

ESTUDO MAGNÉTICO DAS NANOFERRITAS $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ OBTIDAS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Polyana T. A. Santos¹; Ana Cristina F. M. Costa¹, Daniel R. Cornejo²

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande, PB

²Universidade de São Paulo, Instituto de Física - USP, 05508-900, São Paulo, SP

polyanaquimica@yahoo.com.br

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo magnético de nanoferrita de cobalto obtida por reação de combustão. A característica estrutural assim como, o comportamento magnético quando em presença de um ímã magnético e medidas magnéticas foram investigadas. As amostras resultantes foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), comportamento magnético quando em presença de um ímã magnético e medidas magnéticas. Os resultados indicaram a fase única do espinélio ferrita $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, elevada intensidade dos picos de difração indicando que as amostras são cristalinas, e com formação de nanopartículas. As bandas características do espinélio foram observadas para as nanoferritas $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. As nanopartículas de ferritas foram fortemente atraídas pela presença de um ímã, imediatamente após a presença do mesmo, apresentou ainda uma magnetização de saturação de 58,0 emu/g e coercividade de 1,14 kOe.

Palavras chaves: medidas magnéticas, $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, reação de combustão.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia está associada à manipulação da matéria em escala nanométrica, ou seja, uma escala tão pequena quanto a de um bilionésimo do metro, de 10^9 a 10^6 átomos, isto é, o número de átomos ou moléculas ligadas com um raio médio entre 1 a 100 nanômetros ⁽¹⁾. Na escala nanométrica, os

átomos revelam propriedades peculiares, podendo apresentar tolerância à temperatura, cores, reatividade química, condutividade elétrica, ou mesmo exibir força de intensidade extraordinária.

Estas características explicam o interesse industrial pelos nanomateriais que já são fabricados para emprego em diversos seguimentos tecnológicos, tais como a petróleo, biocombustíveis, engenharia biomédica, indústria automotiva, sensores, filtros, eletrocatalise, células de combustível ⁽²⁾, cosméticos, para proporcionar resistência aos materiais ⁽³⁾, pigmentos marrons ⁽⁴⁾ para indústrias de tintas, catálise ambiental em processos de reforma a vapor de metano, oxidação seletiva, reações de transesterificação e esterificação para biodiesel ⁽⁵⁾.

Entre as nanopartículas, as nanopartículas magnéticas de cobalto tem sido intensamente investigada nos últimos anos por causa de suas potenciais aplicações em armazenamento, ferrofluido, dispositivos de absorção de microondas, transferência de calor, diagnósticos médicos, etc ⁽⁶⁻⁸⁾.

Variados sistemas de nanopartículas magnéticas são existentes na literatura. As ferritas do tipo espinélio em especial a ferrita é interessante

devido à sua elevada anisotropia magnetocristalina cúbica, alta coercitividade e magnetização de saturação moderada ⁽⁹⁻¹⁰⁾. Portanto, devido a estas propriedades a ferrita CoFe_2O_4 base tem muitas aplicações em sensoriamento, absorção de microondas, dispositivos de ressonância magnética e de gravação de alta densidade, etc ⁽¹¹⁻¹²⁾.

Para a produção das NPMs há necessidade da utilização de técnicas de processamento que possibilitem a obtenção de materiais monofásicos, nanométricos e com comportamento superparamagnético e/ou comportamento magnético melhorado. A escolha do método de obtenção das nanoferritas em estudo ocorreu principalmente pelo fato da reação de combustão ser uma técnica simples, de baixo custo, rápida e que tem sido promissora para fabricação de diferentes sistemas cerâmicos em escala nanométrica e monofásicos. Além de não necessitar de etapas intermediárias de calcinação subsequentes, sintetizar produtos com alta pureza, baixo grau de aglomeração, homogeneidade química e normalmente, gera produtos com estrutura e composição química desejada, devido à elevada homogeneidade favorecida pela solubilidade dos sais em água ⁽¹³⁻¹⁴⁾.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo magnético das nanoferritas de cobalto obtidas por reação de combustão.

METODOLOGIA

O processo de síntese por reação de combustão envolveu uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (ureia), como agente redutor. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de cobalto II – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), nitrato de ferro - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (VETEC), e ureia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (VETEC). Todos reagentes com pureza 98%.

A mistura inicial (composição estequiométrica) foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 de acordo com os conceitos da química dos propelentes⁽¹⁵⁾. As amostras obtidas por reação de combustão foram desaglomerados em peneira de malha 325 (abertura 45 μm) e em seguida foram submetidas para caracterização por:

- Difratometria de raios X obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000) utilizando-se fonte de radiação monocromática Cu-K α de $\lambda = 1,5418^\circ$, com tensão de 40Kv e uma corrente de 30 mA. As leituras feitas varreram a faixa entre 15° e 85° com fendas 1:1:0,3 e passo 0,02. Para identificação das fases utilizou-se o programa (Pmgr) da Shimadzu e acessou o banco de dados JCPDF.
- Análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada em um equipamento Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spectrometer. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio normal.
- O comportamento magnético foi realizado colocando-se 1 g da ferrita em um recipiente de vidro de 20 mL e em seguida, aproximou-se um ímã magnético do tipo ferrite retangular. Foram utilizados registros fotográficos com o auxílio de uma câmera Sony 6.0.
- As caracterizações magnéticas referentes à: coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanente, foram obtidas a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas

proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese serão determinadas pela área da curva $M_s \times H$. O ciclo de histerese magnética da amostra foi obtido utilizando um magnetômetro de gradiente alternado (AGM).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os difratogramas de raios X exibido na Figura 1, observa-se a formação da fase do espinélio inverso da ferrita de CoFe_2O_4 identificado mediante a ficha cristalográfica JCPDS 22-1086, indicando que a síntese foi eficiente para a formação completa da fase CoFe_2O_4 . Pode-se observar que todos os picos apresentam-se bem definidos, com elevada intensidade e elevada largura basal de todas as reflexões observadas, mostrando que o material é cristalino, e com característica de materiais nanométricos. Observa-se ainda o *background* (ruídos) no difratograma de raios X da ferrita CoFe_2O_4 o que dificulta a determinação dos parâmetros de cristalinidade e tamanho de cristalito com precisão.

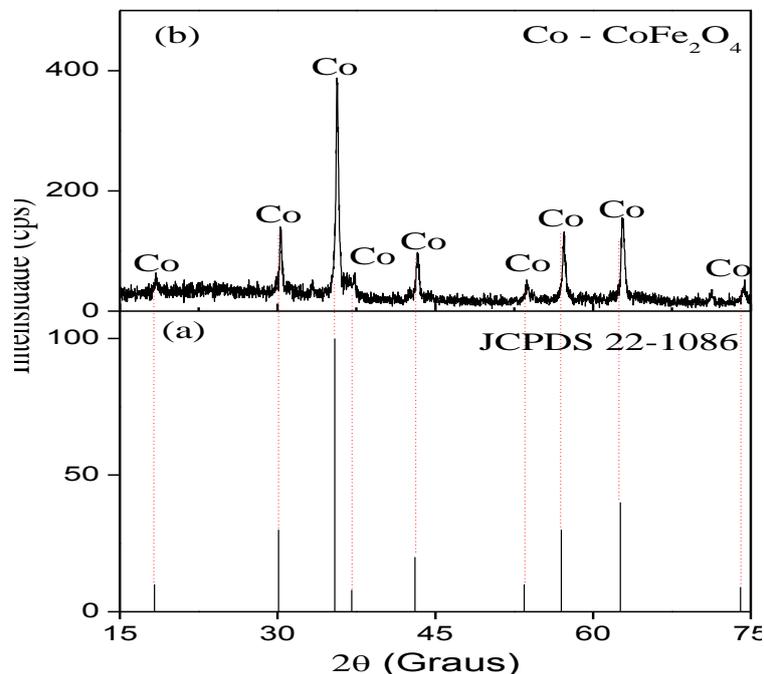


Figura 1 – Difratogramas de raios X para a ferrita CoFe_2O_4 : (a) ficha padrão e (b) sintetizada por reação de combustão.

A Tabela 1 exibe os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para ferrita CoFe_2O_4 sintetizada por reação de combustão. Observa-se que a ferrita CoFe_2O_4 sintetizada por reação de combustão apresenta dois conjuntos de reflexões basais. O primeiro conjunto é constituído de um conjunto com tamanho de cristalito variando de 31-39 nm, o segundo é constituído de um único plano com tamanho de cristalito de 42 nm. Observa-se uma baixa variação no tamanho de cristalito, indicando que as reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade, sendo assim, uma amostra com característica de baixa anisotropia na difração.

O tamanho de cristalito para o pico principal foi de 35 nm. Esse material apresentou uma cristalinidade média de 65%. Assim, a reação de combustão para a ferrita CoFe_2O_4 foi eficiente em produzir pós monofásicos e cristalinos com dimensões nanométricas.

Tabela 1- Resultados dos dados estruturais para a ferrita CoFe_2O_4 sintetizada por reação de combustão.

	Intensidade	hkl	2θ	Tamanho cristalito (nm)
CoFe_2O_4	10	111	18,67	38
	30	220	30,01	39
	100	311	35,98	35
	8	222	37,28	37
	20	400	43,74	34
	10	422	53,81	33
	30	511	57,53	42
	40	440	62,85	36
	9	533	74,20	31

A Figura 2 exibe o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, para a ferrita CoFe_2O_4 . De acordo com o espectro, se observa duas bandas fracas de absorção por volta de 3600 e 1600 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento do grupo O-H devido à água livre e/ou absorvida, que ocorre posteriormente em contato com a umidade e atmosfera. Em aproximadamente 2900 cm^{-1} pode-se observar que o mesmo apresenta uma banda fraca de estiramento atribuída ao grupo alquil (-C-H). Outra banda fraca de absorção pode ser observada em volta de 1400 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação N-O decorrente do nitrato usado para obtenção da ferrita, grupo este presente no produto da reação de combustão.

Segundo Santos 2011⁽¹⁶⁾ na faixa de $1000-400\text{ cm}^{-1}$, as bandas no infravermelho dos sólidos são geralmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais bandas neste intervalo estão por volta de 600 e 400 cm^{-1} correspondente aos estiramentos ν_1 e ν_2 dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso. Pode-se observar mediante os espectros, a presença destas duas bandas ν_1 e ν_2 característico da estrutura espinélio tanto para a ferritas sintetizada.

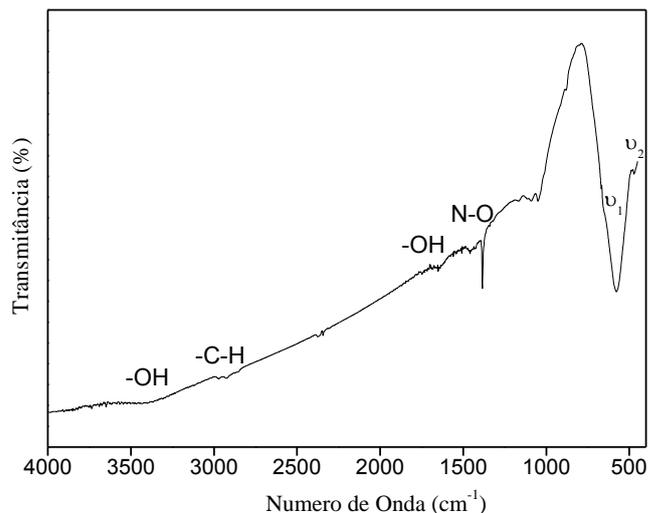


Figura 2 – Espectro na região do infravermelho para a ferrita CoFe_2O_4 obtida por reação de combustão.

A presença destas bandas ν_1 e ν_2 são características dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio, também foi reportada por outros autores⁽¹⁷⁾, quando estudaram as propriedades estruturais e elétricas de ferrita de cobalto sintetizada por via de combustão usando como combustível a hexamina e o efeito da temperatura de calcinação sobre as amostras sintetizada. Os autores observaram estas duas bandas por volta de $740-780\text{ cm}^{-1}$ e $460-490\text{ cm}^{-1}$. No presente trabalho, estas bandas foram observadas para a ferrita de cobalto como sintetizada por reação de combustão por volta de $576-575\text{ cm}^{-1}$ e $452-443\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

A Figura 3 ilustra o comportamento magnético da ferrita CoFe_2O_4 obtida por reação de combustão quando em presença de um ímã magnético do tipo ferrite retangular. Observou-se que a ferrita CoFe_2O_4 sintetizada por reação de combustão quando próxima a um ímã foi fortemente atraída, com isso, por exemplo, podem ser facilmente removida por atração magnética. As

nanoferritas de CoFe_2O_4 exibiram uma boa resposta ao magneto (ímã) externo, comprovando a alta sensibilidade magnética deste material.



Figura 3 – Comportamento magnético com o ímã do tipo ferrite para as amostras: (a) CoFe_2O_4 sem a presença do ímã e (b) CoFe_2O_4 na presença do ímã.

A Figura 4 ilustra o comportamento da magnetização (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) por meio do laço de histerese para a ferrita CoFe_2O_4 obtida por reação de combustão.

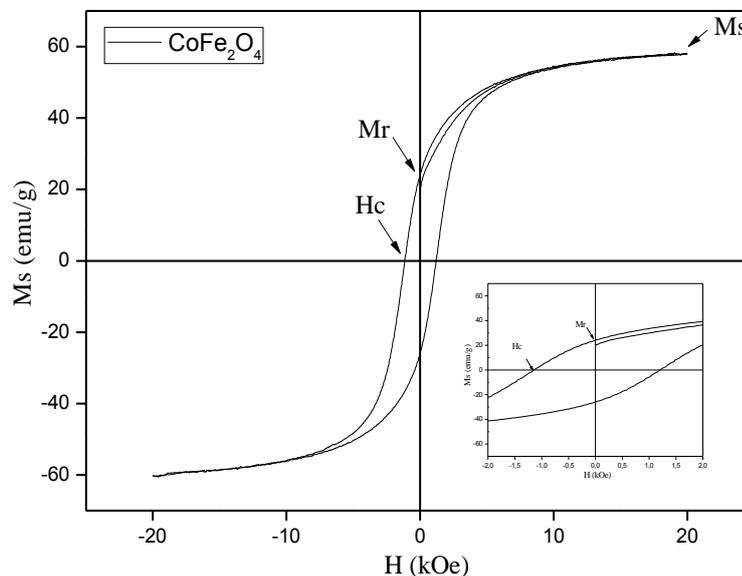


Figura 4 - Curva de histerese $M_s - H$ para a ferrita CoFe_2O_4 obtida por reação de combustão.

Mediante a curva de histerese observa-se que a ferrita CoFe_2O_4 apresentou o ciclo $M_s \times H$ bem definido e relativamente largo, indicando o comportamento de um material magnético entre intermediário (material magnético mole e material magnético duro) .

Os parâmetros magnéticos determinados a partir da curva de histerese MxH foram: magnetização de saturação de 58,0 emu/g (0,39 T), magnetização remanente de 25,0 emu/g (0,17 T), perdas por correntes parasitas de 5044,38 emu/g x kOe e coercividade de 1,16 kOe (1160 Oe = 92×10^3 A/m = 92 kA/m). Estes valores estão em concordância com os valores de campo coercitivo reportados por Sun et al., 2012⁽¹³⁾ quando estudaram filmes finos, policristalino e em escala nanométrica de ferrita CoFe_2O_4 usando glicose como agente de adição, verificaram valores de campo coercivo (H_c) e intensidade de magnetização, em torno de 79.6–238.7 kA/m (1.0–3.0kOe) e 200–700 kA/m (200–700 emu/cm³), respectivamente, indicando este material como adequado para ser utilizado em armazenamento de informações.

CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão possibilitou a obtenção de nanoferritas de CoFe_2O_4 com sucesso. Os resultados indicaram a fase única do espinélio ferrita $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, elevada intensidade dos picos de difração indicando que as amostras são cristalinas, e com formação de nanopartículas, 35 nm. As bandas características do espinélio foram observadas para as nanoferritas $\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. As nanopartículas de ferritas foram fortemente atraídas pela presença de um ímã, apresentando ainda uma magnetização de saturação de 58,0 emu/g e coercividade de 1,14 kOe, indicando material promissor para aplicação em armazenamento de informações (gravações magnéticas).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro dos órgãos de fomento, CAPES/Rede Nanobiotec-Brasil; Inct-INAMI e PROCAD/NF-CAPES.

REFERÊNCIA

- (1) POOLE, C. P.; OWENS, F. J. Introduction to nanotechnology. 1ª ed., **Wiley-Interscience**: New York, 37 p, 2003.
- (2) RODRÍGUEZ, J. A.; FERNANDEZ-GRACÍA, M. The World of oxide nanomaterials. In: Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials. 1ªed. **Haboken: John Wiley & Sons, Inc**, 731 p., 2007.

- (3) PAVON, L. F.; OKAMOTO, O. K. Aplicações de recursos nanobiotecnológicos em Câncer, **Revendo Ciências Básicas**, 5 (1), p.74-77, 2007.
- (4) COSTA, A. C. F. M.; TORQUATO, R. A.; CUNHA, F. A. P., GAMA, L., CORNEJO, D. R., REZENDE, S. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Avaliação da microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. **Cerâmica**, 54, p.55 - 62, 2008.
- (5) SANTOS, P. T. A.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; ARGOLLO, F.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of NiFe₂O₄ Spinel, Synthesized by Combustion Reaction, as a Catalyst for Selective CO Oxidation. **Materials Science Forum**, 660-61, p.771 - 776, 2010.
- (6) VENERUS, D.C.; BUONGIORNO, J.; Viscosity measurements on colloidal dispersions (nanofluids) for heat transfer applications, **Applied Rheology**, 20 44582, 2010.
- (7) SONG, J.; WANG, L.; NAICEN, X.U.; ZHANG, Q. Microwave electromagnetic and absorbing properties of Dy³⁺ doped MnZn ferrites, **Journal Rare Earths**, 28, 451, 2010.
- (8) CHATZIPAVLIDIS, A.; BILALIS, P.; EFTHIMIADOU, E.K.; BOUKOS, N.; KORDAS, G.C. Sacrificial template-directed fabrication of superparamagnetic polymer microcontainers for pH-activated controlled release of daunorubicin. **Langmuir** 27, 8478, 2011.
- (9) LEE, J.G.; PARK, J.Y.; OH, Y.J.; KIM, C.S. Magnetic properties of CoFe₂O₄ thin films prepared by a sol-gel method, **Journal Applied Physics**, 84, 2801, 1998.
- (10) DORSEY, P.C.; LUBITZ, P.; CHRISEY, D.B.; HOROWITZ, J.S. CoFe₂O₄ thin films grown on (100) MgO substrates using pulsed laser deposition, **Journal Applied Physics**, 79, 6338, 1996.
- (11) PILLAI, V.; SHAH, D.O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 163, 243, 1996.
- (12) SKOMSKI, R. Nanomagnetism, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 15, 841, 2003.
- (13) COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics. **Handbook of Nanoceramics and their based Nanodevices**, Ed. American Scientific Publishers. Chapter 80, 2009.
- (14) KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ, D. C.; CLARCK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Ceramic Bulletin**, 70, p.63-67, 2000.
- (15) JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture Combustion. **Flame**, 40, p. 71-79, 1981.

(16) SANTOS, P. T. A. Síntese por Reação de Combustão e Caracterização de Ferrita Ni-Zn dopada com Íons Cu^{2+} e Al^{3+} . Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 106 fl. Campina Grande-PB, 2011.

(17) KHANDEKAR, M.S.; KAMBALE, R.C.; PATIL, J.Y.; KOLEKAR, Y.D.; SURYAVANSHI, S. S. Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 1861–1865, 2011.

(18) SUN, J.; WANG, Z.; WANG, Y.; ZHU, Y.; SHEN, T.; PANG, L.; WEI, K.; LI, F. Synthesis of the nanocrystalline CoFe_2O_4 ferrite thin films by a novel sol-gel method using glucose as an additional agent. **Materials Science and Engineering B**, 177, 269–273, 2012.