

# Ferritas $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidas por coprecipitação sonoquimicamente assistida e reação de combustão para aplicação como materiais absorvedores de radiação eletromagnética.

## 1. Introdução

A nanociência e suas derivações compõem um campo de fronteira transdisciplinar que permite realizar a miniaturização de materiais e dispositivos, trabalhando na nanoescala para criar estruturas com organização molecular adequada. Os benefícios dessas novas estruturas nanométricas podem ser constatados pela rápida disseminação de resultados em áreas como aeronáutica, biotecnologia, nanoeletrônica, medicina, meio ambiente, saúde e segurança nacional. Assim, a pesquisa científica tem-se voltado para a obtenção de materiais como, por exemplo, nanopartículas magnéticas, as quais devido as suas propriedades magnéticas e elétricas despertam o interesse de inúmeros pesquisadores. Os materiais alvo do estudo nesta pesquisa são as ferritas. Trata-se de materiais cerâmicos constituídos por uma mistura de óxidos metálicos, contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como principal componente, e são bastante utilizados na nanotecnologia por causa das suas propriedades intrínsecas e extrínsecas.

As ferritas podem ser consideradas como os “centros de absorção” de radiação eletromagnética mais antiga e mais utilizada na tecnologia de processamento dos materiais absorvedores (SILVA et al., 2009). Dentre as várias composições e tipo de sistema cristalográfico existentes, as ferritas do tipo espinélio vêm se destacando como materiais promissores para aplicações como absorvedores de radiação eletromagnéticos.

De maneira simplificada pode-se dizer que os materiais absorvedores de radiação promovem a troca de energia da radiação eletromagnética pela energia térmica, devido às características intrínsecas de determinados componentes, podendo-se citar alguns tipos de materiais carbonosos, polímeros condutores e ferritas. Esses materiais, quando atingidos por uma onda eletromagnética, têm a estrutura molecular excitada e a energia incidente é convertida em calor (INTERAVIA, 1991).

Exemplos de uso bem sucedido desses materiais podem ser encontrados na aeronáutica clássica, na blindagem eletromagnética de instrumentos de aeronaves, na fabricação de artefatos utilizados na área de telecomunicações, podendo-se citar a proteção eletromagnética em edifícios e câmaras anecóicas, devido à interferência de sinais em geral, em sistemas de cabeamento de controle de ruídos espúrios e em programas de vigilância; na indústria de eletroeletrônicos, na segurança de fornos de micro-ondas; e no monitoramento inteligente de camuflagem e na blindagem de equipamentos (STONIER, 1991).

Uma característica marcante da ferrita de cobalto é que o material possui uma constante de anisotropia magnetocristalina de valor relativamente alto e positivo (MATHEW D. S. e JUANG R-S, 2007); devido a essa propriedade, o cobalto é comumente usados como aditivo em outras ferritas para compensar a anisotropia pequena e negativa das mesmas quando puras (GOLDMAN, 2007). Nesta pesquisa será avaliado a junção do cobre à ferrita de cobalto.

Normalmente, as ferritas que são dopadas com cobre possuem uma rede cristalina distorcida, fazendo com que a célula unitária do espinélio sofra um discreto crescimento em uma das arestas devido à inclusão de certa quantidade de cobre. Esta inclusão, favorece a mudança da estrutura cristalina de espinélio cúbico para tetragonal, efeito conhecido como efeito Jahn-Teller. Este fenômeno influencia diretamente nas propriedades magnéticas e elétricas destas ferritas (RIBEIRO, et al., 2015).

Além disso, 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. Existem diversos processos de síntese das ferritas, entre eles, método sol-gel (SUTKA, 2013), mistura de óxidos (FERNANDEZ, 2014), coprecipitação (MEDEIROS, 2014), precipitação hidrotérmica (CABUIL, 2012), reação por combustão (SANTOS et al., 2016) e método Pechini (HOYOS et al., 2013). O presente trabalho utilizou duas rotas de sínteses a reação por combustão e co-precipitação.

A síntese por combustão, pois é um processo que obtém pós em escala nanométricas, com elevado grau de pureza e baixo custo. Além disso trata-se de uma técnica segura, rápida e que possui reprodutibilidade para produção de pós cerâmicos, requerer menos energia que os métodos de síntese convencionais e tempo de processamento reduzido para poucos minutos (COSTA et al., 2007).

Nas sínteses por coprecipitação, a morfologia das partículas depende da natureza da base utilizada e da temperatura da reação, e as partículas menores são obtidas a temperaturas mais altas. Esse método é simples, reprodutível, apropriado para produções em massa e possui a vantagem de, por ser realizado em solução aquosa, fornecer amostras diretamente hidrofílicas e biocompatíveis, uma vez que se use o ligante

apropriado (LIU, 2002). O ultrassom pode ser utilizado como ferramenta em reações químicas em métodos de síntese de materiais amorfos nano estruturados a partir de metais, óxidos ferritas e nitretos, já que muda o ambiente de reação química, pois a sonoquímica possibilita atingir altos valores de energia e pressão em um tempo muito curto, fenômeno chamado de cavitação acústica. Os seguintes efeitos sonoquímicos podem ser observados em reações químicas e processos: aumentar a velocidade de reação, aumentar a produção de reação, o uso mais eficiente da energia, para mudar de caminho da reação (SHAFI, 1999). Nesse contexto, essa pesquisa tem como proposta realizar uma análise comparativa entre os métodos de sínteses de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (onde  $x = 0,0; 0,5; 0,8$  e  $1,0$  em mol de Cu) obtidas por reação de combustão e coprecipitação sonoquimicamente assistida, para que tenham propriedades microestruturais e eletromagnéticas adequadas para serem utilizados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética em altas e baixas frequências de aplicação.

## 2. Objetivos

### 2.1 Geral

Realizar uma análise comparativa entre os métodos de sínteses de  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (onde  $x = 0,0; 0,5; 0,8$  e  $1,0$  em mol de Cu) obtidas por reação de combustão e coprecipitação sonoquimicamente assistida, para que tenham propriedades microestruturais e eletromagnéticas adequadas para serem utilizados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética em altas e baixas frequências de aplicação.

### 2.1 Específicos

- Obter as ferritas dos sistemas  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (onde  $x = 0,0; 0,5; 0,8$  e  $1,0$  em mol de Cu) sintetizadas por reação de combustão e coprecipitação sonoquimicamente assistida;
- Caracterizar as ferritas com relação a sua estrutura e morfologia para justificar e compreender os resultados eletromagnéticos das mesmas;
- Realizar uma análise comparativa das características finais do material obtido com os dois tipos de sínteses utilizados, com o intuito de serem analisados fatores como: rendimento, reprodutibilidade, características estruturais, morfológicas, eletromagnéticas e viabilidade econômica.
- Avaliar a influência da inclusão do cobre na ferrita de cobalto em suas características estruturais, morfológicas e eletromagnéticas.
- Analisar o comportamento eletromagnético das ferritas para utilização em encapsulamento de sensores na faixa de RF e micro-ondas;
- Transferência de tecnologia pela formação de recursos humanos e publicação de artigos em periódicos.

## 3. Metodologia

Para a síntese por combustão das ferritas  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (onde  $x = 0,0; 0,5; 0,8$  e  $1,0$  em mol de Cu), serão utilizados os reagentes nitratos de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) e cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) e como combustível a ureia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), todos os reagentes com teor de pureza igual a 98%. A proporção dos reagentes será calculada de acordo com a estequiometria estabelecida seguindo a teoria dos propelentes e explosivos para  $\phi = 1$  (relação estequiométrica) (JAIN, 1981). A mistura redox de nitratos metálicos e combustível será submetida ao aquecimento em placa aquecedora com temperatura de aproximadamente  $800^\circ\text{C}$ . Após a síntese os produtos das reações (flocos porosos) serão desaglomerados em almofariz de ágata com a ajuda de um pistilo e peneirado na malha ABNT 325 (abertura  $45 \mu\text{m}$ ) e submetidos às caracterizações.

Para a síntese por co-precipitação das ferritas  $\text{Co}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (onde  $x = 0,0; 0,5; 0,8$  e  $1,0$  em mol de Cu) os materiais utilizados serão: Cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). Todos os reagentes utilizados possuirão grau analítico. Durante as sínteses, o meio reacional será aquecido e agitado pelo aquecedor/agitador e a temperatura era mantida em  $80^\circ\text{C}$ , correspondente à temperatura de decomposição da ureia e início de reação de precipitação (hidrólise básica) com o sal de ferro. A sonda ultrassônica será ligada quando haver indícios, pela coloração da substância, que a precipitação/nucleação estiver próxima de acontecer. A suspensão será mantida em repouso para que o material precipitado decante e então o

sobrenadante com excesso de NaOH e sais formados for separado, neutralizado e posteriormente descartado. O sobrenadante será descartado após decantação completa do precipitado. Para separar o precipitado da solução será usado o processo de separação sob centrifugação por 10 min à 2500 rpm, sendo que cada amostra será lavada com água destilada. Após os materiais serem lavados, os mesmos serão secos em estufa na temperatura de 80 °C durante 24 horas, serão desaglomerados em almofariz de ágata com a ajuda de um pistilo e peneirado na malha ABNT 325 (abertura 45 µm) e submetidos às caracterizações.

A partir da obtenção das amostras, serão submetidos para caracterização por Difração de Raios X, Análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva, Análise Textural - adsorção de nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura e Caracterização Eletromagnética.

#### 4. Resultados Esperados

- Espera-se desenvolver uma metodologia que possa ser utilizada em indústrias de processamento e obter produtos de baixo custo, com desempenho excelente para as condições de aplicação, ou seja, obtenção de produtos que atendam às especificações industriais e normativas.
- Otimizar as composições e o processo de preparação das ferritas de alta qualidade e melhor conhecimento das propriedades e características dos mesmos.
- Publicar artigos em revistas especializadas e quatro artigos completos em congressos científicos nacionais e internacionais.

#### 5. Aderência aos critérios de Priorização

O projeto contribuirá para a consolidação da área de síntese por reação de combustão e coprecipitação sonoquimicamente assistida na produção de nanopartículas de ferritas Co-Cu. Além disso, possibilitará desenvolver produtos que satisfaçam as necessidades nacionais para usos específicos pré-descritos neste projeto para determinadas aplicações tecnológicas.

#### 6. Cronograma de Atividades

Atividades		1º Semestre S	2º Semestre S	3º Semestre S	4º Semestre
Discipli	Levantamento bibliográfico	X	X	X	X
	Produção das ferritas, por síntese por reação de combustão.	X	X		
	Obtenção das amostras por co-precipitação	X	X		
	Difração de raios-X	X	X	X	
	Análise Textural		X	X	X
	Microscopia Eletrônica de Varredura			X	
	Caracterização Magnética			X	X
	Caracterização Eletromagnéticas			X	X
	Análise dos resultados	X	X	X	X
	Elaboração de artigos			X	X
	Relatório	X	X	X	X
	Defesa da Dissertação				X

#### 7. Referências Bibliográficas

- CABUIL, VALÉRIE et al. Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials*. Paris, p. 1238-1240, 2011.
- COSTA, A. C. F. M. et al. Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Campina Grande, v. 2, n. 1, p.11-11, abr. 2007.
- FERNANDEZ, C. P. et al. Sinterização ultra-rápida de pós submicrométricos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por micro-ondas. *Cerâmica*, São Paulo, v. 60, n. 353, p.57-58, 2014.
- GOLDMAN A. *Modern Ferrite Technology*, 2nd edition. Springer, Pittsburgh, 2006, 445p. il. ISBN 10: 0-387-28151-7
- HOYOS, J. R. Muñoz. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. *Cerâmica*. São Paulo, v. 59, n. 351, p. 6, 2013.
- INTERAVIA, editorial: Hiding from radar; *Interavia*, v.11, p.1191-1192, 1991.
- JAIN, K.; MEHRA, N. K.; JAIN, N. K. Potentials and emerging trends innanopharmacology. *Current Opinion in Pharmacology*, v. 15, p. 97–106, 2014.
- LIU, Z. L. Synthesis and Magnetic Properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. [S.I.], *Synth. Process.*, v.10, n.83, 2002.
- MATHEW D. S. e JUANG R-S., An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem. Eng. J.* v. 129 p. 51–65, Review, 2007.
- MEDEIROS, et al. Produção de ferrita de cobalto por coprecipitação em meio oxalato. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2014, Florianópolis. Anais. Florianópolis: Cobeq, p. 1 – 5, 2014.
- RIBEIRO, V. A. S. et al. Investigação das propriedades magnéticas e microestrutura da ferrita de chumbo e cobre. *Cerâmica*, Itajubá - Mg, v. 1, n. 62, p.98-99, 2015.
- SANTOS, R. L. P. et al. Estudo do efeito da diluição nas propriedades microestruturais e magnéticas de ferritas  $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  por reação de combustão. *Cerâmica*, Natal, v. 62, n. 364, p.370-371, 2016.
- SHAFI, K. V. P. M.; GEDANKEN, A. Sonochemical approach to the preparation of barium hexaferrite nanoparticles. *Nanostructured Materials*, Stockhlm, v. 12, n. 1-4, p. 29-34, v. 12, n. 1, 1999.
- SILVA, V. A.; PEREIRA, J. J.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. *Journal of Aerospace Technology and Management*, v.1, n. 2, p. 255-263, 2009.
- STONIER, R. A. *Stealth Aircraft and Technology from World War II to the Gulf*, Part I: History and background. *Society of Aerospace, Materials and Process Engineering-SAMPE Journal*, v. 27, n.4, p. 9-17, 1991.
- SUTKA, A. et al. Sol-gel combustion synthesis of  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$  ferrite by using various reducing agents. *Journal of the Australian Ceramic Society*. Latvia, p. 136-140, 2013.