

TÉCNICA DE *FREEZE CASTING* APLICADA A NANOPARTÍCULAS DE MnFe_2O_4 *

Letícia dos Santos Aguilera¹
JheisonLopes dos Santos²
Clara Luz de Souza Santos³
Suzana Barreto Noronha Ribeiro⁴
Ricardo Leite Dias⁵
Ronaldo Sérgio de Biasi⁶
Marcelo Henrique Prado da Silva⁷
André Ben-Hur da Silva Figueiredo⁸

Resumo

A técnica de *freeze casting*, usualmente utilizada para a produção de materiais biocerâmicos, foi utilizada na produção de uma cerâmica porosa partindo de nanopartículas de ferrita de manganês. As amostras foram sinterizadas a 1300°C durante 1h e apresentaram fratura. Pelas imagens de MEV verifica-se a formação dos canais porosos lamelares, característicos da utilização da água como solvente. Este material pode ter potencial aplicação como elemento filtrante ou adsorvedor por apresentar estrutura semelhante ao carvão ativado comercial ou ainda absorver radiação eletromagnética devido à alta porosidade. Caracterizações térmicas são necessárias para adequação da rampa de sinterização visando a preservação da integridade da amostra após o tratamento térmico.

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

FREEZE CASTING TECHNIQUE APPLIED TO MnFe_2O_4 NANOPARTICLES

Abstract

Freeze casting, usually used for production of bioceramic materials, was used in the production of a porous ceramic using manganese ferrite nanoparticles. The sample was sintered at 1300°C for 1 h and presented fractures. The MEV images show formation of lamellar porous channels, characteristic of the use of water as solvent. This material may have potential application as filtering or adsorbent elements because it has a structure like commercial activated carbon or even absorb electromagnetic radiation due to high porosity. Thermal characterization is necessary to adjust the sintering ramp to preserve the integrity of samples after heat treatment.

Keywords: Nanoparticles; Manganese 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 Física, Mestre em Ciência dos Materiais, Doutor em Ciência dos Materiais, Pós-doutorando, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ Bacharel em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Bacharel em Engenharia de Materiais, Mestranda em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵ Bacharel em Engenharia Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- ⁶ *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*
- ⁷ *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*
- ⁸ *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 Processamento Cerâmico

Diversos métodos de conformação de pós cerâmicos são conhecidos e usados há bastante tempo. Incluem prensagem dos pós a seco, produção de pastas plásticas pela mistura com água e polímeros orgânicos e posterior conformação por prensagem e moldagem de suspensões ou pastas concentradas (alto volume de sólidos), seguidos de processo de queima ou sinterização [1]. Com o objetivo de melhorar propriedades com baixos custos, técnicas têm sido estudadas para a conformação das chamadas cerâmicas avançadas. Neste sentido, *freeze casting* ganhou atenção pela estrutura complexa e orientada adquirida após o processo de conformação controlado. Além disso, requer poucos insumos além de água, é pouco agressivo ao meio ambiente e pode ser aplicada a diversos tipos de pós cerâmicos. A estrutura porosa dos corpos verdes é uma réplica negativa da morfologia do crescimento dos cristais do solvente durante o processo de congelamento e fatores como concentração de sólidos na suspensão, taxa de resfriamento e incorporação de aditivos como ligantes e dispersantes, influenciam a microestrutura formada no processo [2,3]. É uma técnica largamente utilizada para a produção de biocerâmicas, já que a estrutura porosa formada é semelhante às estruturas ósseas, mas também como materiais absorvedores e materiais para catálise devido à grande área superficial e a presença de macro, meso e microporos [2,4].

1.2 Nanopartículas de Ferrita de Manganês

As ferritas são óxidos metálicos que possuem estrutura cristalina do tipo espinélio, representada pela fórmula química $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, sendo M qualquer metal divalente, como Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} que se alojam nos sítios A ou B. As ferritas de manganês possuem estrutura de espinélio parcialmente invertida, com 80% dos íons Mn^{2+} nos sítios (A) e o restante nos sítios [B]. [5]. Este material tem tido participação efetiva em diversas aplicações tecnológicas e vem a tempos ganhando destaque [6,7,8], com constante investigação das propriedades químicas, elétricas, fotoelétricas, térmicas e magnéticas [9,10,11,12,13,14], além do que, a utilização das ferritas em compósitos de matrizes poliméricas, cerâmicas ou metálicas são aplicados na produção de materiais biomédicos, transportadores de fármacos, agentes de contrastes magnéticos, catalisadores, pigmentos, purificadores e agentes removedores de íons, impurezas e microrganismos da água [15,16,17,18,19].

No presente estudo, a técnica de *freeze casting* foi usada para fabricar um corpo cerâmico poroso utilizando nanopartículas de $MnFe_2O_4$ como pó cerâmico. O material pode ter aplicações como adsorvedor de íons ou outras substâncias, uma vez que a ferrita em estudo já tem aplicação como removedor de um íon metálico tóxico Cr(IV) [20]. A presença de uma morfologia porosa característica foi verificada por Microscopia Eletrônica de Varredura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Freeze Casting

2.1.1 Preparação da suspensão

As nanopartículas de ferrita foram dispersas em água à temperatura ambiente e o pH foi ajustado para 10,0 [21], com o intuito de 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 na concentração de 4% em peso em relação à massa cerâmica. A suspensão foi colocada em um molde de policloreto de vinila (PVC) de 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 em contato com nitrogênio líquido.

2.1.2 Congelamento e Liofilização

O congelamento foi realizado em nitrogênio líquido, com uma taxa de resfriamento de 10°C/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. Esta etapa, elimina o gelo por redução de pressão, sem que passe pela fase líquida. Foi utilizado um liofilizador da marca Labconco, modelo Freezone 2.5, operado com 0,035 mBar de pressão na câmara, por um intervalo de tempo de 30 h.

2.1.3 Sinterização

A amostra liofilizada foi colocada em um cadinho de platina para sinterização e a rampa de temperatura foi interrompida por patamares para a total eliminação do PEG-8000 sem que houvesse danos à estrutura do corpo verde, como proposto em [22], garantindo a densificação das paredes dos poros e coalescência das partículas. A rampa de sinterização é apresentada na Figura.1.

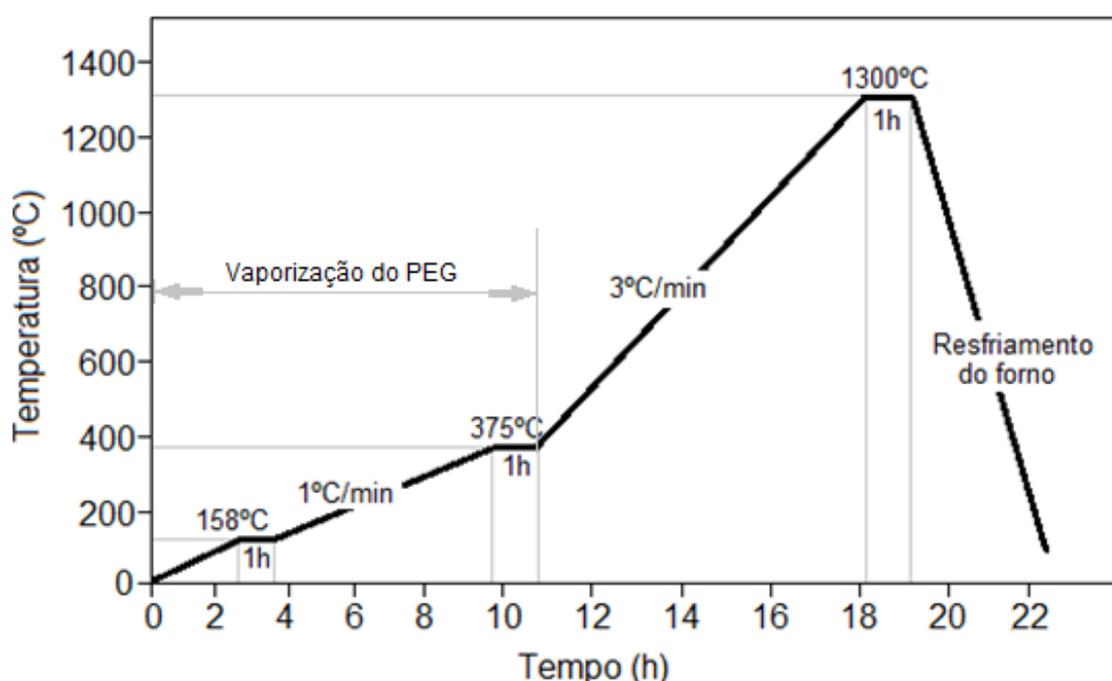


Figura 1 Etapas de tratamento térmico para eliminação do ligante polimérico e sinterização da amostra (Adaptado de [22]).

2.2 Síntese por Combustão em Solução

O processo de síntese por combustão em solução consiste em uma reação química rápida, exotérmica e autossustentada que forma o material nanométrico [23]. Trata-se de uma reação redox, tendo como precursores nitratos metálicos, fornecedores dos cátions para a formação dos óxidos metálicos, e um redutor orgânico (combustível) como a ureia, ácido cítrico e glicina. O resultado é um produto aglomerado e poroso, semelhante a uma espuma seca facilmente desaglomerável.

O método foi utilizado para a obtenção das nanopartículas de ferrita de manganês, utilizando nitrato de manganês ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (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 a obtenção de MnFe_2O_4 e a solução dos reagentes foi feita em 10 ml de água destilada à temperatura ambiente. A água adicionada não determina a concentração de reagentes, mas age apenas como veículo de homogeneização. 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, da origem ao pó nanométrico. A baixa exposição às altas temperaturas de síntese promove a formação de pequenos tamanhos de cristalito e a técnica não requer tratamentos térmicos posteriores [1].

2.3 Caracterização

2.3.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se um microscópio da marca FEI Modelo Quanta 250 com canhão de emissão de campo (FEG) em alto vácuo para observação da macroestrutura obtida pela técnica de freeze casting na amostra sinterizada. Também foi possível observar a densificação e coalescência das partículas de MnFe_2O_4 .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra fraturou durante a sinterização, o que impossibilitou a determinação da porosidade e da densificação. A baixa dispersão das partículas na suspensão aquosa e a alta temperatura de sinterização, acumulando tensões térmicas no material, podem ter contribuído para a fratura.

Micrografias de MEV são apresentadas nas Figuras 2 e 3. É possível observar uma certa porosidade, embora pequena, em comparação a de uma amostra de ferrita de zinco preparada usando o mesmo método [22]. As setas vermelhas indicam a direção de crescimento dos cristais durante o congelamento. Tanto a alta temperatura de sinterização, que pode ter promovido alta difusão de íons e consequente fechamento de poros, quanto a possível instabilidade da suspensão podem ter contribuído para a porosidade relativamente baixa.

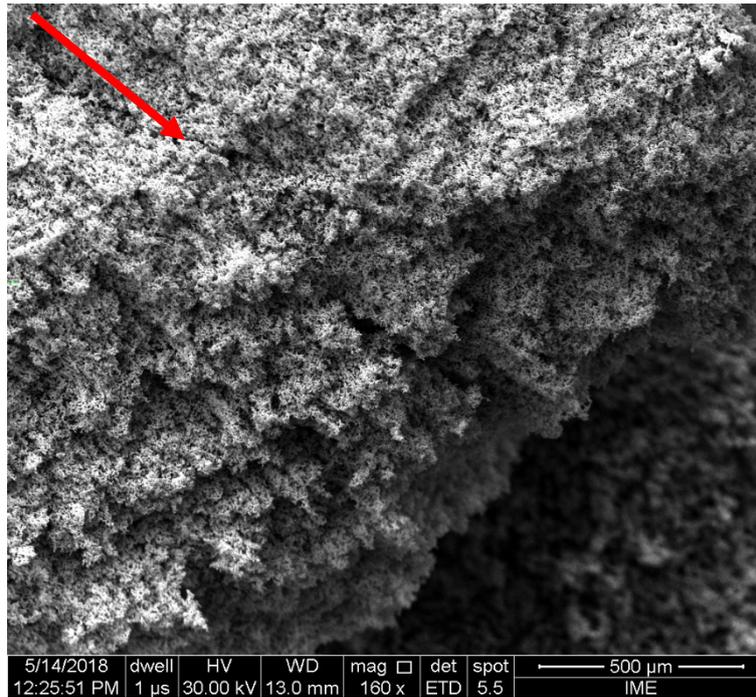


Figura 2 Micrografia da estrutura porosa com 160x de ampliação. A seta vermelha mostra a direção de congelamento.



Figura 3 Micrografia da estrutura porosa com 145x de ampliação. A seta vermelha mostra a direção de congelamento.

3 CONCLUSÃO

A rota de sinterização empregada não permitiu obter um corpo cerâmico consolidado, mas ainda assim foi possível observar a formação da estrutura esperada por meio de imagens de MEV. O acúmulo de tensões térmicas pode ter sido a causa da fratura. Caracterizações térmicas, como a utilização de termogravimetria, e caracterizações cristalográficas, como difração de raios X, serão utilizadas para melhor entendimento e adequação das rotas de síntese e sinterização do material. Estudos neste sentido estão sendo realizados, 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] RAHAMAN, Mohamed N. **Ceramic Processing**. Missouri - U.S.A: Crc Press, 2006. 550p.
- [2] FUKASAWA, T., ANDO, M., OHJI, T., KANZAKI, S. Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p.230-232, January, 2001a. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00638.x>.
- [3] FUKASAWA, T., DENG, Z. -Y., ANDO, M. OHJI, T., GOTO, Y. Pore structure of porous ceramics synthesized from water-based slurry by freeze-dry process. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 10, p.2523-2527, 2001b. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1017946518955>.
- [4] DEVILLE, S. Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. **Advanced Engineering Materials**, v. 10, n. 3, p.155-169, mar. 2008. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200700270>.
- [5] CULLITY, B. D. e GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**, 2nd edition. Wiley, New Jersey, 550 p., 2009.
- [6] CHINNASAMY, C. N. et al. Magnetic properties of nanostructured ferrimagnetic zinc ferrite. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 5, p.7795-7805, Jul. 2000.
- [7] SUGIMOTO, M. The past, present, and future of ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 2, p.269-280, 22 Dec.2004. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb20058.x>.
- [8] 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>.
- [9] 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>.

- [10] GUSKOS, N. et al. Magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles. **Open Physics**, v. 10, n. 2, p.470-477, 1 jan. 2012. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.2478/s11534-012-0013-3>.
- [11] SHAHRAKI, R. R., EBRAHIMI, M., EBRAHIMI, S. A. S., MASOUDPANAH, S. M. Structural characterization and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 22, p.3762-3765, Nov, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.06.020>.
- [12] RAMESHBABU, R., RAMESH, R., KANAGESAN, S., KARTHIGEYAN, A., PONNUSAMY, S. Synthesis and study of structural, morphological and magnetic properties of $ZnFe_2O_4$ nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 27, n. 6, p.1499-1502, 15 Dec. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-013-266-z>.
- [13] SHAHRAKI, R. R.; EBRAHIM, S. A. S.; MASOUDPANAH, S. M. Synthesis and characterization of superparamagnetic zinc ferrite–chitosan composite nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 7, p.2143-2147, 19 Feb. 2015. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-015-3015-8>.
- [14] ASLIBEIKI, B.; KAMELI, P.; EHSANI, M.H. $MnFe_2O_4$ bulk, nanoparticles and film: A comparative study of structural and magnetic properties. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p.12789-12795, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.041>.
- [15] 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, jul. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00006-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00006-5).
- [16] CUNNINGHAM, C. H. et al. Positive contrast magnetic resonance imaging of cells labeled with magnetic nanoparticles. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 53, n. 5, p.999-1005, 2005. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/mrm.20477>.
- [17] YI, D. K.; LEE, S. S.; YING, J. Y. Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 10, p.2459-2461, May 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm052885p>.
- [18] ARRUEBO, M. et al. Magnetic nanoparticles for drug delivery. **Nano Today**, v. 2, n. 3, p.22-32, jun. 2007. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1748-0132\(07\)70084-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1748-0132(07)70084-1).
- [19] 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**, [s.l.], v. 159, n. 1-3, p.264-271, May 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.041>.
- [20] AHALYA, K.; SURIYANARAYANAN, N.; RANJITHKUMAR, V. Effect of cobalt substitution on structural and magnetic properties and chromium adsorption of manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 372, p.208-213, Dec. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.07.030>.
- [21] PARISE, M. S. **Elaboração de fluidos magnéticos à base de gliconanopartículas magnéticas de $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ funcionalizadas com ácidos carboxílicos polihidroxilados visando aplicações em nanobiotecnologia**. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Nanociências e Nanobiotecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

[22] 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>.

[23] MIMANI, T., PATIL, K.C., Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites, **Mater. Phys. Mech.**, v.4, pp.134-137, 2001.