

Avaliação microestrutural e magnética de Fe_3O_4 sintetizada pelo método de reação de combustão

(Microstructural and magnetic evaluation of Fe_3O_4 synthesized by the combustion reaction method)

V. C. S. Diniz¹, B. B. Dantas¹, A. R. Figueiredo¹, D. R. Cornejo², A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil 58429-900

²Instituto de Física, Universidade de S. Paulo, S. Paulo, SP, Brasil 05508-900

veronicacristhina@hotmail.com

Resumo

Nanopartículas de magnetita têm sido objeto de inúmeras pesquisas científicas em diversas áreas, como por exemplo na biomedicina, devido à magnetização espontânea, estabilidade química e não toxicidade. Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades microestruturais e magnéticas de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sintetizadas por reação de combustão induzida em forno de micro-ondas sob atmosfera de nitrogênio. A influência do fluxo de N_2 durante a síntese na estrutura, morfologia e característica magnética do produto sintetizado foi investigada. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medidas magnéticas. Os resultados mostram que foi possível obter a fase magnetita com traços de hematita (Fe_2O_3). O fluxo de N_2 e o tempo de exposição interferiram na estrutura e na característica magnética do produto sintetizado. Todas as amostras apresentaram pequenos aglomerados de formas irregulares e tamanhos que variam em aproximadamente 20 μm e magnetização de saturação entre 31 e 70 emu/g, mostrando ser materiais promissores para aplicações na biomedicina.

Palavras-chave: magnetita, propriedades microestruturais, reação de combustão.

Abstract

The magnetite nanoparticles have been the subject of numerous scientific researches in various fields such as in biomedicine because of their spontaneous magnetization, chemical stability and non-toxicity. This work aims to evaluate the microstructural and magnetic properties of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) synthesized by combustion reaction induced in a microwave oven under an atmosphere of nitrogen (N_2). The influence of N_2 flow for synthesis in the structure, morphology and magnetic characteristics of the synthesized product was investigated. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and magnetic measurements. The results show that it was possible to obtain the magnetite phase (Fe_3O_4) with traces of hematite (Fe_2O_3). The N_2 flow and the exposure time modified the magnetic structure and the characteristic of the synthesized product. All samples showed small clusters of irregular shapes and sizes ranging from about 20 μm and saturation magnetization between 31 and 70 emu/g, being promising materials for application in biomedicine.

Keywords: magnetite, microstructural properties, combustion reaction.

INTRODUÇÃO

A magnetita, Fe_3O_4 ($Fe^{2+}Fe^{3+}O^4$) é um óxido de ferro constituído pela presença de íons Fe^{2+} e íons Fe^{3+} , que se cristaliza em uma estrutura tipo espinélio inverso (AB_2O_4), onde os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico denso de face centrada (CFC) e cátions do ferro ocupando sítios intersticiais tetraédricos e sítios octaédricos. A distribuição dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} na rede espinélio é o responsável pela alta característica magnética desta fase. A energia de estabilidade preferencial para os íons de Fe^{3+} favorece a ocupação nos sítios tetraédricos enquanto que os íons de Fe^{2+} tendem a ocupar preferencialmente os sítios octaédricos [1]. Entretanto, a magnetita por ser constituída por esses dois

tipos de íons de ferro torna-se uma fase muito susceptível às condições ambientais, sofrendo com facilidade oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , o que leva a segregação de uma fase (metaestável) a magmíte ($\gamma-Fe_2O_3$) [2] e esta se transforma em hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) em temperaturas compreendidas entre 370 °C e 600 °C [3]. Portanto, a síntese da magnetita conduzida na presença de atmosfera oxidante (ar atmosférico) é muito complexa e exige na maioria das técnicas de processamento que se trabalhe sob atmosfera inerte, tipo a de nitrogênio. Mesmo nestas condições a literatura reporta que a maioria dos produtos a base de magnetita, contém em pequenas quantidades a presença da fase antiferromagnética da hematita (Fe_2O_3), sem causar grandes prejuízos a sua propriedade magnética [4].

O comportamento magnético da Fe_3O_4 leva a estudos nas mais diversas áreas de pesquisas tecnológicas com propriedades eletromagnéticas peculiares e várias aplicações promissoras como, por exemplo, em ferrofluidos [5], bio-separação [6], tratamento de hipertermia [7], ressonância magnética [8], catálise [9], dispositivos magnéticos [10], carreador de fármacos [11], entre outros. Estas propriedades e aplicações potenciais criaram uma tendência em todo o mundo para desenvolver estratégias relacionadas ao melhoramento dos métodos de processamento já existentes ou desenvolvimento de novos métodos de processamento para a fabricação desse material de forma a se obter um produto monofásico e com partículas de tamanho nanométrico.

Recentemente, várias técnicas têm sido utilizadas para preparar nanoestruturas de Fe_3O_4 , incluindo o método da co-precipitação [12], precipitação hidrotérmica [13], e síntese sol-gel [14]. No entanto, todos esses métodos de síntese muitas vezes requerem um longo tempo de reação, necessitam de equipamento dispendioso, manipulação de grandes quantidades de sal ou de solventes orgânicos, e surfactantes, o que leva a necessidade urgente de desenvolver novas técnicas para a síntese rápida e eficiente de obtenção de nanoestruturas de Fe_3O_4 . Neste sentido, foi escolhido o método de reação de combustão por micro-ondas devido às suas características únicas, como por exemplo, menos tempo de reação, aquecimento rápido e uniforme, economia de energia, alta velocidade de reação, alto rendimento químico e homogeneidade do produto final [15].

Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades microestruturais e magnéticas de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) sintetizados por reação de combustão induzida em forno de micro-ondas sob atmosfera de nitrogênio (N_2). A influência do fluxo de N_2 durante a síntese na estrutura, morfologia e característica magnética do produto sintetizado foi investigada.

MATERIAIS E MÉTODOS

As nanopartículas de magnetita foram obtidas por reação de combustão induzida em forno micro-ondas, utilizando um recipiente tipo cadinho de sílica vítrea e ureia como combustível. Os reagentes utilizados foram o nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e acetato de ferro II ($\text{FeOH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), de forma a se obter a fase com composição desejada (Fe_3O_4). O cálculo estequiométrico foi obtido de acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos [16]. Todos os reagentes foram misturados e colocados em um reator de micro-ondas modelo RMW-3 Combustion, I9-Tec (Fig. 1), com atmosfera controlada de nitrogênio e temperatura aproximada de 300 °C. A síntese foi conduzida variando o fluxo de nitrogênio e o tempo de exposição do produto no interior do reator. Todas as variações de vazão e os tempos de exposição dentro do reator se encontram na Tabela I.

A caracterização das amostras foi feita por difração de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000 com

Tabela I - Vazões e tempo de exposição utilizada no reator de micro-ondas.

[Table I - Flow rates and exposure time used in the microwave reactor.]

Códigos	Vazão de N_2 (L/min)	Tempo de exposição (min)
M1	0,04	2
M2	0,04	5
M3	10	2
M4	10	5

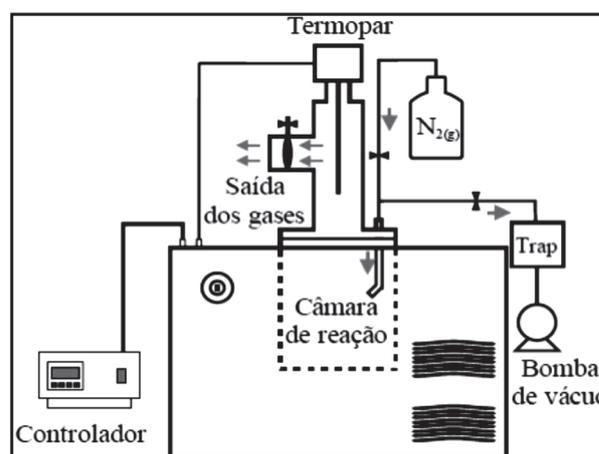


Figura 1: Esquema do reator de micro-ondas utilizado na síntese da magnetita.

[Figure 1: Scheme of the microwave reactor used in the synthesis of magnetite.]

fonte de radiação monocromática ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com varredura de 15 a 85°. Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio de um microscópio eletrônico de varredura Philips XL30 FEG. Os parâmetros magnéticos foram obtidos a partir do ciclo de histerese magnética usando um magnetômetro de gradiente alternado. Por meio das curvas $M \times H$, foram determinados os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como campo coercitivo (H_c), magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e as perdas magnéticas estimadas a partir da medição da área (W_B) da curva de histerese $M \times H$. A magnetização de saturação foi determinada fazendo um ajuste dos dados do campo aplicado para a função $M = M_s (1 - \alpha/H)$, na qual M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do ajuste e H é o campo aplicado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 ilustra os difratogramas de raios X das amostras de magnetita. Para todas as condições de síntese avaliadas ocorreu a formação da fase principal da magnetita (Fe_3O_4), identificada mediante o arquivo JCPDF 88-0315, e presença da fase hematita (Fe_2O_3), identificada mediante arquivo JCPDF 33-0664 como fase secundária. A variação da vazão e no tempo de exposição não causou alterações no perfil dos

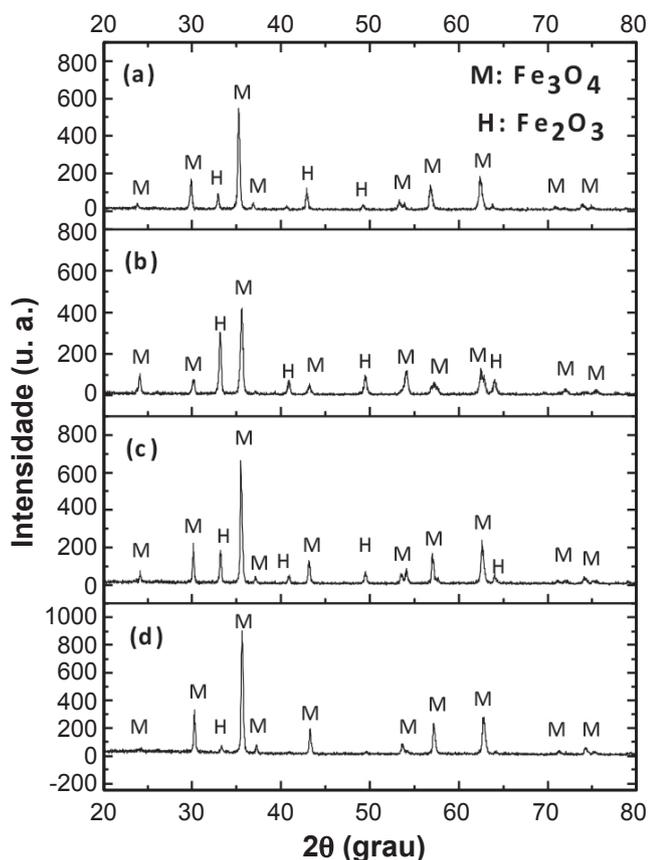


Figura 2: Difratomogramas de raios X das amostras: (a) M1 (b) M2, (c), M3 e (d) M4.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns: (a) M1 (b) M2, (c) M3 and (d) M4.]

espectros de difração das amostras, ou seja, todas as condições promoveram a formação de material cristalino, com picos intensos e bem definidos. A presença da fase secundária pode ser justificada pela atmosfera da reação de combustão liberada no decorrer da síntese, uma vez que no decorrer da síntese ocorrem liberação de gases que atua como atmosfera redutora fazendo com isso que o Fe^{3+} da magnetita se reduza em Fe^{2+} formando a hematita.

A Tabela II apresenta o tamanho médio de cristalito de cada amostra, assim como a cristalinidade e a percentagem de fase formada. Todas as amostras apresentaram alta cristalinidade entre 90 e 93%, sem nenhuma mudança significativa com a variação da vazão e tempo de exposição.

Em relação ao tamanho médio de cristalito observa-se uma diminuição de valor em torno de 30% com o aumento no fluxo de nitrogênio dentro do reator, quando comparando a amostra M1 com M3 e M4. Esta diferença observada no tamanho de cristalito não é significativa, pois para este cálculo é considerada a meia altura e a largura dos picos de difração pela equação de Scherrer, o que pode induzir a um erro percentual considerável pelo próprio perfil do difratograma das amostras. Esta diferença pode estar também relacionada com o percentual de segunda fase determinada. Aparentemente a amostra com maior percentual de magnetita (90%) conduziu a um maior tamanho de cristalito, o que pode estar também

Tabela II - Cristalinidade, tamanho médio de cristalito e percentagem de fase.

[Table II - Crystallinity, crystallite size and percentage of phase.]

Código	Cristalinidade (%)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Fase (%)	
			Magnetita	Hematita
M1	90	52	90	10
M2	93	46	64	36
M3	91	37	61	39
M4	91	37	81	19

relacionado à estrutura da fase do espinélio inverso. A amostra obtida na menor vazão e menor tempo de exposição apresentou a maior percentagem de fase formada entre as amostras de magnetita sintetizadas. Porém, se compararmos a amostra M1 e a amostra M4, estes parâmetros não são tão significativos na influência sob a formação da fase.

A Fig. 3 ilustra a morfologia das amostras de magnetita. De uma forma geral, observa-se a formação de aglomerados de formas irregulares e tamanhos que variam em $\sim 20 \mu\text{m}$, bastante porosos e com uns aspectos frágeis. Não foi observada uma mudança significativa nos aspectos morfológicos das amostras com a variação da vazão e tempo de exposição no reator de micro-ondas. A porosidade observada é proveniente dos gases liberados na combustão. Estes aspectos morfológicos são típicos de amostras de ferritas sintetizadas por reação de combustão usando uréia como combustível [17].

A Fig. 4 exibe as curvas de histereses para as amostras de magnetita. Pode-se observar de modo geral, que as amostras apresentaram curvas de histerese bastante estreita com baixos valores de magnetização remanescente (M_r) e de campo coercivo (H_c). Esse comportamento é característico de um material magnético mole ferrimagnético, ou seja, magnetos não permanentes, que se magnetizam e desmagnetizam com grande facilidade.

Os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r), campo coercivo (H_c)) calculados a partir das curvas de histerese para as amostras de magnetita encontram-se na Tabela III.

De acordo com os parâmetros obtidos nas histereses, em relação à magnetização de saturação, a amostra sintetizada com a maior vazão e no maior tempo de exposição (M4) apresentou um valor máximo de 70 emu/g , enquanto a amostra sintetizada com a maior vazão e no menor tempo de exposição (M3) apresentou um menor valor de 31 emu/g . Fixando o tempo de exposição em 2 min e aumentando a vazão, ocorreu um aumento de $\sim 51\%$ e fixando a vazão em 10 L/min e aumentando o tempo de exposição, ocorreu um aumento de $\sim 56\%$, mostrando que o fator tempo de exposição foi preponderante ao fator vazão, em relação à magnetização de saturação, porém há de se considerar que os valores foram muito próximos.

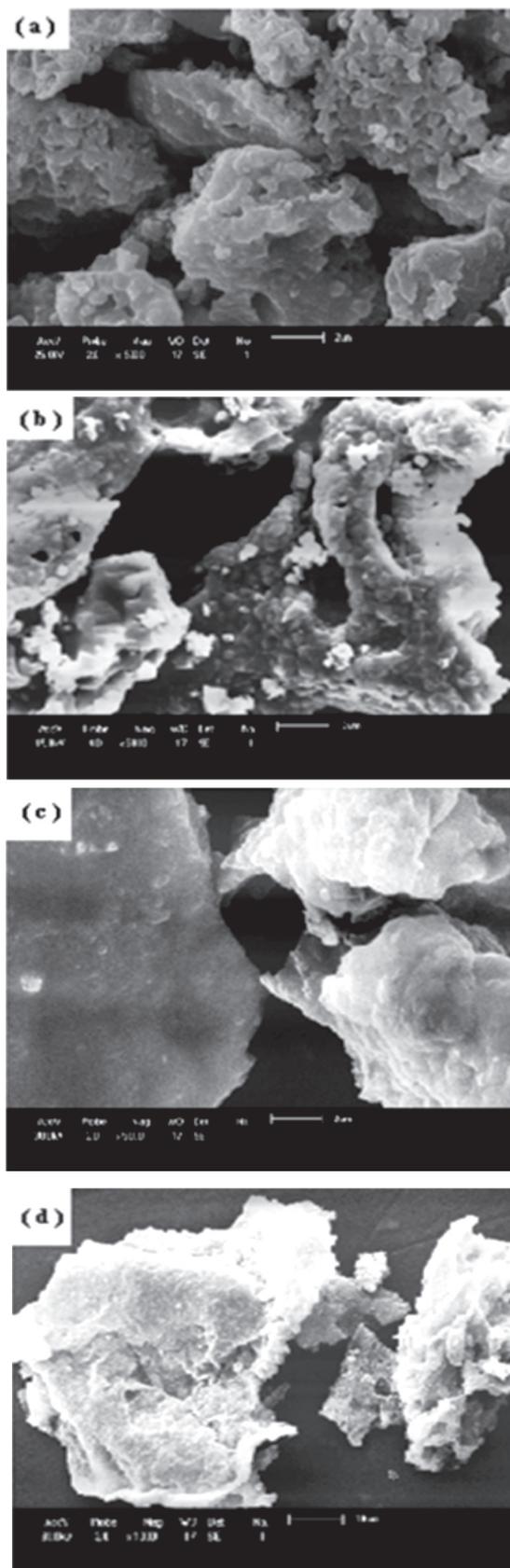


Figura 3: Micrográfas obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras de magnetita: (a) M1 (b) M2, (c) M3 e (d) M4. [Figure 3: SEM micrographs of the magnetite samples: (a) M1, (b) M2, (c) M3 and (d) M4.]

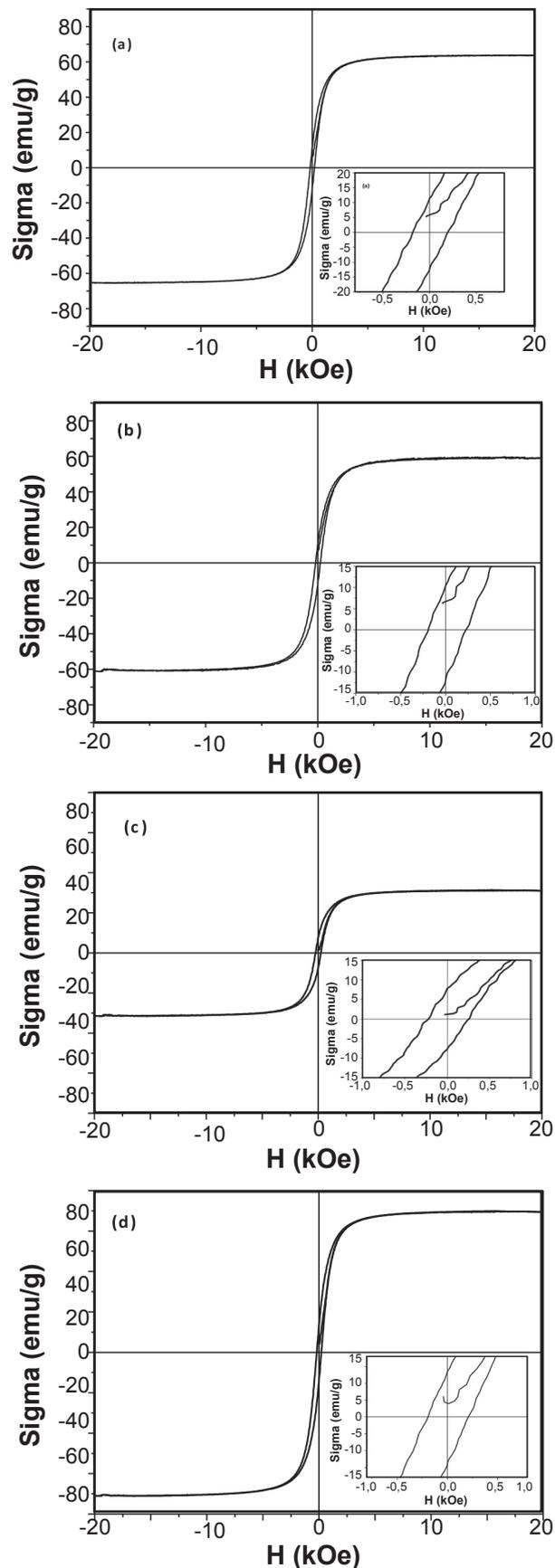


Figure 4: Curvas de histereses das amostras: (a) M1 (b) M2, (c) M3 e (d) M4. [Figure 4: Hysteresis curves of the samples: (a) M1 (b) M2, (c) M3 and (d) M4.]

Tabela III - Parâmetros de histerese de das amostras de magnetita.

[Table III - Hysteresis parameter magnetite samples.]

Amostra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms
M1	64	11	0,18	0,17
M2	59	11	0,19	0,18
M3	31	6	0,22	0,24
M4	70	14	0,19	0,19

Os valores da magnetização de saturação obtidos neste trabalho foram equivalentes aos valores reportados na literatura: No estudo do comportamento magnético de Fe_3O_4 obtida pela síntese de co-precipitação, foi obtida uma magnetização de saturação 63 emu/g [18]; No estudo do comportamento magnético de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas a partir de micro-emulsões de óleo em água utilizando diferentes tipos de surfactantes, foi obtida uma magnetização de saturação de máxima de 70 emu/g [19]; Na avaliação das propriedades magnéticas de Fe_3O_4 por um método de co-precipitação com citrato de sódio e ácido oleico como modificadores, foi obtida magnetização máxima de 61,3 emu/g [20], o que comprova a eficiência da síntese de combustão em forno micro-ondas com atmosfera controlada, na obtenção de Fe_3O_4 com um elevado valor de magnetização de saturação em um menor tempo de processamento.

Em relação aos demais parâmetros (campo coercivo e magnetização remanente), não foram observadas mudanças significativas com a variação da vazão e do tempo de exposição no reator. Os resultados indicam que o material desenvolvido nestas condições de síntese é promissor para sua utilização como matéria prima para fabricação de biossensores, também podendo ser utilizado em catálise heterogênea e em dispositivos eletro-eletrônicos.

A síntese por reação de combustão utilizando o forno micro-ondas com atmosfera de N_2 foi adequada para a obtenção da magnetita, onde se conseguiu obter amostras com teores entre 81 e 90% da fase majoritária, com um menor tempo de processamento. Foi possível a obtenção de amostras com 90% de cristalinidade e tamanho de cristalito de 52 e 37 nm, apresentando comportamento característico de um material magnético mole, com magnetização de saturação máxima de 70 emu/g.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Fairweather, F. F. Roberts, A. J. Welch, *The Physical Soc.* **15** (1952) 142.
 - [2] M. R. Wiesner, J. Y. Bottero, *Environmental Nanotechnology: Applications and impacts of nanomaterials*, McGraw-Hill, New York, EUA (2007).
 - [3] T. B. Massalski, "Binary alloys phase diagrams", *Am. Soc. Metals* (1986).
 - [4] A. Manikandan, J. Judith Vijaya, J. Arul Mary, L. John Kennedy, A. Dinesh, *J. Ind. Eng. Chem.* **13** (2013) 5909.
 - [5] M. Ghasemian, Z. N. Ashrafi, M. Goharkhah, M. Ashjaee, *J. Magn. Magn. Mater.* **381** (2015) 158-167.
 - [6] H. Qin, C. M. Wang, Q. Q. Dong, L. Zhang, X. Zhang, Z. Y. Ma, Q. R. Han, *J. Magn. Magn. Mater.* **381** (2015) 120-126.
 - [7] S. Singh, K. C. Barick, D. Bahadur, *Powder Technol.* **269** (2015) 513-519.
 - [8] J. Qu, Y. Dong, Y. Wang, H. Xing, *Sens. Bio-Sens. Res.* **3** (2015) 74-78.
 - [9] H. Veisi, J. Gholami, H. Ueda, P. Mohammadi, M. Noroozi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **396** (2015) 216-223.
 - [10] X. Ge, W. Zhang, Y. Lin, D. Du, *Biosens, Bioelectr.* **50** (2013) 486-491.
 - [11] Z. Wang, C. Zhou, J. Xia, B. Via, Y. Xia, F. Zhang, Y. Li, L. Xia, *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* **106** (2013) 60-65.
 - [12] M. Asif Iqbal, Misbah-ul-Islam, I. Ali, H. M. Khan, G. Mustafa, I. Ali, *Ceram. Int.* **39** (2013) 1539-1545.
 - [13] M. J. N. Isfahani, M. J. Fesharaki, V. Šepelák, *Ceram. Int.* **39** (2013) 1163-1167.
 - [14] R. Ali, M. A. Khan, A. Mahmood, A. H. Chughtai, A. Sultan, M. Shahid, M. Ishaq, M. F. Warsi, *Ceram. Int.* **40** (2014) 3841-3846.
 - [15] W. Cai, C. Fu, W. Hu, G. Chen, X. Deng, *J. Alloys Compd.* **554** (2013) 64-71.
 - [16] S. R. Jain, K. C. Adiga, V. Verneker, *Combustion Flame* **40** (1981) 71-79.
 - [17] A. C. F. M. Costa, D. A. Vieira, V. J. Silva, V. C. S. Diniz, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama, *J. Alloys Compd.* **483** (2009) 37-39.
 - [18] F. Chen, S. Xie, J. Zhang, R. Liu, *Mater. Lett.* **112** (2013) 177-179.
 - [19] T. Lu, J. Wang, J. Yin, A. Wang, X. Wang, T. Zhan, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **436** (2013) 675-683.
 - [20] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang, X. Deng, *Procedia Eng.* **27** (2012) 632-637.
- (Rec. 04/03/2015, Ac. 30/04/2015)