>

NANOFERRITES FROM NATURAL CHELATOR: EFFECT OF VARYING TAPIOCA CONTENT

ABSTRACT

Copper nanoferrites (CuFe_2O_4) are crucial magnetic ceramics, whose properties are influenced by the synthesis method. Green synthesis of nanomaterials has gained prominence, using natural and affordable precursors to minimize time, cost and environmental impact, with tapioca recently emerging as an effective chelating agent. This study investigated the variation in tapioca content in the synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles using the sol-gel method. Samples with 2:1 and 3:1 ratios of chelator to metal cations were calcined at $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ and characterized by XRD and SEM/EDS. The majority formation of the tetragonal structural phase was confirmed by XRD. Sample C2:1_900 revealed smaller crystallites (~ 42 nm) and higher crystallinity ($\sim 95\%$), attributed to the efficient complexation of metal cations. The SEM/EDS showed nanometer-scale cubic particles in the C2:1_900 sample, with adequate distribution of the elements Fe, Cu and O. These preliminary results indicate the potential sustainable use of tapioca in the synthesis of copper nanoferrites.

Keywords: green synthesis, tapioca concentration, chelating agent, copper nanoferrite, Sustainability.