

AVALIAÇÃO DA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DA NANOFERRITA Co_2Z VISANDO APLICAÇÃO COMO MARE

Ana Carla Campos do Nascimento¹
Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa²
Joelda Dantas³
Elvia Leal⁴

RESUMO

Devido as suas inúmeras características e propriedades, muitos dos materiais absorvedores de radiação eletromagnética vêm ganhando grande destaque, especialmente em virtude de sua excelente desenvoltura na absorção de micro-ondas. Neste sentido, as ferritas do tipo hexagonais têm sido bastante estudadas e analisadas. Dessa maneira, este trabalho objetivou avaliar a síntese da hexaferrita do sistema $\text{Co}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ obtida por reação de combustão em um recipiente de aço inox com capacidade volumétrica de 1,8L. As amostras foram caracterizadas pela avaliação da temperatura e tempo de chama durante a reação, DRX, FTIR e BET. Os resultados revelaram que o valor de temperatura máxima alcançada foi de 937°C . O material obtido apresentou como fase majoritária a magnetita (Fe_3O_4) com tamanho de cristalito de 31,43nm, contudo, notou-se também a presença das fases segregadas da hematita (Fe_2O_3), da ferrita espinélio de bário (BaFe_2O_4) e da hexaferrita do tipo Y ($\text{Ba}_{0,96}\text{Co}_{0,985}\text{Fe}_{6,015}\text{O}_{11}$). O espectro de FTIR revelou a presença de bandas de absorção na faixa de $277\text{-}591\text{cm}^{-1}$ que confirmam as vibrações de estiramento da ligação Fe-O presente nas nanopartículas de Fe_3O_4 . O material sintetizado apresentou uma área superficial de $13,406\text{m}^2/\text{g}$ e tamanho de partícula de 85,45nm.

Palavras-chave: Síntese, Reação por combustão, Hexaferritas Co-Ba, Estrutura, Morfologia.

INTRODUÇÃO

Os trabalhos de pesquisas voltados às necessidades crescentes de obtenção de novos materiais com excelentes propriedades elétricas e absorção de ondas eletromagnéticas têm ganhado grande impulso científico e tecnológico desde a Segunda Guerra Mundial, contribuindo cada vez mais para o seu incremento em diversas aplicações, por exemplo, nos últimos anos, em virtude da modernização, tornou-se possível o desenvolvimento de

¹ Graduanda do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, anacarlaufcg@gmail.com;

² Doutora pelo Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, ana.cristina@pq.cnpq.br;

³ Doutora pelo Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, joelda.dantas@cear.ufpb.br;

⁴ Professora Orientadora: Doutora pelo Curso de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, elvialeal@gmail.com.

Artigo resultante de Projeto de PIBIC e financiado pelo órgão CNPq.

equipamentos eletrônicos como antenas, computadores, modems, telefones celulares, gravadores magnéticos e indutores de microfone de alta frequência (ALHWAITAT et al., 2018; MAGHAM et al., 2017; MALIK et al., 2018; LI et al., 2019).

Não menos importante, as aplicações nos setores aeroespaciais e da marinha, tais como, encapsulamento de sensores de radiofrequência (RF) e micro-ondas, e em RADOME de veículos espaciais, blindagens eletromagnéticas e biossensores. Contudo, os maiores desafios, se concentram em associar as propriedades magnéticas de um material cerâmico para estas aplicações no uso de equipamentos utilizados em tais sistemas. A área de pesquisa em materiais eletromagnéticos é considerada estratégica pelos países industrializados e há um esforço contínuo de pesquisa tanto nos laboratórios acadêmicos como industriais.

Porém, o acesso à tecnologia de obtenção desses materiais é limitado, por estar intimamente ligado à área estratégica da defesa militar das nações. As informações hoje existentes em literatura se resumem aos conceitos genéricos e de divulgação do potencial de aplicação do material. Essas aplicações se concentram no setor da indústria de telecomunicações e aeronáutica, como por exemplo: revestimentos de câmara anecóica para ensaios eletromagnéticos, blindagem de ambientes com fontes intensas de radiações danosas ao tecido humano, antenas de alto desempenho, controle de interferência eletromagnética, redução seção reta radar (*radar-cross-section*) de aeronaves e artefatos, dentre outras.

As ferritas podem ser consideradas como os “centros de absorção” de radiação eletromagnética mais primitiva e mais utilizada na tecnologia de processamento de MARE, e dentre estes materiais, as do tipo hexagonal possuem maior relevância, já que tradicionalmente são usadas como imãs permanentes e materiais micro-ondas de baixa perda devido à sua alta magnetização de saturação, coercividade e boa estabilidade química (TRUKHANOV et al., 2018). As ferritas hexagonais são categorizadas em diferentes tipos (M, Y, Z, W, X e U), todas elas classificadas como materiais ferrimagnéticos duros e são fortemente dependentes da sua constituição, do seu método de síntese, da célula unitária e de sua fórmula química (NIKMANESH et al., 2017).

Em relação ao sistema cristalográfico, as hexaferritas do tipo Z (Co_2Z) são constituída pela combinação das ferritas hexagonais M e Y, e sua estrutura pode ser descrita como sendo um empilhamento de blocos básicos de S ($\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$), R ($\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$) e T ($\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$), a ordem do empilhamento é RSTSR*S*T*S* (* o bloco gira 180° em torno do eixo *c* hexagonal) (KIMURA, SHOJI e MAIWA, 2006).

Artigo resultante de Projeto de PIBIC e financiado pelo órgão CNPq.

Desde a revelação das hexaferritas pelo Philip Laboratory em 1952, elas têm recebido cada vez mais atenção científica em virtude das suas possíveis aplicações. Por exemplo, a frequência de trabalho das ferritas tradicionais (MnZn e NiZn) está limitada a algumas centenas de MHz, e não podem ser aplicadas em intervalos de frequência de GHz, entretanto, as ferritas do tipo hexagonais apresentam vantagens em aplicações de alta frequência (XIA et al., 2012; LI et al., 2019).

Dentre as várias composições de ferritas e tipo de sistema cristalográfico existente, as ferritas do tipo Z ou hexaferritas (Ex: Co-Ba) vêm se destacando como materiais promissores para aplicações como absorvedores de radiação eletromagnética. As ferritas Co-Ba, por exemplo, apresenta uma alta permeabilidade, frequência de ressonância na faixa de GHz, alta estabilidade térmica e boa resistividade elétrica, podendo ser empregado em núcleos de indutores e na comunicação UHF (SMIT, 1959).

A obtenção de ferritas em grande escala, abrange uma larga possibilidade de aplicações, no sentido de que não se observa na literatura estudos que tenham obtido êxito na obtenção de ferritas de Co-Ba em larga escala por uma técnica simples de reação de combustão. Também, não se observa no presente nenhum estudo que aborde a influência e a magnitude das partículas obtidas em grande escala, por processo químico de reação de combustão no comportamento eletromagnéticos destes materiais para uso como absorvedores em diferentes faixas de frequência.

Sendo assim, nota-se que, com relação à tecnologia cerâmica, a síntese e o processamento de nanoferritas vêm se mostrando a nova fronteira na obtenção de cerâmicas com alto desempenho, alargando os horizontes e possibilidades de aplicações desses materiais.

Por outro lado, esses sistemas de hexaferritas são de processamento complexo, exigindo um estudo mais detalhado para sua síntese. Vários métodos de processamento vêm sendo proposto para obtenção de pós-cerâmicos no geral, a exemplo, as ferritas, e entre um dos mais promissores destaca-se a síntese por reação de combustão, por ser uma técnica segura, rápida e que possui reprodutibilidade para produção destes pós-cerâmicos. Possui como vantagens requerer menos energia que os métodos de síntese convencionais e tempo de processamento reduzido para poucos minutos (COSTA e KIMINAMI, 2012).

Neste contexto, este trabalho propõe desenvolver, por meio do método de síntese de reação de combustão, hexaferritas do sistema $\text{Co}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, empregando-se um recipiente

Artigo resultante de Projeto de PIBIC e financiado pelo órgão CNPq.

de aço inox com capacidade volumétrica de 1,8L, a fim de se obter um produto com nanocaracterísticas adequadas para serem futuramente utilizadas como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) em diferentes faixas de frequência, o que permite sua utilização em diferentes setores aeroespacial com aplicações em sensores e blindagens.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese da hexaferrita do tipo Z ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) pela síntese de reação de combustão foi utilizada a mistura de íons metálicos dos nitratos de ferro (404,00g/mol), bário (261,337g/mol) e cobalto (291,03g/mol), como reagentes oxidantes e, a ureia (60,06g/mol), como agente redutor. Todos os reagentes com grau de pureza 98-99%.

Para a realização da reação de combustão, a proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos estabelecidos pela estequiometria da reação de acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos (JAIN et al., 1981). A mistura redox de nitratos metálicos e combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico de aço inox com capacidade de 25g/batelada, projetado para síntese de combustão em escala piloto (COSTA e KIMINAMI, 2012). Como produto da reação, obteve-se a ferrita na forma de pó, a qual foi desaglomerada em um almofariz e peneirada em malha ABNT 200 mesh (74 μm), e então, encaminhada para caracterizações.

Durante a síntese de reação de combustão, a temperatura de reação foi aferida em intervalos de tempo de 3,5 segundos, de forma *online*, utilizando um pirômetro infravermelho de marca (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$). E para marcar o tempo de síntese foi utilizado um cronômetro digital de marca Technos. A amostra foi caracterizada por difração de raios X (DRX), num difratômetro de raios X, da marca Bruker e modelo D2 Phaser, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,542 \text{ \AA}$, numa tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, com detector 55D160, e varredura de 20 a 80°, para determinação das fases formadas. A cristalinidade e tamanho de cristalito foram determinados utilizando o *software* DIFFRAC.EVA.

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando-se um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre 4000 e 200 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos materiais avaliados. Os espectros de FTIR foram obtidos com o acessório ATR.

Artigo resultante de Projeto de PIBIC e financiado pelo órgão CNPq.

A determinação da área superficial dos sistemas de ferritas foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos pós obtidos na reação de combustão. A partir das isotermas de adsorção de N_2 referentes aos sistemas de ferritas obtidos foi possível obter a característica textural de cada amostra. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de partículas (REED, 1996).

Foi utilizado também o equipamento que se mede a granulometria na faixa de 0,3nm a 8 μ m no analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific). O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 encontra-se a curva de temperatura em função do tempo de síntese alcançada durante a reação de combustão da amostra ZM e sua respectiva imagem durante a ignição.

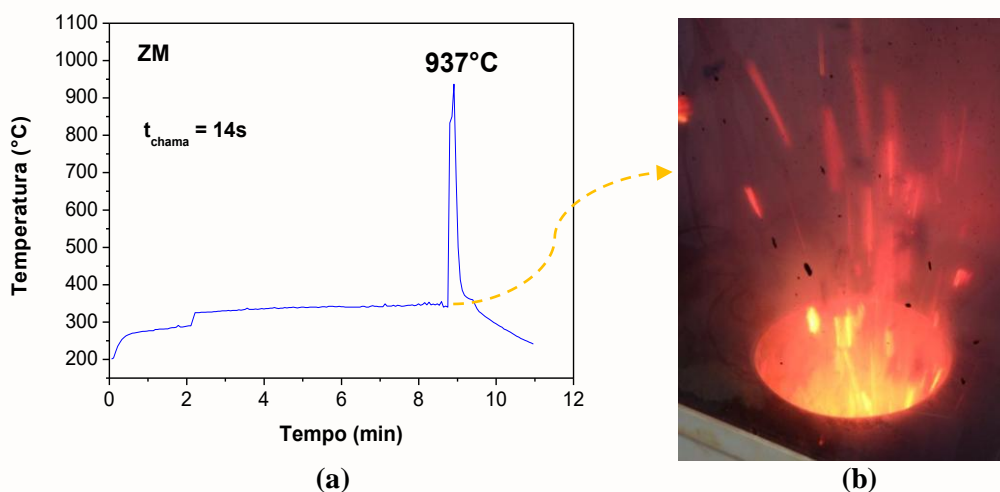


Figura 1. Temperatura em função do tempo medido durante a síntese de combustão da amostra (a) ZM e (b) momento em que ocorre a ignição.

De acordo com a curva de temperatura vs. tempo da Figura 1, podem-se observar, de forma geral, pequenas oscilações de temperatura durante todo o intervalo que precede a ignição. Isso ocorre devido à desidratação dos nitratos mais o combustível, que conduz a uma grande liberação de gases e a um aumento da viscosidade da mistura, proporcionando, em seguida, sua ignição. Como esperado, a temperatura da chama de combustão aumenta substancialmente logo após a ignição, atingindo a temperatura máxima da reação. O valor de temperatura máxima alcançado na reação de síntese das hexaferritas em estudo foi de 937°C, com tempo de reação em torno de 11min e tempo de chama de 14s.

Na Figura 2 encontra-se o difratograma de raios X da amostra ZM sintetizada por reação de combustão.

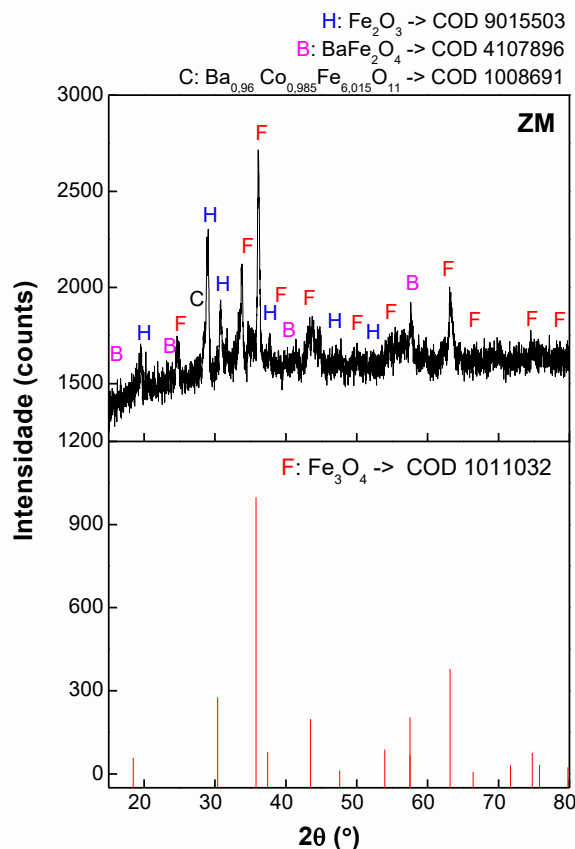


Figura 2. Difratograma de raios X da amostra ZM, acompanhado da ficha padrão da fase principal da magnetita.

Na Tabela 1 encontram-se o plano cristalino do pico principal e os valores de tamanho de cristalito e cristalinidade da amostra ZM obtida por reação de combustão. Artigo resultante de Projeto de PIBIC e financiado pelo órgão CNPq.

Tabela 1. Tamanho de cristalito referente ao pico principal da fase majoritária e cristalinidade da amostra em estudo.

Amostra	hkl	Tc (nm)	Xc (%)
ZM	3 1 1	31,43	61,20

De acordo com o difratograma da amostra ZM, é possível observar a formação da magnetita (Fe_3O_4) como fase majoritária (ficha COD 1011032), seguida das fases segregadas de hematita (Fe_2O_3) (COD 9015503) e do espinélio (BaFe_2O_4) (COD 4107896). Além das fases segregadas já citadas, também foi observada a formação da fase segregada da hexaferrita do tipo Y ($\text{Ba}_{0,96}\text{Co}_{0,985}\text{Fe}_{6,015}\text{O}_{11}$) (COD 1008691). Logo, pode-se dizer que a temperatura alcançada na síntese da hexaferrita não forneceu energia suficiente para a formação e organização dos átomos na estrutura da hexaferrita do tipo Z desejada (ZHANG et al., 2015). Neste sentido, diz-se que, a síntese da fase da hexaferrita Co_2Z pura é muito difícil e complexa de se alcançar (PARK e KANG, 2019).

Entretanto, pode-se dizer que alterações na forma de síntese, ou mesmo, tratamentos térmicos posteriores a síntese, poderão levar a obtenção da fase desejada tipo Z. O difratograma apresentou cristalinidade de 61,20%, e tamanho de cristalito para o pico principal 311 de 31,43nm.

Na Figura 3 visualiza-se o espectro de infravermelho da amostra ZM.

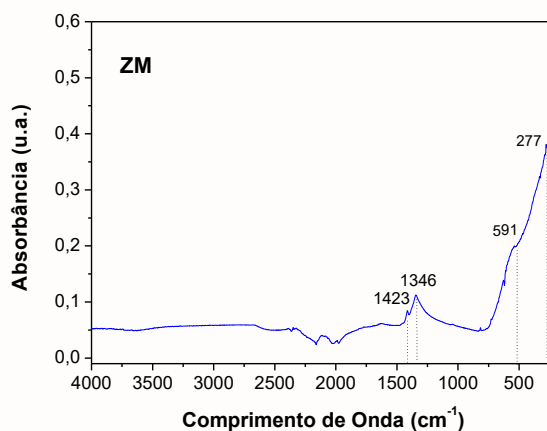


Figura 3. Espectro de infravermelho da amostra ZM.

Artigo resultante de Projeto de PIBIC e financiado pelo órgão CNPq.

Observa-se no espectro a presença de bandas de absorção na faixa de $277\text{-}591\text{cm}^{-1}$ que confirmam as vibrações de estiramento da ligação Fe-O presente nas nanopartículas de Fe_3O_4 (KHANDANLOU et al., 2015; BAVA et al., 2013). As bandas de absorbância localizadas a 1423cm^{-1} e 1346cm^{-1} são correspondentes às deformações simétricas de flexão dos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente, proveniente de matéria orgânica ainda presente na amostra (QUEIROZ et al., 2015; WANG et al., 2012).

Na Tabela 2 encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_p) e raio do poro (R_p) referente à amostra ZM em estudo.

Tabela 2. Valores de área superficial específica da hexaferrita, tamanho de partícula, volume e raio de poro da amostra ZM.

Amostra	Área superficial (S_{BET}) (m^2/g)	Tamanho de partícula (D_{BET}) (nm)	Volume do poro (V_p) (cm^3/g)	Raio do poro (R_p) (Å)
ZM	13,406	85,4515	0,0075	16,732

Os dados apresentados na Tabela 2 para a amostra ZM revelam um valor de área superficial de $13,406\text{m}^2/\text{g}$. Em relação ao tamanho de partícula, o valor de tamanho de partícula foi de $85,4515\text{nm}$. O volume do poro da amostra foi de $0,0075\text{cm}^3/\text{g}$. Com relação ao raio de poro, obteve-se um valor em torno de $16,7\text{Å}$. Logo, pode-se dizer que a amostra obtida apresenta baixa porosidade e um bom tamanho de partícula, se aproximando do limite máximo para características nanométrica (1-100nm), o que é interessante para aplicação como MARE, uma vez que favorece a maiores regiões com spins magnéticos organizados, melhorando sua característica magnética, e conseqüentemente eletromagnética.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclui-se que, a síntese por reação de combustão foi realizada com sucesso, chegando a alcançar temperatura máxima de combustão no valor de 937°C . Esta síntese de combustão possibilitou a obtenção de pós com características nanométricas com tamanho de cristalito de $31,43\text{nm}$ e tamanho de partícula de $85,45\text{nm}$, o que é interessante para MARE. Artigo resultante de Projeto de PIBIC e financiado pelo órgão CNPq.

Para as condições adotadas, a fase cristalina principal alcançada por reação de combustão foi a da magnetita, seguida das fases segregadas da hematita, ferrita espinélio de bário e da hexaferrita do tipo Co_2Y . Logo, este trabalho vem contribuir para o estudo de síntese das hexaferritas, tentando ampliar as possibilidades de obtenção destas nanopartículas em maior escala. Enfim, o presente estudo permitiu confirmar que a metodologia adotada não foi eficiente para a obtenção da fase desejada da hexaferrita do tipo Z, uma vez que não foi gerada energia suficiente para sua formação durante a síntese. No entanto, foi observado a obtenção da hexaferrita do tipo Y como fase segregada, e que possivelmente, em futuros estudos, com aperfeiçoamento da metodologia, a fase desejada da hexaferrita do tipo Z poderá ser alcançada.

REFERÊNCIAS

ALHWAITAT, E. S.; MAHMOOD, S. H.; AL-HUSSEIN, M.; MOHSEN, O. E.; MASWADEH, Y.; BSOU, I.; HAMMOUDEH, A. Effects of synthesis route on the structural and magnetic properties of $\text{Ba}_3\text{Zn}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ (Zn_2Z) nanocrystalline hexaferrites. *Ceramics International*, v. 44, p. 779-787, 2018.

BAVA, A.; CAPPELLINI, F.; PEDRETTI, E.; ROSSI, F.; CARUSO, E.; VISMARA, E.; CHIRIVA-INTERNATI, M.; BERNARDINI, G.; GORNATI, R. Heparin and carboxymethylchitosan metal nanoparticles: an evaluation of their cytotoxicity, *BioMed Research International*, v. 2013, p. 1-10, 2013.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Brasil. Depósito de Patente. Depositada em 25/01/2012. *Revista de Propriedade Industrial – RPI*, BR 10 2012 002181-3, 2012.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxider mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

KHANDANLOU, R.; AHMAD, M. B.; SHAMELI, K.; KALANTARI, K. Synthesis and characterization of rice straw/ Fe_3O_4 nanocomposites by a quick precipitation method. *Molecules* 15(6), 6597-6607, 2013.

KIMURA, O.; SHOJI, K.; MAIWA, H. Low temperature sintering of iron deficient Z type hexagonal ferrites, *Journal European Ceramic Society*, v. 26 (13), p.2845-2849, 2006.

LI, J.; LI, S.; FU, T.; SHAO, N.; CHE, S. Preparation and properties of $\text{Ba}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_{2+x}\text{Fe}_{24-x}\text{O}_{41}$ Z-type hexaferrites. *Journal of Magnetism e Magnetic Materials*, 488, 165366, 2019.

Artigo resultante de Projeto de PIBIC e financiado pelo órgão CNPq.

MAGHAM, S. B. S.; SHARMA, M.; SHANNIGRAHI, S. R.; MENG, Y. S.; IDAPALPATI, S.; RAMANUJAN, R. V.; REPAKA, D. V. M. Development of Z-type hexaferrites for high frequency EMI shielding applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 441, p. 303-309, 2017.

MALIK, H; KHAN, M. A.; HUSSAIN, A.; WARSI, M. F.; MAHMOOD, A.; RAMAY, S. M. Structural, spectral, thermal and dielectric properties of Nd-Ni co-doped Sr-Ba-Cu hexagonal ferrites synthesized via sol-gel auto-combustion route. *Ceramics International*, v. 44, p. 605-612, 2018.

NIKMANESH, H.; MORADI, M.; BORDBAR, G. H.; ALAM, R. S. Effect of multi dopant barium hexaferrite nanoparticles on the structural, magnetic, and X-Ku bands microwave absorption properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 708, p. 99–107, 2017.

PARK, M. H.; KANG, Y. M. Fabrication and properties of Z-type $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ hexaferrites and their composites with epoxy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 491, 165628, 2019.

QUEIROZ, M. F.; MELO, K. R. T.; SABRY, D. A.; SASSAKI, G. L.; ROCHA, H. A. O. Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation? *Marine Drugs*, v.13, p. 141-158, 2015.

REED, J. S. *Principles of ceramics processing*, New York, EUA: John Wiley & Sons, 1996.

SMIT, J. H. P. J. *Wijn, Ferrites*, Philips Technical Library, Eindhoven, The Netherland, 1959.

TRUKHANOV, S. V.; TRUKHANOV, A. V.; TRUKHANOVA, E. L.; TISHKEVICH, D. I.; IVANOV, V. M.; ZUBAR, T. I.; KOSTISHYN, V. G.; PANINA, L. V.; VINNIK, D. A.; GUDKOVA, S. A. Polarization origin and iron positions in indium doped barium hexaferrites. *Ceramics International*, v. 44, p. 290-300, 2018.

WANG, J.; MENG, G.; TAO, K.; FENG, M.; ZHAO, X.; LI, Z.; XU, H.; XIA, D.; LU, J.R. Immobilization of lipases on alkyl silane modified magnetic nanoparticles: effect of alkyl chain length on enzyme activity. *Plos One* 7(8), p. 1-8, 2012.

XIA, Q.; HUA, S.; ZHANG, T.; LI, J.; SHEN, G.; ZHANG, H.; TANG, X. Miniaturized terrestrial digital media broadcasting antenna based on low loss magneto-dielectric materials for mobile handset applications, *Journal of Applied Physics*, v. 112 (4), 043915, 2012.

ZHANG, X.; YUE, Z.; MENG, S.; PENG, B.; YUAN, L. Magnetic and electrical properties of Z-type hexaferrites sintered in different atmospheres. *Materials Research Bulletin*, v. 65, p. 238–242, 2015.