

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ UTILIZANDO O MÉTODO DE COMBUSTÃO

\*

André Ben-Hur da Silva Figueiredo<sup>1</sup>  
Danúbia Bordim de Carvalho<sup>2</sup>  
Letícia dos Santos Aguilera<sup>3</sup>  
Ronaldo Sergio de Biasi<sup>4</sup>

## Resumo

Nanopartículas da ferrita mista  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , com  $x$  variando entre 0 e 1, foram sintetizadas pelo método da combustão homogênea e caracterizadas por difração de raios X (DRX) e ressonância ferromagnética (RFM). Os resultados mostraram que o método permite obter partículas com cristaliticos menores que 20 nm e que o campo de anisotropia das partículas diminui com o aumento da concentração de zinco.

**Palavras-chave:** Nanopartículas; Ferrita mista; Combustão homogênea.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ NANOPARTICLES USING THE COMBUSTION METHOD

## Abstract

Nanoparticles of the mixed ferrite  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , with  $x$  varying between 0 and 1, were synthesized by homogeneous combustion and characterized by x-ray diffraction (XRD) and ferromagnetic resonance (FMR). The results showed that the method can be used to produce particles with a crystallite size of less than 20 nm and that the anisotropy field of the particles decreases with increasing zinc concentration.

**Keywords:** Nanoparticles; Mixed ferrite; Homogeneous combustion.

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> Bacharel em Engenharia Química, Mestra em Ciência dos Materiais, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Bacharel em Engenharia de Petróleo, Mestra em Ciência dos Materiais, Doutoranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>4</sup> Bacharel em Engenharia Elétrica, Mestre em Engenharia Elétrica, Ph.D. em Engenharia Elétrica, Professor Emérito da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>5</sup>

## 1 INTRODUÇÃO

A partir da percepção de que partículas de materiais magnéticos com dimensões nanométricas não têm o mesmo comportamento que partículas do mesmo material com dimensões maiores, foi vislumbrada a possibilidade de que, uma vez entendidas suas propriedades, essas partículas pudessem ser utilizadas para a melhoria de materiais ou até para a obtenção de novos materiais. Estava aberto assim um campo de pesquisa visando entender as propriedades das nanopartículas magnéticas, especialmente as nanopartículas de um grupo de óxidos metálicos, denominados ferritas, cuja fórmula química é  $MFe_2O_4$ , em que M é um íon divalente. Ferritas mistas podem ser produzidas contendo dois ou mais íons divalentes.

Existe especial interesse em nanopartículas de  $CoFe_2O_4$  devido ao fato de que partículas nanométricas de  $CoFe_2O_4$  apresentam uma alta anisotropia magnetocristalina, sendo usadas em diversas aplicações, como catálise, bioprocessamento e biomedicina [1-3]. A substituição parcial de cobalto por zinco torna a ferrita mista  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  sensível a variações de temperatura. Os ferrofluidos constituídos por essas ferritas são bons candidatos para serem usados como líquidos refrigerantes e trocadores de calor [4,5].

Várias técnicas de preparação, como sol-gel, sol-gel/combustão e coprecipitação, podem ser usadas para preparar nanopartículas de ferrita [6,7]. Entretanto, existe até hoje um problema a ser resolvido, que é o de viabilizar economicamente a produção deste tipo de material em escala industrial.

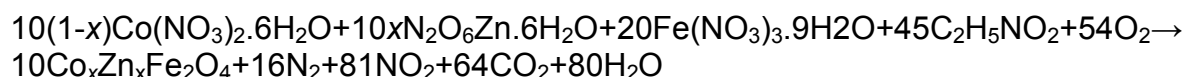
O método de combustão tem sido empregado com sucesso na síntese de supercondutores de alta temperatura crítica, alguns tipos de perovskitas e algumas ferritas[8-10].

No presente trabalho, nanopartículas de  $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  foram sintetizadas pelo processo de combustão homogênea e caracterizadas por difração de raios X (DRX) e ressonância ferromagnética (RFM). Em particular, estudou-se a influência da adição de zinco à ferrita de cobalto no tamanho médio dos cristalitos e na anisotropia magnética das partículas.

## 2 DESENVOLVIMENTO

Nitratos  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  com 98% de pureza, da marca Aldrich, e glicina ( $C_2H_5NO_2$ ), com 98,5% de pureza, da marca Aldrich, na razão molar 1-x:x:2:1,5, com x igual a 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,8 e 1,0, foram dissolvidos em água deionizada para obter sete soluções precursoras. A água excedente foi evaporada e em seguida foi feita a ignição, gerando uma combustão homogênea em todo o material.

A glicina é o combustível da reação de combustão, sendo reduzida pelos íons dos nitratos. Obedecendo ao equilíbrio estequiométrico, a reação exotérmica pode ser expressa como



A temperatura de combustão foi controlada ajustando a razão entre a quantidade de glicina e a quantidade de nitrato (G/N) em 0,5.

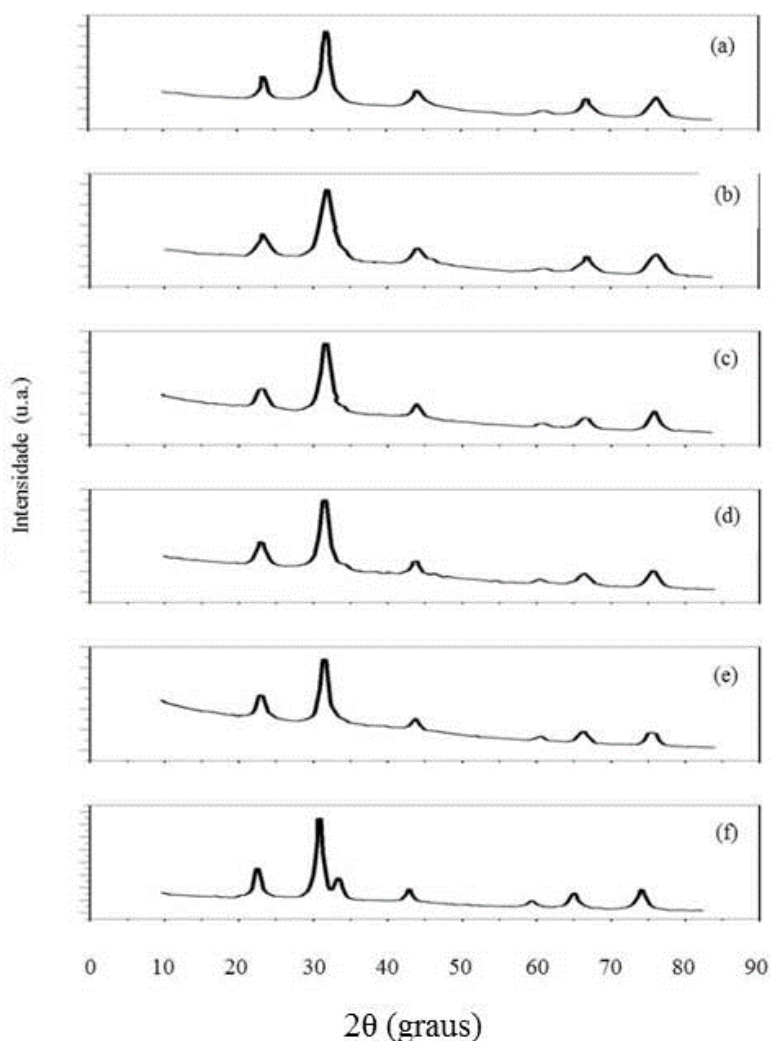
Os difratogramas de DRX das amostras foram obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro XPert Pro Panalitical. Os difratogramas foram registrados usando os

seguintes parâmetros: 1 grau na fenda incidente, 1 grau na fenda divergente e 0,3 grau na fenda programável.

Os espectros de RFM das amostras foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian E-12. Os espectros foram registrados usando os seguintes parâmetros: frequência de micro-ondas, 9,5 GHz; frequência de modulação, 100 kHz.

## 2.1 Resultados e Discussão

Nos difratogramas das amostras de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  com  $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,8$  e  $1,0$ , mostrados na Figura 1, observa-se as linhas típicas da estrutura da ferrita, como em CHAE *et al.* [1] e VAIDYANATHAN *et al.* [11].



**Figura 1.** Difratogramas de raios X das amostras: (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; (b)  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (c)  $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (d)  $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (e)  $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ; (f)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos a partir dos difratogramas, usando o método de Rietveld. Os resultados mostram que todas as amostras como fabricadas podem ser consideradas nanométricas, uma vez que o tamanho médio dos cristalitos é menor que 100 nm. Pode-se observar também que o parâmetro de rede aumenta e a massa específica diminui com o aumento da concentração de zinco, o

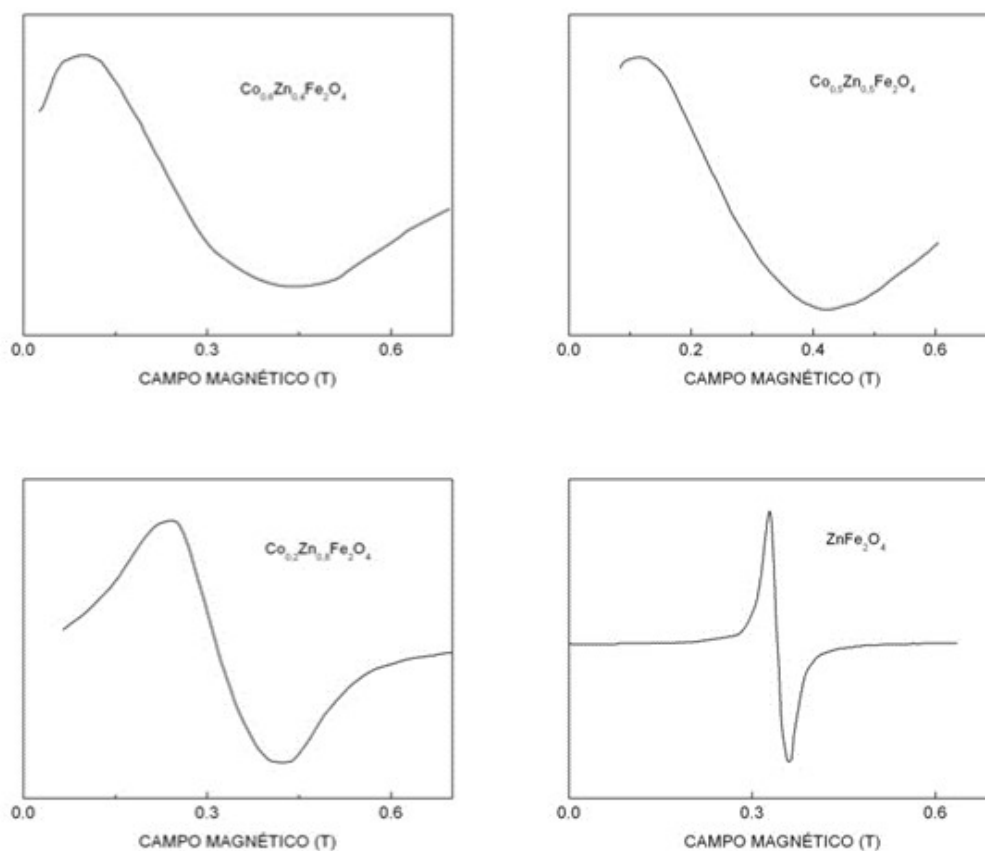
que está de acordo com os resultados relatados por VAIDYANATHAN *et al.* [12-14], que utilizaram amostras sintetizadas por outro método.

**Tabela 1.** Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Concentração de Zn(x)	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (Å)
0,0	10	8,36
0,2	7	8,36
0,4	11	8,37
0,5	10	8,37
0,8	19	8,39
1,0	12	8,39

A Figura 2 mostra os espectros de ressonância ferromagnética das amostras de  $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . No caso das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , o espectro não pôde ser medido porque a alta magnetização das amostras reduziu excessivamente o fator Q da cavidade ressonante do espectrômetro.

Os resultados mostram que a largura de linha pico-a-pico  $\Delta H_{pp}$  diminui com o aumento da concentração de zinco (veja a Tabela 2), o que sugere que o aumento da fração de zinco diminui a anisotropia magnética do material.



**Figura 2.** Espectros de RFM das amostras de  $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

**Tabela 2.** Largura de linha pico-a-pico de amostras de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Concentração de Zn(x)	$\Delta H_{pp}$ (mT)
0,4	316
0,5	306
0,8	184
1,0	31

### 3 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o método de combustão homogênea permite fabricar nanopartículas com tamanho de cristalito menor que 20nm. O menor tamanho (7 nm) foi os das partículas de  $\text{Co}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Os resultados mostram também que a diluição da ferrita de cobalto com ferrita de zinco reduz consideravelmente a anisotropia magnética das partículas, o que pode ter algumas aplicações práticas interessantes, como, por exemplo, a possibilidade de fabricar partículas superparamagnéticas à temperatura ambiente de maiores dimensões, já que a temperatura de bloqueio é proporcional à anisotropia magnética do material.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS

- 1 CHAE K. P., KIM W. K., LEE J. G. e LEE Y. B., "Magnetic properties of Ti-doped ultrafine  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powder grown by the sol gel method", *Hyperfine Interactions*, v. 136, p. 65, 2002.
- 2 SKUMIEL A., "Suitability of water based magnetic fluid with  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles in hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 307, p. 85, 2006.
- 3 GOMEZ-POLO C., RECARTE V., CERVERA L., BEATO-LOPEZ J. J., LOPEZ-GARCIA J., RODRIGUEZ-VELANAZAN J. A., UGARTE M. D., MENDONÇA E. C., DUQUE J. G. S., "Tailoring the structural and magnetic properties of Co-Zn nanosized ferrites for hyperthermia applications", *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 465, p. 211-219, 2018.
- 4 CAIZER C., TURA V., "Magnetic relaxation/stability of Co ferrite nanoparticles embedded in amorphous silica particles", *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 301, p. 513, 2006.
- 5 SAHANASHREE B. M., MELAGIRIYAPPA E., VEENA M., SHANKARAMURTHY G. J., SOMASHEKARAPPA H.M., "Influence of Neodymium and gamma rays irradiation on structural electrical and magnetic properties of Co-Zn nanoferrites", *Mat. Chem. Phys.*, v. 214, p. 143-153, 2018.
- 6 CARP O., PATRON L., RELLER A., "Coordination containing urea as precursors for

- oxides – a new route of obtaining nanosized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ”, *Mater.Chem. Phys.*, v. 101, p. 142, 2007.
- 7 ZHANG S., DONG D., SUI Y., LIU Z., WANG H., QIAN Z., SU W., “Preparation of shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol-gel process”, *J. Alloys Comp.*, v. 415, p. 257, 2006.
  - 8 YAN C. -H., XU Z. -G., CHENG F.-X., WANG Z.-M., SUN L.-D., LIAO C.-S, JIA J.-T., “Nanophased  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  prepared by combustion method”, *Solid State Commun.*, v. 111, p. 287, 1999.
  - 9 DE BIASI, R.S., FIGUEIREDO, A.B.S., FERNANDES, A.A.R. e LARICA, C., “Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles using combustion waves”, *Solid State Commun.*, v. 144, p. 15, 2007.
  - 10 NAGABHUSHANA B. M., CHAKRADHAR R .P. S., RAMESH K. P., SHIVAKUMARA C., CHANDRAPPA G.T., }”Combustion synthesis, characterization and metal-insulator transition studies of nanocrystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.5$ )”, *Mater. Chem. Phys.*, v. 102, p. 47, 2006.
  - 11 VAIDYANATHAN G., SENDHILNATHAN S., “Characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation method”, *J. Magn. Magn.Mater.*,v. 403, p. 2157, 2008.
  - 12 VAIDYANATHAN G., SENDHILNATHAN S., ARULMURUGAN R., “Structural and magnetic properties of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by co-precipitation method”, *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 313, p. 293, 2007.
  - 13 KNYAZEV A.V., ZAKHARCHUK I., LAHDERANA E., BAIDAKOV K. V., KNYAZENA S. S., LADENKOV I. V., “Structural and magnetic properties of Ni-Zn and Ni-Zn-Co ferrites”, *J. Mag. Mag. Mat.*, v. 435, p. 9-14, 2017.
  - 14 MURALI N., MARGARETTE S.J., KUMAR G.P., SAILAJA B., MULUSHOA S.Y., HIMAKAR P., BABU B.K., VEERAAIAH V., “Effect of Al substitution on the structural and magnetic properties of Co-Zn ferrites”, *Phys B: Cond. Mat.*, v. 522, p. 1-6, 2017.