

UMA CERÂMICA POROSA FABRICADA A PARTIR DE NANOPARTÍCULAS DE CoFe_2O_4 UTILIZANDO *FREEZE CASTING**

Letícia dos Santos Aguilera¹
Ronaldo Sergio de Biasi²
Marcelo Henrique Prado da Silva³
André Ben-Hur da Silva Figueiredo⁴

Resumo

Uma cerâmica porosa foi fabricada a partir de nanopartículas de ferrita de cobalto utilizando a técnica de *freeze casting*. As nanopartículas foram utilizadas como carga sólida da suspensão cerâmica e misturadas em água destilada. Como aditivo ligante-dispersante foi utilizado PEG-8000 na concentração de 4% em massa cerâmica. Imagens de MEV do corpo cerâmico sinterizado foram obtidas e a estrutura porosa lamelar característica da água como solvente foi observada. Pelo método de Arquimedes, obteve-se valores de 60,3% de porosidade aparente e 34,60% de densificação. A retração volumétrica após a sinterização foi de 67,65%. Apesar da alta retração volumétrica, a rampa de sinterização escolhida propiciou alta porosidade.

Palavras-chave: Nanopartículas; Ferrita de Cobalto; *Freeze Casting*; Cerâmicas Porosas.

POROUS CERAMICS PRODUCED BY CoFe_2O_4 NANOPARTICLES USING *FREEZE CASTING*

Abstract

A porous ceramic was produced by cobalt ferrite nanoparticles using *freeze casting*. The nanoparticles were used as solid charge of ceramic suspension and mixed in distilled water. PEG-8000, at the concentration of 4%wt, was used as the binder-dispersant additive. SEM images of sintered ceramic body were obtained. The characteristic lamellar porous structure when the solvent is water was observed. By the Archimedes method, values of 60.3% of apparent porosity and 34.60% of densification were obtained. The volumetric shrinkage after sintering was 67.65%. Despite the high volumetric shrinkage, the chosen sintering ramp provided high porosity.

Keywords: Nanoparticles; Cobalt Ferrite; *Freeze Casting*; Porous Ceramics.

¹ 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.

² Bacharel em Engenharia Elétrica, Mestre em Engenharia Elétrica, Ph.D. em Engenharia Elétrica, Professor Emérito, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

³ Bacharel em Engenharia de Metalurgia e Materiais, Mestre em Engenharia de Metalurgia e Materiais, Doutor em Engenharia de Metalurgia e Materiais, Professor, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁴ 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 Nanopartículas de Ferrita de Cobalto

A nanotecnologia refere-se a uma ampla e crescente área de pesquisa científica com inúmeras aplicações em diversas áreas de conhecimento, como industrial, tecnológica e biomédica, incluindo tratamentos de câncer, energias renováveis, proteção ambiental, fármacos, cuidados pessoais, plásticos, têxteis, alimentos, eletrônicos, automóveis, construção de materiais, etc. [1]. Envolve controlar as propriedades dos materiais pela modificação das dimensões e, em seguida, se projeta aplicações em torno destes materiais. Alguns materiais cerâmicos, como as ferritas, apresentam propriedades modificadas quando o tamanho de partículas diminui.

As ferritas de cobalto são bastante conhecidas por serem magneticamente duras e apresentarem aplicações biomédicas. Além disso, podem ser usadas como eficientes catalisadores e oxidantes de hidrocarbonetos [2].

1.2 Freeze Casting

A técnica de *freeze casting* compreende a preparação de uma suspensão cerâmica (aquosa ou não aquosa), moldagem e congelamento desta suspensão e sublimação do solvente sob vácuo. Por fim, a sinterização do corpo verde é realizada, com o intuito de manter a estrutura dos poros gerados pelo congelamento do solvente.

Os pós cerâmicos devem estar bem dispersos no líquido solvente e, para isto, dispersantes apropriados costumam ser utilizados. A porosidade pode ser controlada variando a carga de sólidos na suspensão cerâmica.

A porosidade obtida por *freeze casting* apresenta uma morfologia e uma distribuição de poros única, que permite a fabricação de cerâmicos porosos com controle da fração, orientação e tamanho de poros [3]. A técnica produz poros macroscópicos aleatoriamente distribuídos perpendicularmente ao fluxo de congelamento, mas orientados paralelamente à direção paralelas de congelamento [4].

Neste trabalho foi produzido um corpo cerâmico poroso utilizando a técnica de *freeze casting*, tendo como carga cerâmica nanopartículas de CoFe_2O_4 . O material pode ser potencialmente útil para aplicações de adsorção de substâncias, uma vez que apresenta alta porosidade. A formação da morfologia porosa característica foi verificada por Microscopia Eletrônica de Varredura e os parâmetros de porosidade aparente e densificação foram determinados pelo método de Arquimedes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese por combustão em solução

As nanopartículas de ferrita de cobalto foram obtidas pelo método de combustão em solução, técnica advinda da química úmida, de rápida e simples obtenção de pós cerâmicos nanométricos, consistindo em uma reação entre nitratos metálicos e um combustível [5,6,7].

Neste estudo, utilizou-se nitrato de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (marca Aldrich, 98.0% de pureza), nitrato de ferro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (marca Aldrich, 98.0% de pureza) e glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) como combustível para a reação (marca Aldrich, 98.5% de pureza). A razão glicina-nitratos (G/N) escolhida foi 1.0.

A quantidade de reagentes foi determinada a partir de cálculos estequiométricos para obtenção de CoFe_2O_4 e a solução dos reagentes foi feita em 10mL de água destilada, como veículo de homogeneização, à temperatura ambiente. A solução foi aquecida a 100°C para que ocorresse a evaporação da água e a formação de uma massa altamente viscosa que, após ignição, deu origem ao pó nanométrico.

2.2 Processamento cerâmico

2.2.1 Preparação da Suspensão

As nanopartículas de ferrita de cobalto foram dispersas em água destilada, à temperatura ambiente, e o pH foi ajustado para 10,0 [8] para diminuir a atração entre as partículas e melhorar a estabilidade da suspensão aquosa. O volume de sólido na suspensão foi fixado em 10,0% e o ligante polimérico solúvel em água PEG-8000 (marca Aldrich) foi adicionado à suspensão em uma quantidade de 4% em peso em relação à massa cerâmica.

2.2.2 Congelamento

A suspensão produzida foi colocada em um molde de policloreto de vinila (PVC) com 20 mm de diâmetro nominal e 30 mm de comprimento. O molde foi colocado sobre um disco de cobre de 50 mm de diâmetro e 5 mm de espessura e a parte superior do molde ficou exposta às condições atmosféricas. Esse conjunto foi colocado em contato com um dedo frio de cobre e este foi colocado em contato com nitrogênio líquido. A taxa de resfriamento foi $10^\circ\text{C}/\text{min}$ entre 10°C e -145°C . Uma vez atingida a temperatura de -145°C , a amostra foi mantida nessa temperatura por 30 min e depois submetida ao processo de liofilização.

2.2.3 Liofilização

A liofilização é o processo que completa a técnica de *freeze casting*, eliminando o gelo, por redução de pressão, sem que passe pela fase líquida. Foi utilizado um liofilizador da marca Labconco, modelo Freezone 2.5, operado em 0,035 mBar de pressão na câmara por um intervalo de tempo de 30 h.

2.2.4 Sinterização

A amostra liofilizada foi colocada em um cadinho de platina para sinterização e a rampa de temperatura foi interrompida por patamares para a eliminação do ligante polimérico sem que houvesse danos à estrutura do corpo verde, como sugerido em [9], garantindo a densificação das paredes dos poros (Figura.1).

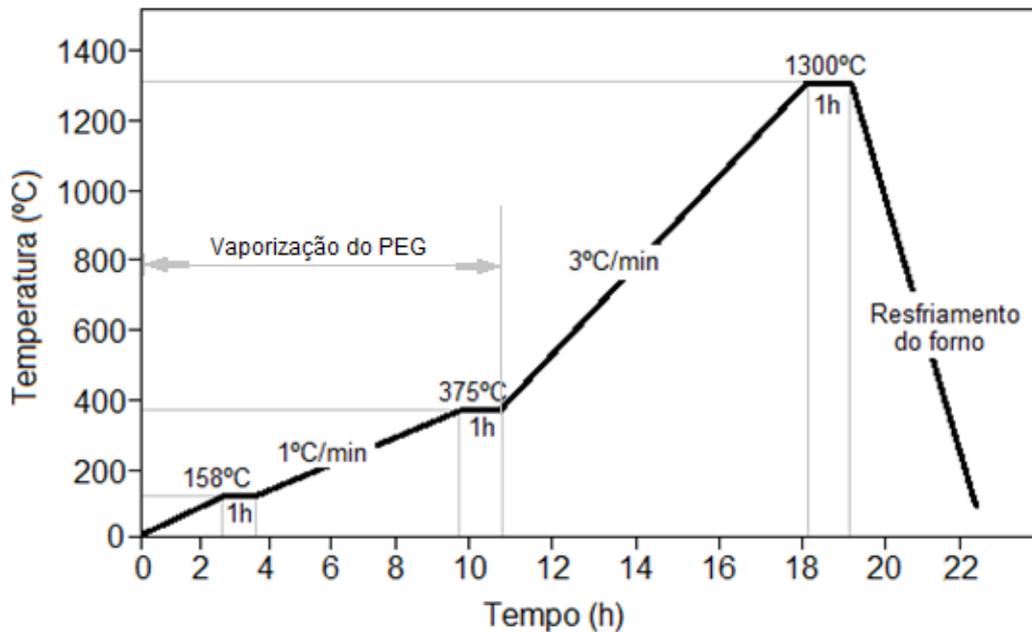


Figura 1 Etapas de tratamento térmico para vaporização/eliminação do ligante polimérico e sinterização da amostra (Adaptado de[9]).

2.3 Caracterização

2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O corpo cerâmico sinterizado foi analisado visando obter imagens em alta resolução da macroestrutura porosa obtida a partir do *freeze casting*. Também foi possível observar a densificação e espessura das paredes dos poros e a coalescência das partículas de CoFe_2O_4 . Utilizou-se um microscópio da marca FEI Modelo Quanta 250 com canhão de emissão de campo (FEG) em alto vácuo.

2.3.2 Método de Arquimedes

A determinação da densidade do corpo cerâmico sinterizado foi feita utilizando o método de Arquimedes, de acordo com a norma ABNT NBR ISO 5017 [10]. O método consiste na fervura da amostra em água ultrapura, por uma hora, com o intuito de retirar o ar e as impurezas dos poros, como pós não consolidados. As amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e pesadas, obtendo-se medidas de massa úmida, massa imersa e massa seca. Para medir a massa seca, a amostra foi mantida em uma estufa a aproximadamente 100°C por um período de duas horas. A densidade teórica do corpo verde foi determinada pela regra das misturas a partir de valores conhecidos de massa atômica do Co, Fe, e O. A partir desses dados, foi possível calcular a porosidade aparente, a densidade aparente e a densificação. A redução de volume foi calculada pela diferença entre o diâmetro e altura das amostras antes e após a sinterização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as micrografias geradas por MEV em seção transversal à direção de congelamento. A seta vermelha indica a direção do crescimento dos cristais de gelo durante o congelamento. É possível verificar a

formação satisfatória de uma estrutura porosa lamelar, com consolidação das paredes, variando de 10 a 13 μm , e a presença dos canais cuja espessura é da ordem de 7 μm .

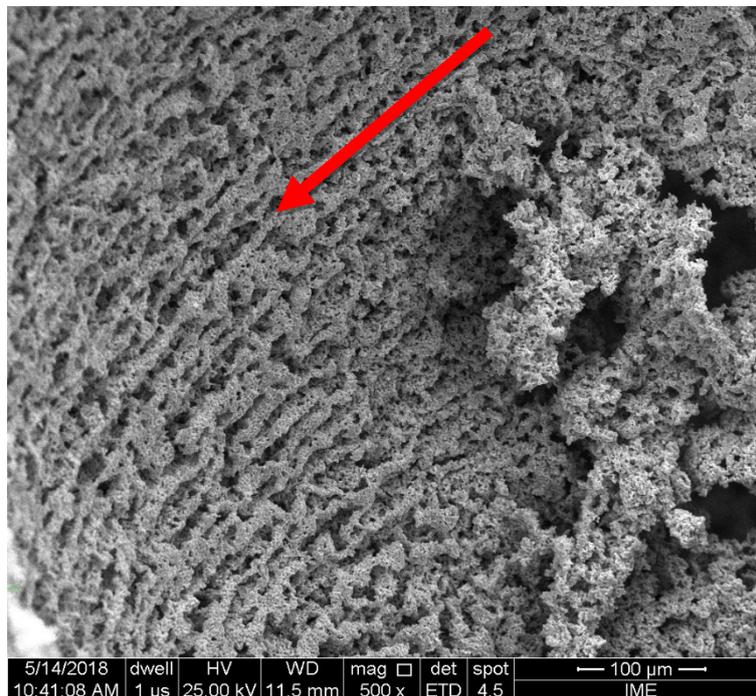


Figura 2 Micrografia da estrutura porosa com 500x de ampliação. A seta vermelha indica a direção de congelamento.

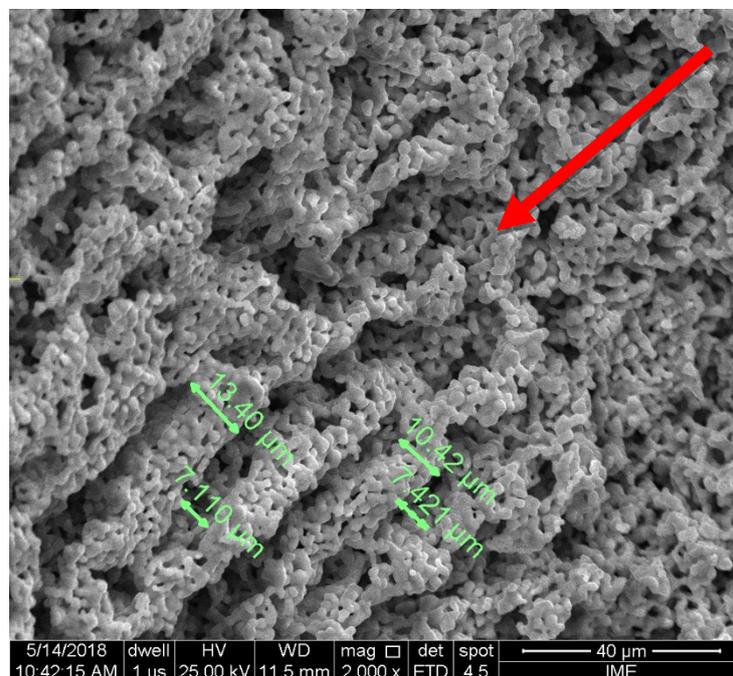


Figura 3 Micrografia da estrutura porosa e dimensões dos canais porosos e paredes com 2000x de ampliação. A seta vermelha indica a direção de congelamento.

Os parâmetros de densidade aparente, porosidade aparente e densificação obtidos pelo método de Arquimedes são apresentados na Tabela 1. Além desses dados, a retração volumétrica também é apresentada.

Tabela 1 Medidas da densidade, porosidade, densificação e redução de volume da amostra

DENSIDADE TEÓRICA [g/cm ³]	DENSIDADE APARENTE [g/cm ³]	DENSIDADE APARENTE DO SÓLIDO [g/cm ³]
5,15	1,78	4,49
POROSIDADE APARENTE [%]	DENSIFICAÇÃO [%]	REDUÇÃO DE VOLUME [%]
60,3	34,60	67,65

O baixo valor de densificação obtido pode ser observado na Figura 3 em que as paredes dos canais porosos apresentam diversos espaços entre as partículas que coalesceram. Como consequência, observa-se um valor alto de porosidade. A alta redução de volume ocorre pelo emprego de alta temperatura no processo de sinterização, promovendo difusão dos íons de Fe²⁺ e Co²⁺.

4 CONCLUSÃO

Foi possível produzir e caracterizar um corpo cerâmico de alta porosidade utilizando *freeze casting* à base de água com nanopartículas de ferrita de cobalto. Técnicas de caracterização térmica, como termogravimetria, e caracterização cristalográfica, como difração de raios X, deverão ser aplicadas ao material de estudo para melhor entendimento e adequação das rotas de síntese e sinterização, visando aumento da densificação e porosidade e diminuição da retração volumétrica. Estudos neste sentido estão sendo realizados para trabalhos futuros, assim como a aplicação da técnica em outras ferritas.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

- [1] TSUZUKI, T. Commercial scale production of inorganic nanoparticles. **International Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 5/6, p.567-578, 2009. Interscience Publishers. <http://dx.doi.org/10.1504/ijnt.2009.024647>.
- [2] KOOTI, M.; AFSHARI, M. Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 6, p.1991-1995, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scient.2012.05.005>.

- [3] MARÇAL, R. L. S. B., LOURO, L. H. L. Freeze casting: uma alternativa moderna ao processamento cerâmico. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. XXXIII, p. 28-32, 2016.
- [4] TANG, J., CHEN, Y. F., WANG, H., LIU, H. L., FAN, Q. S. Preparation of oriented porous silicon carbide bodies by freeze-casting process. **Key Engineering Materials**, v. 280-283, p.1287-1290, 2005. Trans Tech Publications. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.280-283.1287>.
- [5] YAN, C. -H., XU, Z. -G., CHENG, F.-X., WANG, Z.-M., SUN, L.-D., LIAO, C.-S, JIA, J.-T., Nanophased CoFe_2O_4 prepared by combustion method, **Solid State Commun.**, v. 111, p. 287, 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0038-1098\(99\)00119-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0038-1098(99)00119-2).
- [6] BURGOS-MONTES, O., MORENO, R., COLOMER, M.T., FARIÑAS, J.C., Influence of combustion aids on suspension combustion synthesis of mullite powders. **Journal of The European Ceramic Society**, v. 26, n. 15, p.3365-3372, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.08.006>.
- [7] RAHAMAN, Mohamed N. **Ceramic Processing. Missouri** - U.S.A: Crc Press, 2006. 550p.
- [8] BARALE, M.; LEFÈVRE, G.; CARRETTE, F., CATALETTE H., FÉDOROFF, M., COTE, G. Effect of the adsorption of lithium and borate species on the zeta potential of particles of cobalt ferrite, nickel ferrite, and magnetite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, n. 1, p.34-40, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.007>.
- [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 ZnFe_2O_4 nanoparticles using freeze casting. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.012>.
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 5017:2015: **Produtos refratários conformados densos - Determinação da densidade de massa, porosidade aparente e porosidade real**. Rio de Janeiro, p. 7. 2015.