

# SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS POR COMBUSTÃO UTILIZANDO RECIPIENTE DE FUNDO CÔNCAVO\*

André Ben-Hur da Silva Figueiredo<sup>1</sup>  
Daniele Gomes Carvalho<sup>2</sup>  
Letícia dos Santos Aguilera<sup>3</sup>  
Ronaldo Sérgio de Biasi<sup>4,7</sup>

## Resumo

Nanopartículas de  $ZnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  e  $Fe_3O_4$  foram sintetizadas pelo método de combustão utilizando recipiente de fundo côncavo e comparadas as sintetizadas em recipiente de fundo plano. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), ressonância ferromagnética (RFM) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF). Os resultados mostraram que o método permite obter partículas de dimensões nanométricas e que as amostras sintetizadas no recipiente de fundo côncavo apresentam menor tamanho de cristalito. Também foi observado que as amostras de  $CoFe_2O_4$  e  $Fe_3O_4$  sintetizadas no recipiente côncavo têm menor quantidade de  $CO_2$  e  $H_2O$  adsorvido.

**Palavras-chave:** Nanopartículas Magnéticas; Ferrita; Ondas de Combustão.

## COMBUSTION SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLES USING A CONCAVE CONTAINER

### Abstract

Nanoparticles of  $ZnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  and  $Fe_3O_4$  were synthesized by the combustion method using a concave and a flat container. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), ferromagnetic resonance (FMR) and Fourier transform for infrared spectroscopy (FT-IR). The results show that the method yielded nanometer-sized particles, and that the samples synthesized in the concave container had parameter smaller crystallite size. It was also found that the samples of  $Fe_3O_4$  and  $CoFe_2O_4$  synthesized in the concave container had smaller amounts of adsorbed  $CO_2$  and  $H_2O$ .

**Keywords:** Magnetic Nanoparticles; Ferrite; Combustion Waves.

- <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 Física, 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.*
- <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 Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil..*

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de síntese por combustão constitui a evolução de uma das principais técnicas da química úmida, denominada síntese por combustão em solução (SCS) [1,2]. O método foi proposto na literatura para a síntese de nanomateriais, por ser mais simples, rápido e econômico que os métodos tradicionais [3,4,5]. O método de ondas de combustão, mais sofisticado que o de combustão, mas que também permite uma síntese rápida e barata [6], consiste em promover uma ignição local da mistura reagente, seguida por uma onda de combustão que se propaga ao longo da amostra. Na onda de combustão é usualmente utilizada uma canaleta plana de alumina com o fundo homogeneamente aquecido por uma fonte de calor. A ignição se faz em um dos extremos, utilizando uma segunda fonte de calor [6,7]. Uma forma mais simples de produzir uma onda de combustão, que foi utilizada no presente trabalho, envolve o uso de um recipiente de queima com gradiente de temperatura, no qual a temperatura da extremidade mais quente é suficiente para promover a ignição.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

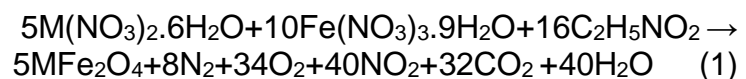
Foram sintetizadas e caracterizadas seis amostras, rotuladas como Zn\_RP, Zn\_RC, Co\_RP, Co\_RC, Fe\_RP e Co\_RC. O rótulo foi formado com o símbolo do íon divalente e o tipo de recipiente; plano (RP) ou côncavo (RC).

### 2.1 Materiais utilizados

Nitratos  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  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, foram dissolvidos em água deionizada para obter três soluções precursoras.

### 2.2 Preparação das amostras

Cada solução foi dividida em partes iguais entre dois recipientes: uma placa de Petri de fundo plano e o um recipiente tipo vidro de relógio, ambos com 10 cm de diâmetro. Para cada recipiente a água excedente foi evaporada e em seguida foi feita a ignição, gerando respectivamente combustão homogênea e uma onda de combustão que se propagou ao longo do 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 (Equação 1):



A temperatura de combustão foi controlada ajustando a razão entre a quantidade de glicina e a quantidade de nitrato (G/N) em 1,0.

## 2.3 Caracterização

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado a partir dos difratogramas obtidos em um difratômetro de Raios X Expert Pro Panalytical com radiação Cu-K $\alpha$  (1,5418 Å), do Setor de Cristalografia e Raios X do Departamento de Física Aplicada do CBPF. Foi empregado para análise o software TOPAS que tem como base o método Rietveld e utiliza os Parâmetros Fundamentais de Perfil.

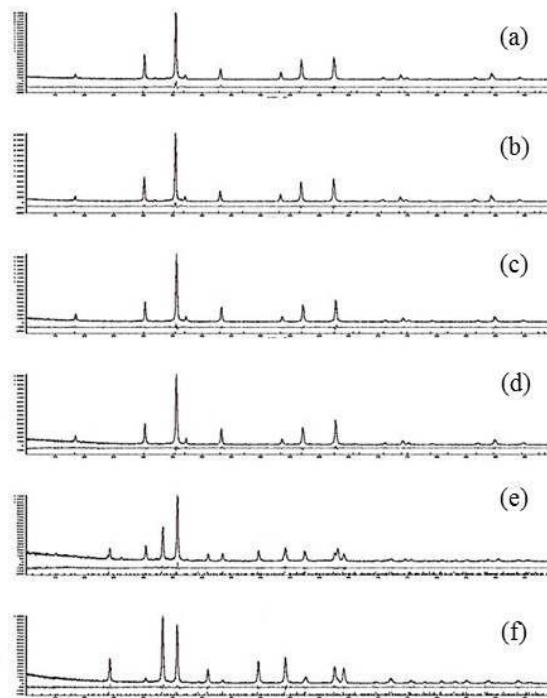
Os espectros de RFM das amostras foram obtidos à temperatura ambiente no Laboratório de Ressonância Magnética do Instituto Militar de Engenharia, em um espectrômetro Varian E-12. Os espectros foram registrados usando os seguintes parâmetros: frequência de micro-ondas, 9,5 GHz; frequência de modulação, 100 kHz.

A caracterização dos grupos funcionais presentes nas amostras foi feita por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier IV-FT, em um espectrômetro da marca Shimadzu modelo IR Prestige-21, no Laboratório de Espectroscopia da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia IME. As análises foram realizadas na faixa de 300 a 4000 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram analisadas por feixe transmitido, sendo que foi usada uma matriz de KBr na proporção de 100 para 1.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Difratogramas de raios X

Nos difratogramas das amostras de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mostrados na Figura 2, observa-se as linhas típicas da estrutura da ferrita, como em Yan et al.[1], Vaidyanathan et al.[8], Tronc et al. [9] e Kavas et al.[10]. A Tabela 2 apresenta para cada amostra: as fases formadas; tamanho médio de cristalito; parâmetro de rede; massa específica e o valor do parâmetro de ajuste GOF (goodness of fit).



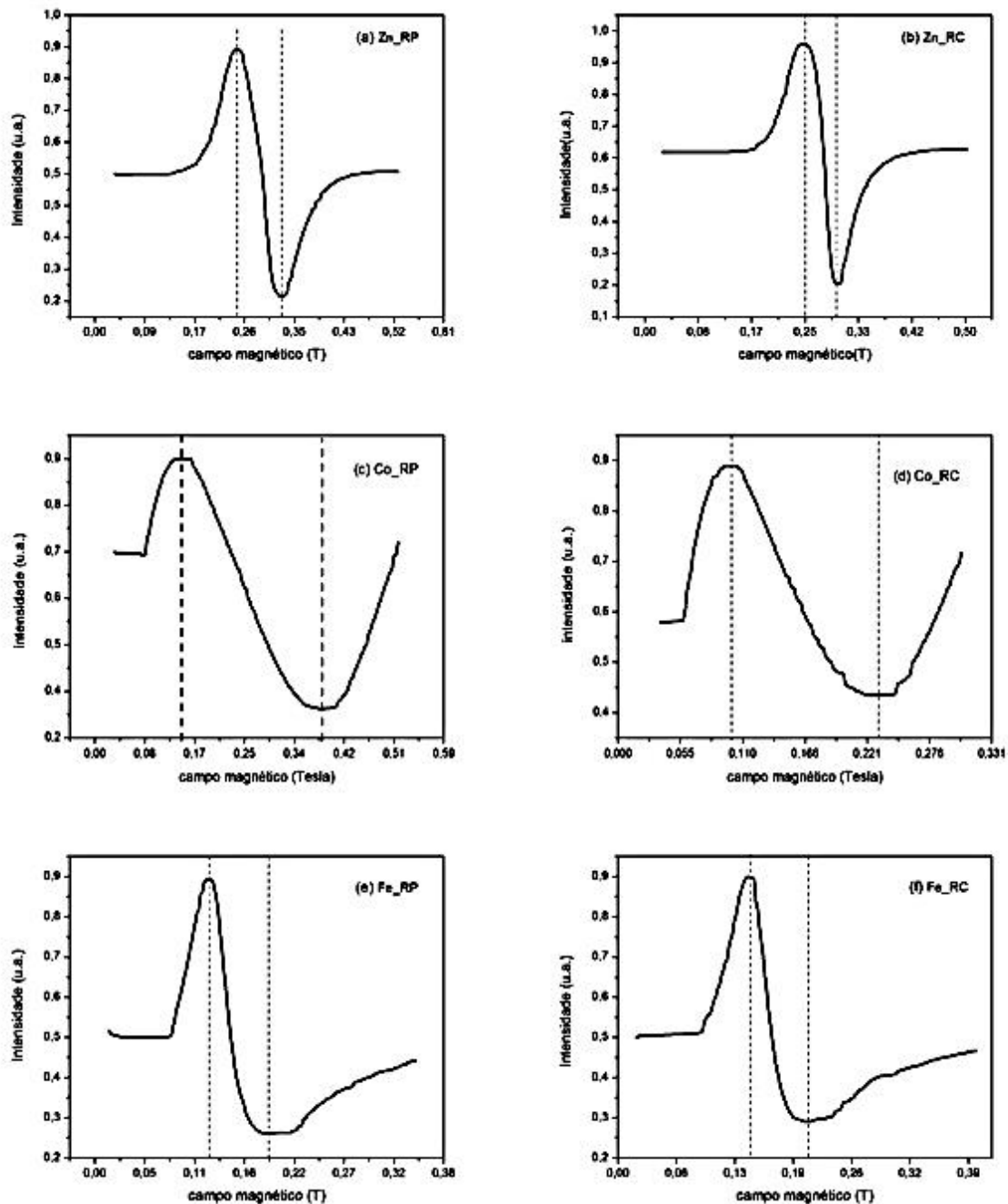
**Figura 1:** Difratogramas de raios X das amostras: (a) Zn\_RP; (b) Zn\_RC; (c) Co\_RP; (d) Co\_RC; (e) Fe\_RP e (f) Fe\_RC.

**Tabela 1:** Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas de raios X das amostras de  $ZnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  e  $Fe_3O_4$ .

AMOSTRA	FASE FORMADA	TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (D) (nm)	PARÂMETRO DE REDE (Å)	MASSA ESPECÍFICA (d) (g/cm <sup>3</sup> )	GOF
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Plano	100% ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	63	Cúbica a = 8,441	5,323	1,268
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Côncavo	100% ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	57	Cúbica a = 8,439	5,327	1,256
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Plano	100% CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	59	Cúbica a = 8,400	5,258	1,127
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Côncavo	100% CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	54	Cúbica a = 8,396	5,265	1,114
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Plano	54,54% Hematita	54	Trigonal a = 5,037 c = 13,757	5,262	1,175
	45,46% Maguemita		Tetragonal a = 8,348 c = 25,077	4,779	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Côncavo	90,64% Hematita	52	Trigonal a = 5,036 c = 13,753	5,266	1,234
	9,36% Maguemita		Tetragonal a = 8,346 c = 25,034	4,790	

### 3.2 Espectros de Ressonância Ferromagnética

A Figura 2 mostra os espectros de ressonância ferromagnética das amostras sintetizadas em um recipiente plano e em um recipiente côncavo.



**Figura 2:** Espectros de RME das amostras: (a) Zn\_RP; (b) Zn\_RC; (c) Co\_RP; (c) Co\_RC; (d) Fe\_RP e (e) Fe\_RC.

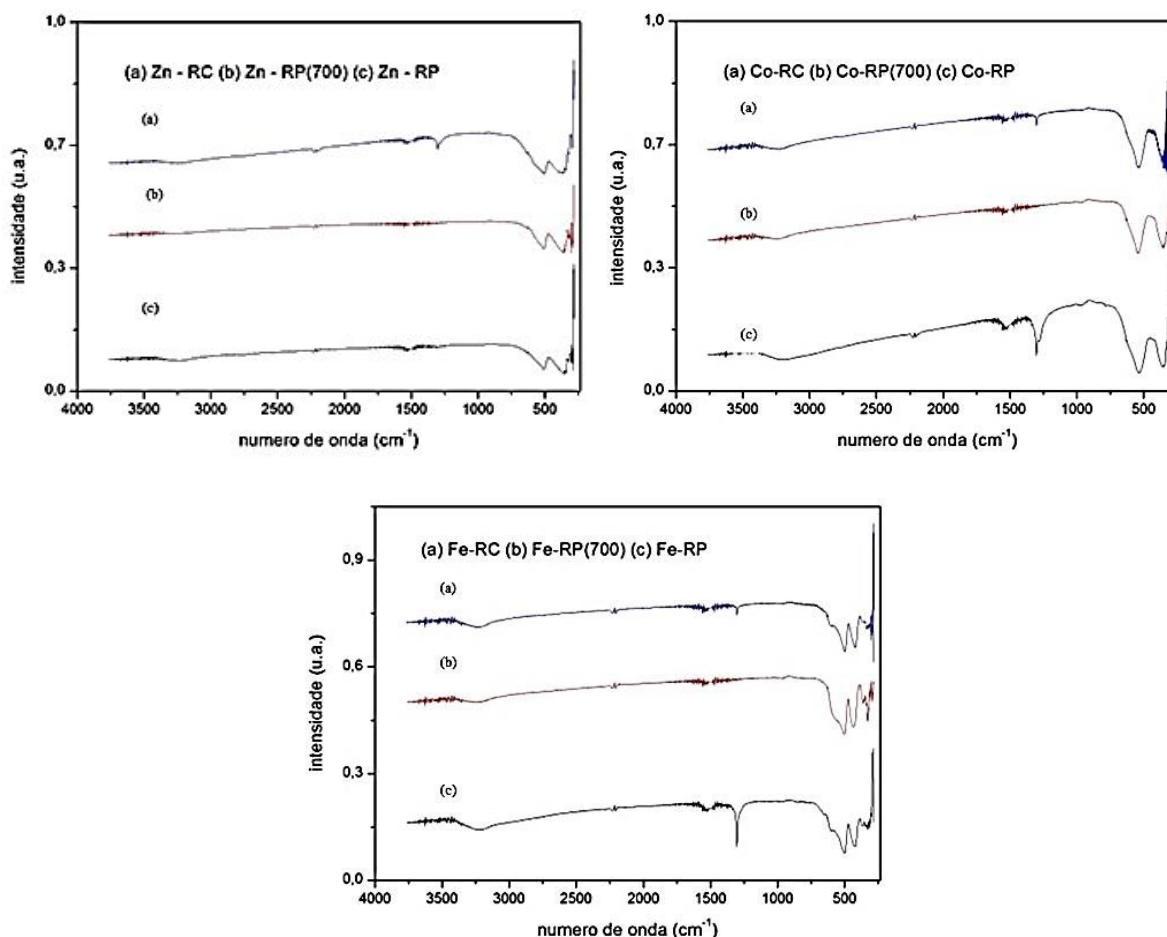
A Tabela 2 apresenta as larguras de linha pico a pico das amostras sintetizadas em um recipiente plano e em um recipiente côncavo.

**Tabela2** Largura de linha pico-a-pico das amostras de  $ZnFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  e  $Fe_3O_4$ .

AMOSTRA	$\Delta H_{PP}$ (mT) PLANO	$\Delta H_{PP}$ (mT) CÔNCAVO	VARIAÇÃO %
$ZnFe_2O_4$	62	44	29,0
$CoFe_2O_4$	457	419	8,3
$Fe_3O_4$	218	206	5,5

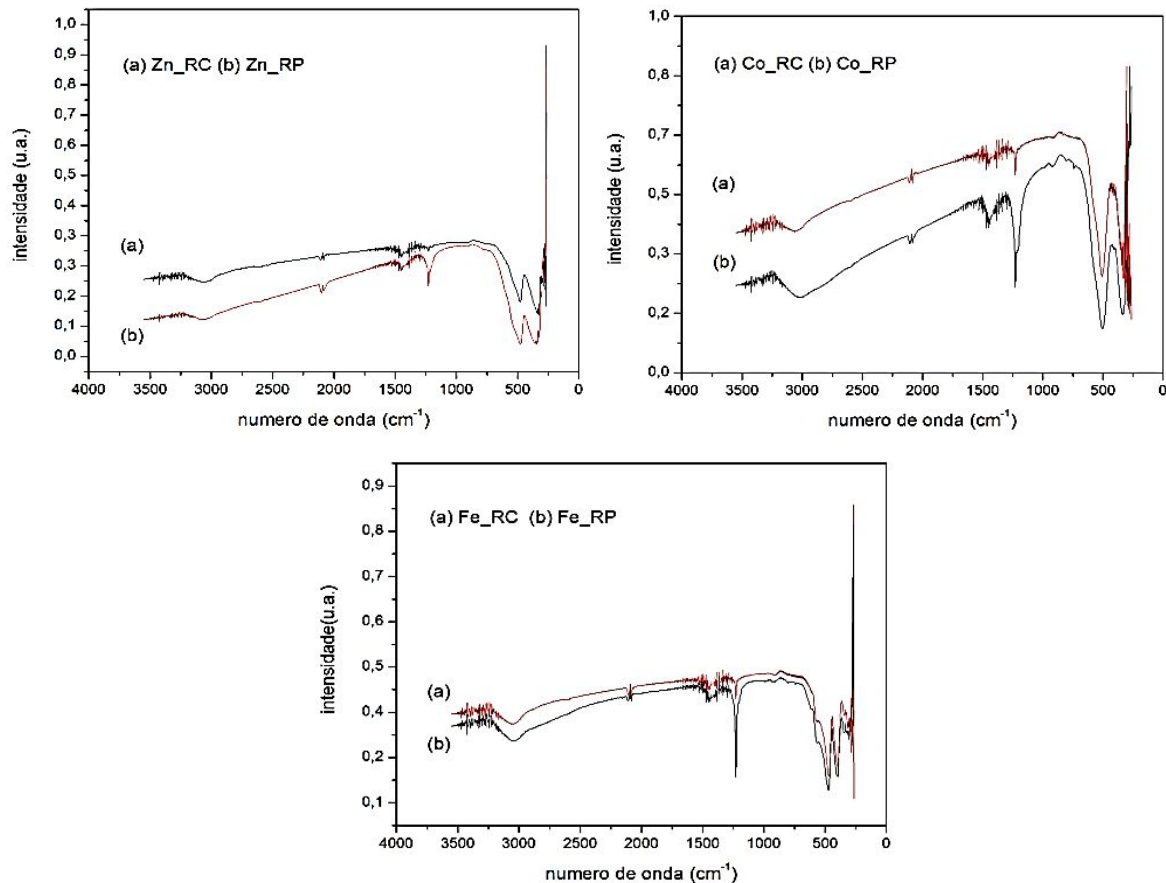
### 3.3 Espectro no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 3 apresenta os espectros de transmissão no infravermelho por transformada de Fourier das amostras sintetizadas: (a) em um recipiente côncavo como fabricadas (RC); (b) em um recipiente plano com posterior tratamento térmico a 700°C por 30 min. [RP(700)] e (c) em um recipiente plano como fabricadas (RC).



**Figura 3:** Espectro de transmissão no infravermelho de amostras sintetizadas: (a) em um recipiente côncavo como fabricadas (RC); (b) em um recipiente plano com posterior tratamento térmico a 700°C por 30 min. [RP(700)] e (c) em um recipiente plano como fabricadas (RC).

A Figura 4 apresenta os espectros de transmissão no infravermelho de amostras sintetizadas (a) em um recipiente côncavo como fabricadas (RC); (b) em um recipiente plano como fabricadas (RP).



**Figura 4:** Espectro de transmissão no infravermelho de amostras sintetizadas no recipiente: (a) em um recipiente côncavo como fabricadas (RC) e (b) em um recipiente plano como fabricadas (RP).

### 3.4. DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos a partir dos difratogramas, usando o método de Rietveld com um nível de refinamento aceitável, indicado por um GOF (goodness of fit) entre 1,000 e 1,500. Os resultados mostram que todas as amostras como fabricadas podem ser consideradas nanométricas, uma vez que o tamanho médio dos cristalitos é menor que 63 nm. A massa específica das amostras sintetizadas no recipiente côncavo é maior do que as sintetizadas no recipiente plano, enquanto o parâmetro de rede é menor. Na Tabela 2, as larguras de linha pico a pico,  $\Delta H_{pp}$ , das amostras sintetizadas em um recipiente plano são maiores que as das amostras sintetizadas em um recipiente côncavo, o que sugere que a forma do recipiente de queima afeta a anisotropia magnética dos três materiais.

Na Figura 3, a faixa de absorção compreendida entre 3000 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  sugere estiramentos O-H dos nitratos, glicina e de moléculas de água presentes na solução reagente e fixados por ligações de hidrogênio à superfície das amostras [8,9,10]. Os picos em 1382,93 a 1388,75  $\text{cm}^{-1}$  sugerem vibrações de estiramento do grupo funcional carboxila ( $-\text{CO}_2$ ) e os picos entre 500 a 600  $\text{cm}^{-1}$  estão associados a íons metálicos em sítios tetraédricos, enquanto os picos entre 350 a 450  $\text{cm}^{-1}$  estão associados a íons metálicos em sítios octaédricos [11,12]. Nas três amostras, é possível observar que tanto os picos na faixa de 3000 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  como na faixa

entre 1382,93 e 1388,75  $\text{cm}^{-1}$  foram reduzidos com o tratamento térmico a 700°C por 30 min.

Na Figura 4, também é possível observar que as amostras sintetizadas no recipiente côncavo possuem menor volume de água e carboxila adsorvida na superfície das nanopartículas, que as amostras sintetizadas no recipiente plano.

## 4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a nova rota no método de ondas de combustão utilizando um recipiente côncavo permite sintetizar nanopartículas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com tamanho de cristalito menor que no método de combustão usando recipiente plano. O menor tamanho (52 nm) foi os das partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Os resultados mostram também que a síntese no recipiente côncavo reduz a anisotropia magnética das partículas quando comparadas as fabricadas no recipiente plano. Por fim, no recipiente côncavo há menos água e carboxila adsorvida na superfície das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Suspeita-se que o menor tamanho de cristalito esteja relacionado a formação de ondas de combustão gerado pela orientação da queima da amostra [6]. Para o recipiente côncavo, a orientação foi da borda para o centro, seguido de menor intervalo de tempo de queima em cada região da amostra, durante a combustão. Como no recipiente plano não houve orientação, é possível ter aumentado o intervalo de queima devido ao comportamento aleatório da combustão. Também foi observado menor retenção de água durante a combustão no recipiente côncavo. O motivo é que grande parte da água adsorvida surge de oxigênio na atmosfera. Como a experiência foi realizada com volumes iguais, a geometria côncava tem menor superfície de exposição com a atmosfera que a superfície plana. Devido a isto, menor será a água adsorvida na superfície das nanopartículas, menor será as nanopartículas e menor será a anisotropia magnetocristalina.

## Agradecimentos

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

## REFERÊNCIAS

- [1] 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.
- [2] BURGOS-MONTES, O., MORENO, R., COLOMER, M.T., FARIÑAS, J.C., "Influence of combustion synthesis of mullite powers", *J. Euro. Cer. Soc.*, v. 26, pp. 3365-3372, 2006.
- [3] KIMINAMI, R.H.G.A., FOLZ., D. C., CLARCK, D. E., "Microwave synthesis of alumina powders", *Am. Ceram. Soc. Bull.* v. 79, n. 3, p. 63-67, 2000.
- [4] MIMANI, T.,PATIL, K.C., "Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites", *Mater. Phys. Mech.*, v. 4, pp. 134-137,2001.



- [5] CARVALHO, D. G., FIGUEIREDO, A.B.S., “Síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea”, *Revista Matéria*, v. 18, n. 2, pp. 1323-1328, 2013.
- [6] DE BIASI, R.S., FIGUEIREDO, A.B.S., FERNANDES, A.A.R. e LARICA, C., “Synthesis of cobalt ferritenanoparticles using combustion waves”, *Solid State Commun.*, v. 144, p. 15, 2007.
- [7] FIGUEIREDO, A.B.S., Estudo comparativo dos métodos de combustão e sol-gel para obtenção de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , Tese de D.Sc., IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- [8] 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.
- [9] TRONC, E., EZZIR, A., CHERKAOUI, R., CHANÉAC, C., NOGUÈS, M., KACHKACHI, H., FIORANI, D., TESTA, A.M., GRENÈCHE, JOLIVET J.P., “Surface-related properties of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles”, *J.Magn. Magn.Mater.*,v. 221, p. 63-79, 2000.
- [10] KAVAS, H., KASAPOGLU, N., BAYKAL, A., KÖSEOGLU, Y., “Characterization of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by various methods”, *Chemical Papers*, v. 62 p. 450-455, 2009.
- [11] HUANG, Y., TANG, Y., WANG, J., CHEN, Q., “Synthesis of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanocrystallites under mild conditions”, *Mater.Chem. Phys.*, pp. 394-397, v. 97, 2006.
- [12] WALDRON, R. D., “Infrared Spectra of Ferrites”, *Physical Review*, pp. 1727-1735, v. 99, n. 6, 1955.