

FILTROS MAGNÉTICOS PRODUZIDOS COM NANOPARTÍCULAS DE $MnFe_2O_4$ UTILIZANDO *FREEZE CASTING**

Leticia dos Santos Aguilera¹
Ana Carolina Accioly Monteiro²
Ana Luiza Buse da Silva²
Barbara da Costa Araujo²
Beatriz Luberiaga Bezerra²
Thainá Lucciola Hipolito de Lima²
André Ben-Hur da Silva Figueiredo³

Resumo

Cerâmicas porosas foram produzidas com nanopartículas de ferrita de manganês através da técnica de freeze casting, sendo possível obter poros direcionados. Foram produzidas duas amostras dessas cerâmicas tendo como ligante-dispersante o PEG-4000 e PEG-8000, ambos em 8%p. Por MEV foi possível observar as estruturas porosas das cerâmicas. O método de Arquimedes foi utilizado para obter as medidas de porosidade e densidade aparentes e de densificação. A ferrita pura e as amostras sinterizadas foram caracterizadas por DRX e foi identificada apenas a presença da fase ferrita, para as amostras antes da sinterização e transformação de fase da ferrita para óxidos de Mn e Fe após tratamento térmico. Tais resultados possibilitam indicar a aplicação dessas cerâmicas como elementos filtrantes.

Palavras-chave: Nanopartículas de ferrita de manganês; Cerâmicas porosas; *Freeze casting*.

MAGNETIC FILTERS PRODUCED WITH $MnFe_2O_4$ NANOPARTICLES USING *FREEZE CASTING*

Abstract

Porous ceramics were produced with manganese ferrite nanoparticles using *freeze casting*, and it was possible to obtain a oriented porous ceramic. Two samples of porous ceramics were produced with PEG-4000 and PEG-8000 like dispersant binder, both using 8%w. SEM images showed a porous ceramics structure in both samples. Archimedes' method was used to get the measures of porosity and apparent density and densification. The pure ferrite and the sintered samples were characterized by XRD and it was observed only the presence of the ferrite phase for pre-sintering samples and phase transformation from ferrite to Mn and Fe oxides after heat treatment. That results indicates the use of these ceramics as filtering elements.

Keywords: Manganese ferrite nanoparticles; Porous ceramics; *Freeze casting*.

¹ *Bacharel em Engenharia de Petróleo, Mestra em Ciência dos Materiais, Doutora em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

² *Graduanda em Engenharia, Curso Básico, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

³ *Bacharel em Física, Mestre em Engenharia Nuclear, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor, Curso Básico e Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

1.1 Filtros Magnéticos

Os filtros magnéticos são constituídos geralmente de aço inox 304 ou 316, sendo utilizados para atingir graus elevados de pureza no momento de remoção de contaminantes ferromagnéticos que estão em um líquido qualquer. O vasto emprego na indústria é justificado pela relação custo benefício para a purificação dos fluidos, já que os fluidos livres de impurezas ferromagnéticas não desgastarão os equipamentos e tubulações por onde passarão posteriormente. Podem ser encontrados em forma de filtro linear (em que o critério para condução é a pressão sob o líquido) e em forma de filtro vertical (em que segue o critério gravídico). Cada tipo de filtro apresenta suas particularidades e a escolha entre eles depende das características de sistema envolvido. O filtro linear é mais indicado para um volume de líquido maior e para líquidos mais viscosos, enquanto o filtro vertical é mais indicado para alimentação por gravidade [1].

1.2 Nanopartículas magnéticas como filtros

Nanopartículas magnéticas constituem uma classe de materiais cujas dimensões variam na escala de 1 a 100 nanômetros. Devido à drástica redução de tamanho, as propriedades magnéticas intrínsecas, como temperatura de ordenamento, magnetização de saturação, energia de anisotropia, etc. diferem daquelas dos mesmos materiais em escala macroscópica. Além das mudanças citadas, novas propriedades físicas surgem na escala nanométrica, fenômenos como superparamagnetismo [2]. Devido a tais características, é comum a utilização de compósitos de matrizes poliméricas, cerâmicas ou metálicas com nanopartículas de ferritas que são aplicados como purificadores e agentes removedores de íons, impurezas e microrganismos da água [3].

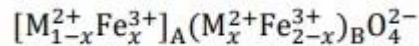
1.3 Ferritas de Manganês

A ferrita de manganês em forma nanométrica apresenta comportamento superparamagnético [4] e propriedades como a alta magnetização de saturação e boa estabilidade química [5], sendo conhecida por sua baixa resistividade, principalmente quando comparada à ferrita de níquel e cobalto [6].

A estrutura de espinélio pode ser descrita pela fórmula química MFe_2O_4 , em que M é um cátion divalente, geralmente um metal de transição (Mn, Zn, Ni, Co, por exemplo).

A célula unitária dessa estrutura, que possui 56 íons, é um arranjo cúbico de face centrada de íons oxigênio no qual os interstícios são ocupados por íons metálicos, alguns em simetria tetraédrica e outros em simetria octaédrica. A célula unitária do espinélio contém 32 ânions (íons de oxigênio) e 24 cátions (íons metálicos de valências 2+ e 3+), sendo que dos 24 cátions, 8 encontram-se em posições tetraédricas e 16 nos sítios octaédricos.

A estrutura de espinélio pode apresentar três tipos de configuração. O caso mais complexo é o espinélio parcialmente inverso representado pela equação abaixo,



onde os íons de M^{2+} e Fe^{3+} podem ocupar ambos os sítios. O parâmetro x indica o grau de inversão da estrutura. Já que os íons de M^{2+} e Fe^{3+} podem ocupar ambos os sítios. O parâmetro x indica o grau de inversão da estrutura. A ferrita de manganês possui uma estrutura de espinélio normal, em que os íons de Mn têm preferência em ocupar o sítio A e o Fe o sítio B, quando em escala não nanométrica. Com a redução de tamanho de partícula, a ferrita de manganês passa a possuir uma estrutura de espinélio parcialmente invertido com os íons de Mn e Fe ocupando ambos os sítios, com parâmetro de inversão de até 0,8, ou seja, 80% de Mn ocupam o sítio A e 20% no sítio B. Desse modo, a fórmula cristalográfica pode ser descrita como $(Mn_{0,8}Fe_{0,2})[Mn_{0,2}Fe_{1,8}]O_4$ [6],[7].

1.4 Polietilenoglicol (PEG)

O polietilenoglicol (PEG) é um composto polimérico de condensação cuja fórmula molecular é $[HO - (CH_2 - CH_2 - O)_n]$ obtido pela polimerização do óxido de etileno. Sua nomenclatura usual leva seu peso molecular para diferenciar suas cadeias como por exemplo o PEG-4000 e o PEG-8000 que têm, respectivamente, pesos moleculares aproximados 4000 e 8000. O PEG é muito utilizado como aditivo ligante-dispersante em processamento cerâmico por suas características de: alta viscosidade devido à presença de hidroxilas em sua estrutura polimérica; e solubilidade simultânea em água, pelas muitas regiões polares, e em solventes orgânicos devido a sua grande cadeia carbônica [8]. Auxiliam na dispersão e estabilidade das suspensões, na resistência mecânica de corpos verdes, além de interferirem na estrutura porosa formada em processamentos para tal finalidade.

O PEG foi utilizado nesse estudo, principalmente, para oferecer um aumento na viscosidade aparente e para propiciar uma diminuição na sedimentação das partículas suspensas, mantendo a suspensão coloidal estabilizada.

1.5 Freeze Casting

Freeze casting é uma técnica de preparação de corpos cerâmicos porosos que consiste em quatro etapas básicas [9]:

1. Preparação de uma suspensão cerâmica coloidal (aquosa ou não);
2. Moldagem e resfriamento dessa suspensão;
3. Sublimação ou liofilização do solvente sob baixa pressão ou sob baixa temperatura de acordo com as propriedades do solvente;
4. Sinterização do corpo resultante, mantendo a estrutura dos poros; O processamento cerâmico por meio desta técnica possibilita alterações nos aspectos físicos e na estrutura do material [10]. A técnica tem sido alvo de atenção por possibilitar que as mudanças sejam feitas de modo controlado. Destaca-se ao ser comparado com a prensagem por possibilitar o processamento da estrutura sem que os grânulos sejam poucos frágeis, moles e deformáveis, características necessárias para que a prensagem seja feita sem que haja rompimento ou aglomerações das partículas

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese por Combustão em Solução (SCS)

A síntese por combustão em solução foi utilizada para a produção das nanopartículas de ferrita de manganês com dimensões da ordem de nanômetros. Para a síntese por esse método, criou-se uma mistura aquosa utilizando precursores metálicos e um combustível. Os reagentes foram misturados respeitando a proporção estequiométrica para a produção da ferrita de manganês. Essa solução aquosa foi aquecida em chapa quente, a 100 °C, para a evaporação da água, resultando em um líquido complexo denso e viscoso. Com a ignição desse complexo, a combustão autossustentada deu origem a um pó friável e de fácil desaglomeração.

Os nitratos metálicos utilizados foram o nitrato de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), (ambos da marca Aldrich, 98,0% de pureza). O combustível escolhido foi a glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) (marca Aldrich, 98,5% de pureza) e a razão glicina/nitrato utilizada foi de 1,0.

2.2 *Freeze casting*

As nanopartículas de MnFe_2O_4 foram utilizadas como carga sólida para a produção de corpos cerâmicos porosos em formato cilíndrico, utilizando-se a técnica de *freeze casting*. Foi utilizada água destilada como solvente e polietilenoglicol como aditivo polimérico da suspensão coloidal. O pH da suspensão foi ajustado para 10 para estabilidade das cargas elétricas [11].

Essa suspensão foi congelada e, posteriormente, encaminhada para sublimação do solvente, e, depois, para a sinterização. Com a técnica, esperava-se obter poros orientados nas direções paralelas ao congelamento. A seguir, foram descritos os detalhes de cada uma das etapas.

2.2.1 Preparação da suspensão coloidal

O pó sintetizado por SCS foi misturado em água destilada e com polietilenoglicol de massas moleculares 4000 e 8000, na concentração de 8% em peso em relação à massa cerâmica, formando uma suspensão coloidal, em pH 10,0. Cada uma das suspensões foi colocada em um molde cilíndrico de policloreto de vinila (PVC), com 17mm de diâmetro e 3 cm de altura. Os moldes foram posicionados sobre um disco de cobre e vedados com pasta de silicone. A parte superior dos moldes foi deixada exposta às condições ambientes. Foi utilizado 2 ml de água com os PEGs dissolvidos e a carga sólida foi fixada em 10% volume.

2.2.2 Congelamento da suspensão

O disco de cobre com as suspensões foi colocado em contato com um dedo frio de cobre de 1 pol de diâmetro. O dedo frio, por sua vez, ficou em contato com nitrogênio líquido. As amostras foram congeladas em uma unidade de congelamento

com controle automático com a taxa de resfriamento de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, entre 10°C e -60°C . As amostras permaneceram em -60°C por 15 min e, posteriormente, foram mantidas em congelador até que serem encaminhadas para o processo de liofilização. No congelamento ocorre o crescimento dos cristais e a formação direcional dos poros na estrutura.

2.2.3 Liofilização

As amostras congeladas foram mantidas à baixa pressão, para a sublimação da água. Esse procedimento é necessário dado que se o solvente passasse pela fase líquida haveria um colapso da estrutura estabelecida durante congelamento.

Foi utilizada uma bomba de vácuo a óleo, vacuômetro para aferição da pressão e um dessecador de vidro conectado por mangueira à bomba. As amostras foram colocadas no dessecador e deixadas em pressão de 4mBar por 8 horas.

2.2.4 Sinterização

Após a liofilização, ocorreu a sinterização, que pode ser definida como um tratamento térmico, em estrutura predominantemente sólida, para unir partículas através de processos de transporte de massa que ocorrem em escala atômica [12]. Assim, a sinterização conduz à densificação da amostra e diminuição dos poros. As etapas são descritas a seguir:

- Taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 200°C ;
- Permanência de 1h em 200°C ;
- Taxa de aquecimento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 380°C ;
- Taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1300°C ;
- Permanência de 1h em 1300°C ;

Com o objetivo de eliminar o PEG, na segunda etapa, a amostra foi mantida a 200°C durante 1h.

3 CARACTERIZAÇÃO

3.1 Método de Arquimedes

O método de Arquimedes é utilizado para mensurar parâmetros importantes em peças cerâmicas. Consiste em um processo em que as amostras são fervidas em água ultrapura para a retirada de impurezas e pós não consolidados. Após essa etapa, são resfriadas à temperatura ambiente e pesadas em três momentos diferentes: a amostra seca, amostra imersa na água e amostra úmida.

A partir desses dados foi possível calcular a porosidade, a densidade aparente e a densificação obtida na sinterização. A redução de volume foi calculada pela diferença entre o diâmetro e a altura das amostras antes e após a sinterização.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a microscopia eletrônica de varredura, foi utilizado o microscópio FEI modelo Quanta FEG 250 com fonte de emissão de campo (FEG), em alto vácuo, do Instituto Militar de Engenharia (IME). Pelo fato de as amostras já serem de material condutor e para que as partículas depositadas não alterassem a morfologia a ser observada, os filtros não tiveram recobrimento metálico. Após partidas na direção de congelamento, as amostras foram sopradas com ar comprimido para eliminar partículas soltas.

3.3 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de caracterização básica e amplamente utilizada para a análise da estrutura de materiais cristalinos. A técnica foi utilizada para a determinar as fases presentes, o tamanho médio de cristalito das nanopartículas e para a verificação do aumento do tamanho de cristalito e de possíveis mudanças de fases sofridas pelo material durante a sinterização. Os difratogramas foram obtidos no equipamento X'PERT MRD PRO, com detector PIXcel de 255 canais do IME e fonte de Co ($\lambda=1,7809$). Os dados obtidos foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando o software TOPAS Academic versão 4.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanopartículas de ferrita de manganês foram sintetizadas pelo método de combustão em solução e duas suspensões coloidais foram preparadas utilizando PEG-4000 e PEG-8000 na concentração de 8% em peso em relação à massa cerâmica em pH 10,0. A carga de sólido foi fixada em 10% do volume total.

As amostras passaram pelos processos de congelamento, liofilização e sinterização e, seguindo as rotas descritas anteriormente, foram caracterizadas por difração de raios X (DRX). A morfologia da estrutura porosa das amostras foi analisada em microscópio eletrônico de varredura. A porosidade total das amostras sinterizadas foi obtida através da densidade aparente medida pelo princípio de Arquimedes. Os resultados são apresentados na Tabela 3 e Tabela 4.

Tabela 3. Resultados de Arquimedes e retração volumétrica para amostra contendo PEG-4000 após a sinterização.

PEG-4000 (8%p)		
DENSIDADE TEÓRICA [g/cm ³]	DENSIDADE APARENTE [g/cm ³]	DENSIDADE APARENTE DO SÓLIDO [g/cm ³]
5.34	2.89	4.47
POROSIDADE APARENTE [%]	DENSIFICAÇÃO [%]	REDUÇÃO DE VOLUME [%]
35.4	54.03	68.86

Tabela 4. Resultados de Arquimedes e retração volumétrica para amostra contendo PEG-8000 após a sinterização.

PEG-8000 (8%p)		
DENSIDADE TEÓRICA [g/cm ³]	DENSIDADE APARENTE [g/cm ³]	DENSIDADE APARENTE DO SÓLIDO [g/cm ³]
5.34	1.64	3.39
POROSIDADE APARENTE [%]	DENSIFICAÇÃO [%]	REDUÇÃO DE VOLUME [%]
51.7	30.70	41.61

As medidas de espessura de paredes e canais porosos obtidos pelo MEV estão apresentados a seguir na Tabela 5. As medidas apresentadas são a média aritmética entre as medidas realizadas.

Tabela 5. Espessura de poros e paredes obtidas por MEV.

PEG	ESPESSURA DOS POROS (μm)	ESPESSURA DA PAREDE (μm)
4000	17.51	24.95
8000	23.38	37.65

As Figuras 1 e 2 são imagens em alta resolução da macroestrutura porosa formada a partir do processo de *freeze casting*.

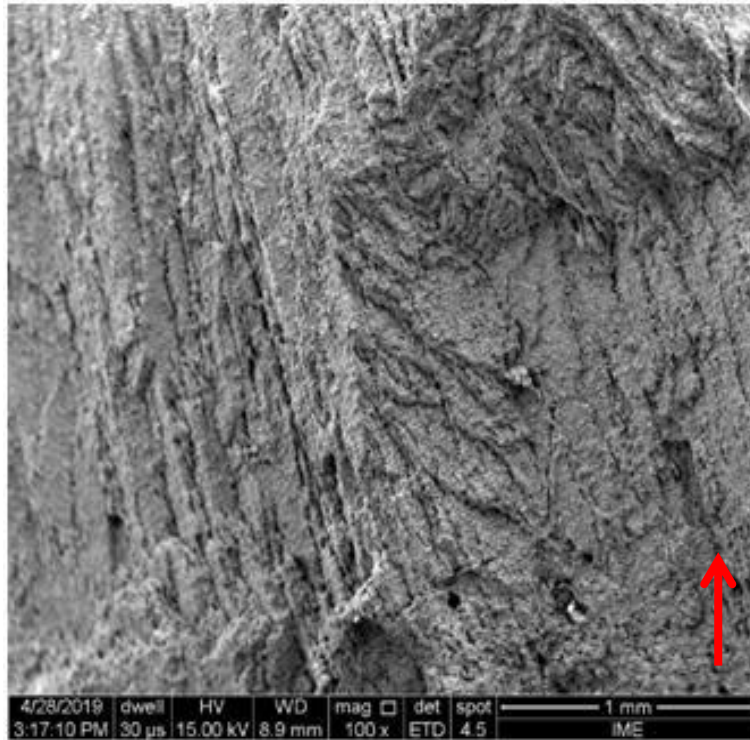


Figura 1. Amostra de MnFe₂O₄ contendo PEG 4000 após sinterização com 500x de magnificação. A seta vermelha indica o sentido do congelamento.

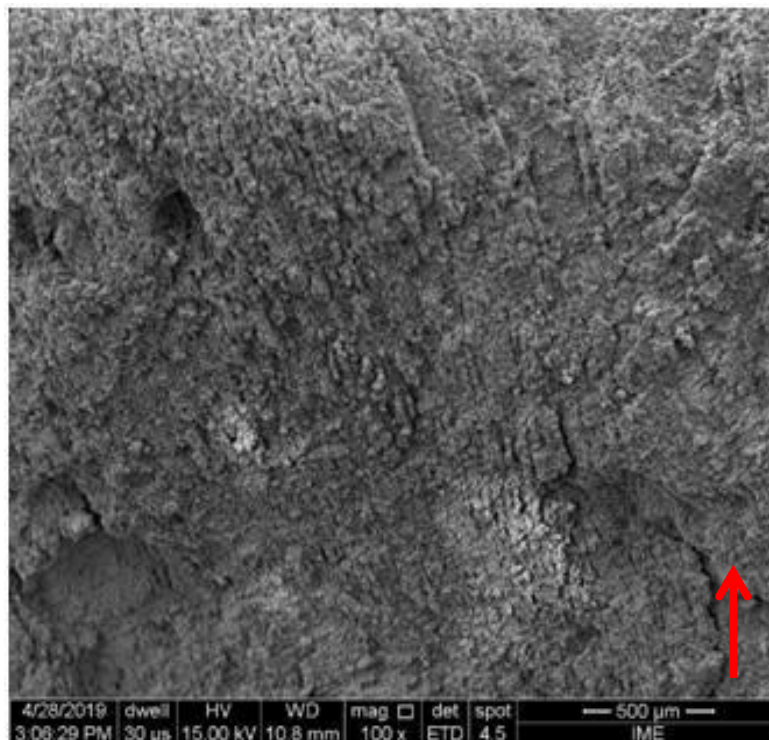


Figura 2. Amostra de MnFe₂O₄ contendo PEG 8000 após sinterização com 500x de magnificação. A seta vermelha indica o sentido do congelamento.

A Figura 3 apresenta o difratograma obtido para a ferrita pura, enquanto as Figuras 4 (a) e (b) são os difratogramas das amostras sinterizadas.

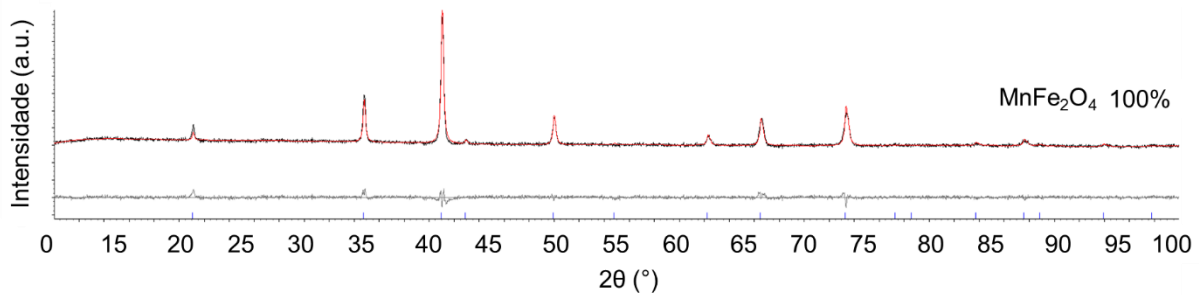


Figura 3. Difratograma da amostra de ferrita pura.

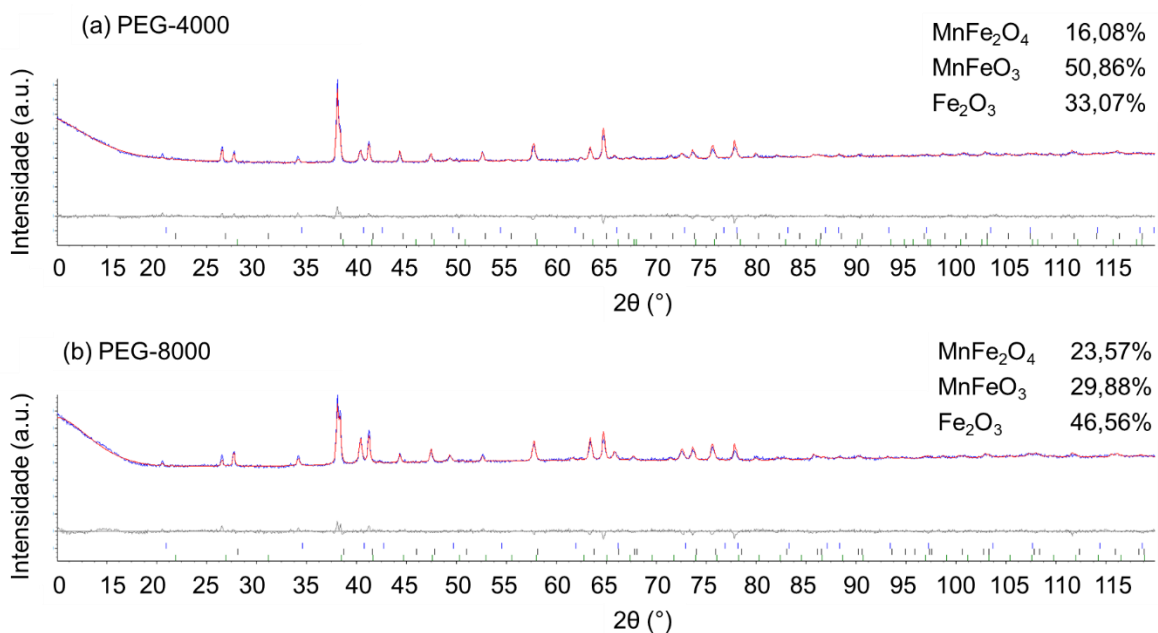


Figura 4. Difratogramas das amostras contendo (a) PEG-4000 e (b) PEG-8000 após sinterização.

A ferrita pura foi a única fase constituinte verificada para a amostra antes da sinterização, com ajuste de *goodness of fit* (GOF) em 1,12, enquanto se observou a transformação da MnFe₂O₄ em óxido de Mn e Fe (MnFeO₃) e em hematita (Fe₂O₃). A temperatura e tempo de sinterização promoveram grande difusão dos átomos na estrutura do material, dando condições para a distorção na rede, já que a hematita possui estrutura trigonal e as fases MnFe₂O₄ e MnFeO₃ são cúbicas.

A Tabela 6 apresenta o refinamento dos resultados da DRX, para as amostras de ferrita pura e para as amostras com PEG 4000 e com PEG 8000 sinterizadas.

Pelos dados apresentados pelo princípio de Arquimedes e pelo MEV, nota-se que, mesmo não havendo mais o ligante na estrutura final do corpo, o tipo de ligante utilizado na produção do filtro magnético conferiu características diferentes para cada amostra. Porém, segundo os resultados da DRX, o ligante não interferiu na estrutura cristalina final das amostras.

Tabela 6. Resultados obtidos pelo método de Rietveld.

	MnFe ₂ O ₄ PURA	SINTERIZADAS	
		PEG-4000 8,0%p	PEG-8000 8,0%p
GOF	1,12	1,31	1,34
FASE FORMADA	MnFe ₂ O ₄	MnFe ₂ O ₄	MnFe ₂ O ₄
		MnFeO ₃	MnFeO ₃
		Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
ESTRUTURA CRISTALINA	cúbica	cúbica	cúbica
		cúbica	cúbica
		trigonal	trigonal
DENSIDADE [g/cm³]	5,02	4,94	4,97
		5,02	5,06
		5,25	5,28
TAMANHO DE CRISTALINO [nm]	60,36	41,03	46,30
		91,54	85,76
		89,00	72,58
PARÂMETRO DE REDE [Å]	8,48	8,52	8,51
		9,42	9,41
		5,04 / 13,75	5,03 / 13,74

Além disso, é válido ressaltar a congruência que há entre os resultados obtidos por Arquimedes e aqueles obtidos pelo MEV. Uma menor espessura das paredes na estrutura implica uma maior aproximação entre os átomos e, conseqüentemente, uma maior densificação. Portanto, os dados relativos à espessura da parede fornecidos pelo MEV estão coerentes, ou seja, a amostra produzida com PEG-4000, por ter maior densificação, deve ter paredes com menor espessura do que aquela cujo filtro foi feito com PEG-8000.

3 CONCLUSÃO

As nanopartículas de ferrita de manganês foram sintetizadas pelo método de combustão em solução e utilizadas como carga sólida para o processamento cerâmico via *freeze casting*. Foram produzidas peças cerâmicas porosas e suas características estruturais e morfológicas foram investigadas. Observou-se maior porosidade aparente e canais porosos mais largos para a peça cerâmica produzida, que continha PEG-8000 em relação à peça que continha PEG-4000, resultados importantes para o controle da porosidade desejada. Após a sinterização, verificou-se a transformação de fases na amostra, embora não tenham se formado fases não magnéticas.

O material produzido tem propriedades interessantes para a utilização como filtros magnéticos, devido à alta porosidade e comportamento magnético não nulo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Militar de Engenharia pelo apoio nos experimentos e ao CNPq pelo apoio financeiro, sob o número 141012/2017-0.

REFERÊNCIAS

- 1 Magnetos Gerais - **Imãs e Equipamentos Magnéticos**. Disponível em: <http://www.magnetosgerais.com.br/>. Acesso em 25/05/2019
- 2 ASLIBEIKI, B.; KAMELI, P.; EHSANI, M. H. MnFe₂O₄ bulk, nanoparticles and film: A comparative study of structural and magnetic properties. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p.12789-12795, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.041>.
- 3 RUDGE, S. R. et al. Preparation, characterization, and performance of magnetic iron–carbon composite microparticles for chemotherapy. **Biomaterials**, v. 21, n. 14, p.1411-1420, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00006-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00006-5).
- 4 ARRUEBO, M. et al. Magnetic nanoparticles for drug delivery. **Nano Today**, v. 2, n. 3, p.22-32, 2007. [http://dx.doi.org/10.1016/s1748-0132\(07\)70084-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1748-0132(07)70084-1).
- 5 MAHDAVIAN, A. R.; MIRRAHIMI, M. A. Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 159, n. 1-3, p.264-271, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.041>.
- 6 ARULMURUGAN, R. et. al. Mn–Zn ferrite nanoparticles for ferrofluid preparation: Study on thermal–magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 298, n. 2, p.83-94, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.002>.
- 7 CULLITY, B. D. e GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009
- 8 ECRUZ, M. C. P. Influência do poli(etilenoglicol) (PEG) no processo de microencapsulação da oxitetraciclina no sistema alginato/quitosana: modelamento "in vitro" da liberação oral. Campinas - SP, 2004.
- 9 AGUILERA, L. S., MARÇAL, R. L. S. B., DE CAMPOS, J. B., DA SILVA, M. H. P., FIGUEIREDO, A. B. S. Magnetic filter produced by ZnFe₂O₄ nanoparticles using freeze casting. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.012>.
- 10 REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2nd ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1995. 658 p
- 11 PARISE, M. S. **Elaboração de fluidos magnéticos à base de gliconanopartículas magnéticas de Mn_{1-x}CoxFe₂O₄ funcionalizadas com ácidos carboxílicos polihidroxilados visando aplicações em nanobiotecnologia**. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Nanociências e Nanobiotecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2014
- 12 GERMAN, R. **Sintering theory and practice**, John Wiley & Sons, New York (1996) 548.