



## Estudo da influência da temperatura nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas das ferritas de magnésio

### Study of the Influence of Temperature on the Structural, Morphological, and Magnetic Properties of Magnesium Ferrites.

Bianca R. N. Pereira<sup>1</sup>, Felipe de Almeida La Porta<sup>2</sup> and Walmir Eno Pottker<sup>3</sup>.

#### RESUMO

O interesse nas nanopartículas de ferrita têm ganhado força devido às excelentes propriedades magnéticas que apresentam, e dentre elas, destaca-se a ferrita de magnésio em razão de sua alta estabilidade. A compreensão abrangente das características estruturais, morfológicas e magnéticas desses materiais é essencial para otimizar seu desempenho e explorar seu potencial em uma variedade de aplicações e a influência da temperatura é um dos fatores críticos que afetam as propriedades das ferritas de magnésio. O presente trabalho investigou a influência do tratamento térmico a 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas das ferritas de magnésio. Para este fim, utilizou-se das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o magnetômetro de amostra vibrante (VSM). A análise dos resultados obtidos com o DRX demonstra que as ferritas de magnésio apresentam estrutura cúbica de espinélio com fase pertencente ao grupo espacial Fd3m, ainda, que os picos de impurezas diminuem conforme a temperatura de calcinação aumenta. Através do MEV, constatou-se que os grãos sintetizados apresentam morfologia granular e na forma de aglomerados. A análise da natureza magnética, usando VSM, revelou a natureza ferrimagnética dessas ferritas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ferritas; Magnetismo; Morfologia.

#### ABSTRACT

The interest in ferrite nanoparticles has gained momentum due to the excellent magnetic properties they present, and among them, magnesium ferrite stands out due to its high stability. A comprehensive understanding of the structural, morphological and magnetic characteristics of these materials is essential to optimize their performance and explore their potential in a variety of applications and the influence of temperature is one of the critical factors affecting the properties of magnesium ferrites. The present work investigated the influence of heat treatment at 700°C, 800°C, 900°C and 1000°C on the structural, morphological and magnetic properties of magnesium ferrites. For this purpose, the techniques of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and the vibrating sample magnetometer (VSM) were used. Analysis of the results obtained with XRD demonstrates that magnesium ferrites have a cubic spinel structure with a phase belonging to the Fd3m space group, furthermore, that impurity peaks decrease as the calcination temperature increases. Through SEM, it was found that the synthesized grains had a granular morphology and were in the form of agglomerates. Analysis of the magnetic nature, using VSM, revealed the ferrimagnetic nature of these ferrites.

**KEYWORDS:** Ferrites; Magnetism; Morphology.

#### INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, observa-se um crescente interesse nas nanopartículas de ferrita devido as suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. Dentre as ferritas de espinélio, a ferrita de magnésio se destaca por sua alta estabilidade química, não toxicidade e custo-benefício, além de possuir propriedades magnéticas únicas que a torna aplicável

<sup>1</sup> Bolsista da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: biancarafaela@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4647153495159883.

<sup>2</sup> Coautor. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: felipe\_laporta@yahoo.com.br. ID Lattes: 9613088203057046.

<sup>3</sup> Docente no Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: walmir@utfpr.edu.br. ID Lattes: 3525257147045028.



em diversas áreas como a biomedicina, tecnologia magnética, sensores e entre outros. A estrutura cúbica tipo espinélio da ferrita de magnésio é caracterizada pela ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos por íons de metais bivalentes  $Mg^{2+}$  e o metal trivalente  $Fe^{3+}$ , respectivamente [1].

A compreensão abrangente das características estruturais, morfológicas e magnéticas desses materiais é essencial para otimizar seu desempenho e explorar seu potencial em diversas aplicações. A influência da temperatura é um dos fatores críticos que afetam as propriedades das ferritas de magnésio. As variações térmicas podem desencadear alterações significativas na estrutura cristalina das ferritas, exercendo um impacto direto em suas propriedades magnéticas, tais como magnetização de saturação, coercividade e suscetibilidade magnética. Além disso, a temperatura também pode afetar a morfologia das ferritas de magnésio, influenciando na distribuição de grãos e a densidade do material.

O presente trabalho tem por objetivo investigar como a temperatura afeta a estrutura cristalina, a morfologia e as propriedades magnéticas das ferritas de magnésio. A compreensão desse fenômeno é crucial para otimizar o desempenho desses materiais em aplicações específicas e para avançar no desenvolvimento de novos materiais magnéticos. Neste contexto, foram empregadas técnicas experimentais e analíticas como a difração de raios X, a microscopia eletrônica de varredura e ensaios magnéticos, para investigar as alterações induzidas pela temperatura nas ferritas de magnésio.

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A síntese das nanopartículas de  $MgFe_2O_4$  foi realizada através do método sol-gel modificado. Inicialmente 10 mmol de nitrato de magnésio hexahidratado,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , foram dissolvidos em três partes de peso de etanol. Esta solução foi aquecida até a temperatura de ebulição durante 5 minutos, sob agitação magnética. Em seguida, a solução de magnésio foi resfriada em água gelada a  $8^\circ C$ . Paralelamente, 20 mmol de  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  foram dissolvidos, sob agitação magnética, em quantidade igual de etileno glicol correspondentes à quantidade equivalente em mols de  $Mg^{2+}$  e posteriormente resfriada a  $8^\circ C$ . Após o resfriamento, a solução de magnésio foi adicionada à solução de ferro. Esta solução final foi aquecida a  $60^\circ C$  por 8 horas. Em seguida, a solução foi secada a  $120^\circ C$  até se tornar uma resina porosa com distribuições aleatórias de íons de cargas positivas e negativas. A resina de cor marrom escura resultante do processo anterior foi sinterizada durante 24 horas a  $600^\circ C$ . Posteriormente, o pó foi dividido em quatro amostras, onde cada uma foi colocada no forno para tratamento a diferentes temperaturas:  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$ ,  $900^\circ C$  e  $1000^\circ C$ . Durante esse processo, as amostras foram mantidas no forno a suas respectivas temperaturas e, em seguida, resfriadas lentamente com uma rampa de resfriamento de  $5^\circ C/min$  até atingirem a temperatura ambiente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

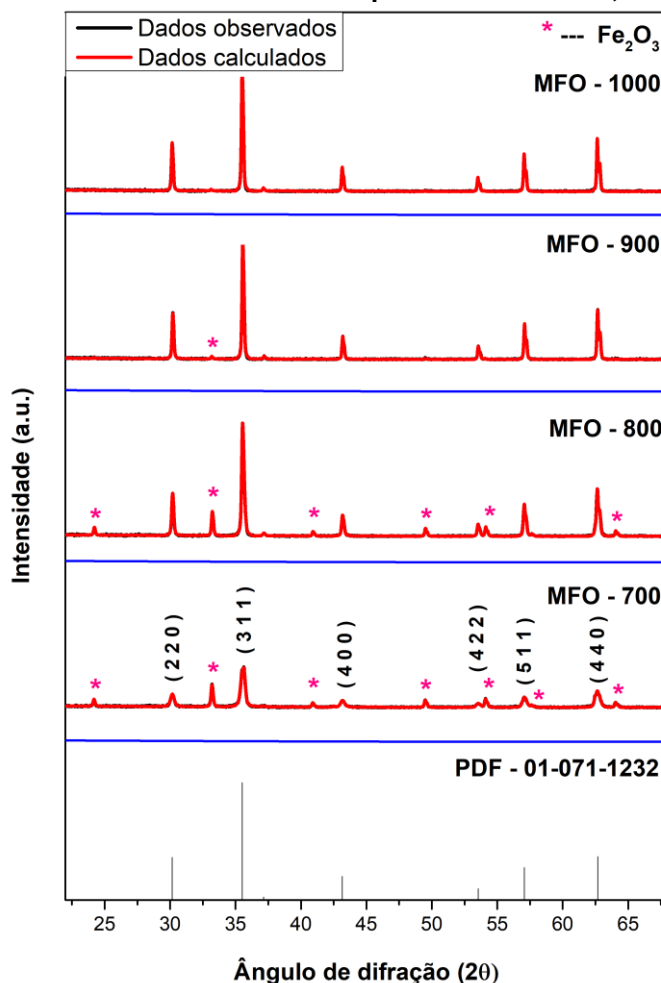
Por meio da técnica de difração de raios X (DRX), foi possível realizar uma análise da estrutura cristalina das amostras de ferritas de magnésio, incluindo a identificação das fases presentes e a avaliação do grau de cristalinidade de cada uma delas. Na figura 1, estão representados os padrões de DRX das ferritas de magnésio que foram calcinadas a diferentes temperaturas:  $700^\circ C$ ,  $800^\circ C$ ,  $900^\circ C$  e  $1000^\circ C$ .



Utilizando o software High Score, identificaram-se os principais picos de Bragg correspondentes a essas ferritas, nomeadamente: (220), (311), (400), (422), (511) e (440) os quais estão em conformidade com a base de dados do ICDD nº 01-071-1232. As curvas em preto representam os dados observados, que são aqueles obtidos do ensaio DRX, já as curvas em vermelho, são os dados modelados teoricamente para a ferrita de magnésio. Através da indexação dos resultados experimentais com o ICDD, pode-se inferir que essas ferritas de magnésio apresentam estrutura cúbica de espinélio, com fase pertencente ao grupo espacial  $Fd3m$  [2, 3].

De acordo com a figura 1, é razoável assumir que conforme a temperatura de calcinação aumenta, os picos de Bragg se tornam mais proeminentes devido ao aumento da cristalinidade dessas amostras que se intensifica junto com o aumento da temperatura. Adicionalmente, é possível identificar a presença de picos de impurezas derivadas do óxido de ferro, os quais são mais evidentes na amostra calcinada a 700°C. No entanto, esses picos diminuem na medida que a temperatura de calcinação aumenta, tornando-se imperceptíveis na amostra calcinada a 1000°C [2].

Figura 1 – DRX das amostras calcinadas às temperaturas de 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Com base nos dados alcançados com o DRX e utilizando a equação de Scherrer, observa-se que os tamanhos dos cristalitos das ferritas de magnésio variam entre 424,40



a 605,83 Å, evidenciando a natureza nanoestrutural dessas amostras. Desta forma, é possível afirmar que a ferrita de magnésio calcinada a 1000°C possui uma única fase cristalina.

**Quadro 1 – Características das ferritas de magnésio calcinadas à temperatura de 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C**

Amostras	Fases	%	Estrutura cristalina	Parâmetro de Rede [Å]	Volume	Tamanho Cristal [Å]	$\chi^2$
MFO <sub>700</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,5 31,5	CFC Hexagonal	a=b=c=8,384 a=b=5,034 c=13,742	589,505 301,683	424,40	1,06
MFO <sub>800</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80,0 20,0	CFC Hexagonal	a=b=c=8,388 a=b=5,036 c=13,746	590,167 301,931	471,41	1,34
MFO <sub>900</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,7 2,3	CFC Hexagonal	a=b=c=8,386 a=b=5,038 c=13,772	589,778 302,722	530,47	1,5
MFO <sub>1000</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,0 0,0	CFC	a=b=c=8,381	588,816	605,83	1,36

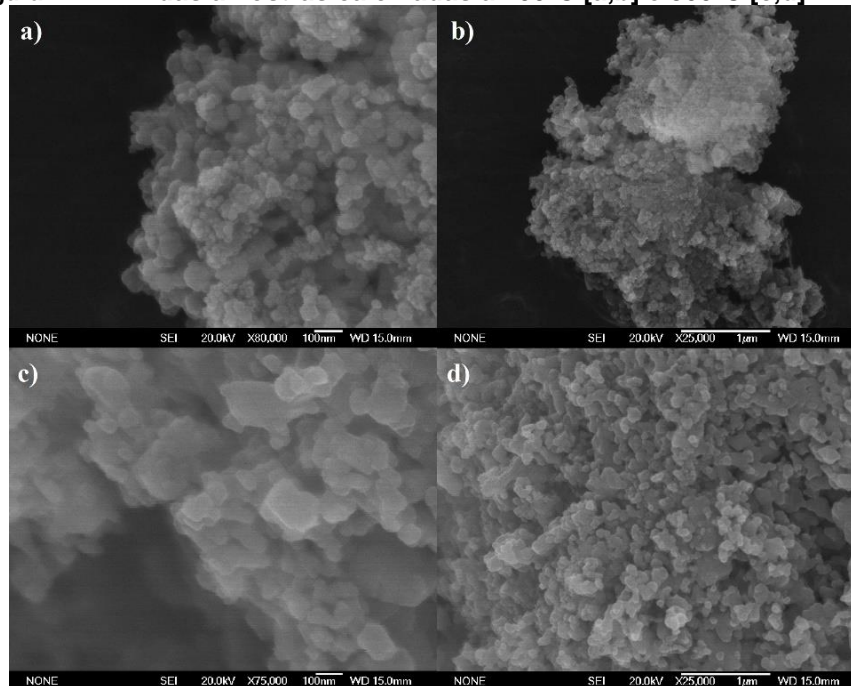
Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Logo, utilizando a fórmula de Scherrer foi possível obter o tamanho dos cristais e, com o refinamento de Rietveld, foi possível obter informações detalhadas sobre os parâmetros de rede, volume e entre outras características que são expressos no quadro 1. Os valores encontrados para os parâmetros de rede estão de acordo com os da literatura e em concordância com o cartão ICDD. No quadro 1, pode-se visualizar que o tamanho dos cristais aumentou juntamente com o aumento da temperatura de calcinação. Esse fenômeno é resultado do processo de nucleação e crescimento dos cristais, que ocorre de forma rápida e simultânea devido ao alto grau de supersaturação da solução quando a temperatura do processo de síntese é elevada. Além disso, os valores encontrados para o parâmetro de rede da fase MgFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspondem a 8,38 Å que é o valor de referência para o espinélio de ferrita de magnésio [3].

A micrografia MEV é representada na figura 2, a seguir. Nela, são exibidas as micrografias de alta ampliação [a,c] e de baixa ampliação [b,d] das amostras tratadas a 700°C e 800°C, respectivamente. De acordo com as micrografias de alta ampliação, ambas as morfologias se apresentam como partículas granuladas, sugerindo que o método de síntese influencia esta característica. Além disso, nas micrografias de baixa ampliação, nota-se que as partículas apresentam uma distribuição de tamanho uniforme, com uma considerável quantidade de aglomerados. Os aglomerados observados podem ter sido ocasionados devido à interação magnética entre essas partículas. Alguns autores sustentam que o método sol-gel pode não ser o mais adequado para a síntese das ferritas de magnésio, pois a aglomeração significativa pode ter ocorrido devido aos sais que não reagiram completamente. Além disso, conforme representado na figura 2, a variação na temperatura de tratamento leva a alterações nas características morfológicas das nanopartículas, como evidenciado pelo alargamento dos grãos e formação de grandes aglomerados. O aumento no tamanho do cristalito, de 424,40 Å para 471,41 Å, seguido

pela formação de aglomerados, resulta em uma redução na área superficial específica do  $MgFe_2O_4$ .

Figura 2 – MEV das amostras calcinadas a 700°C [a,b] e 800°C [c,d]



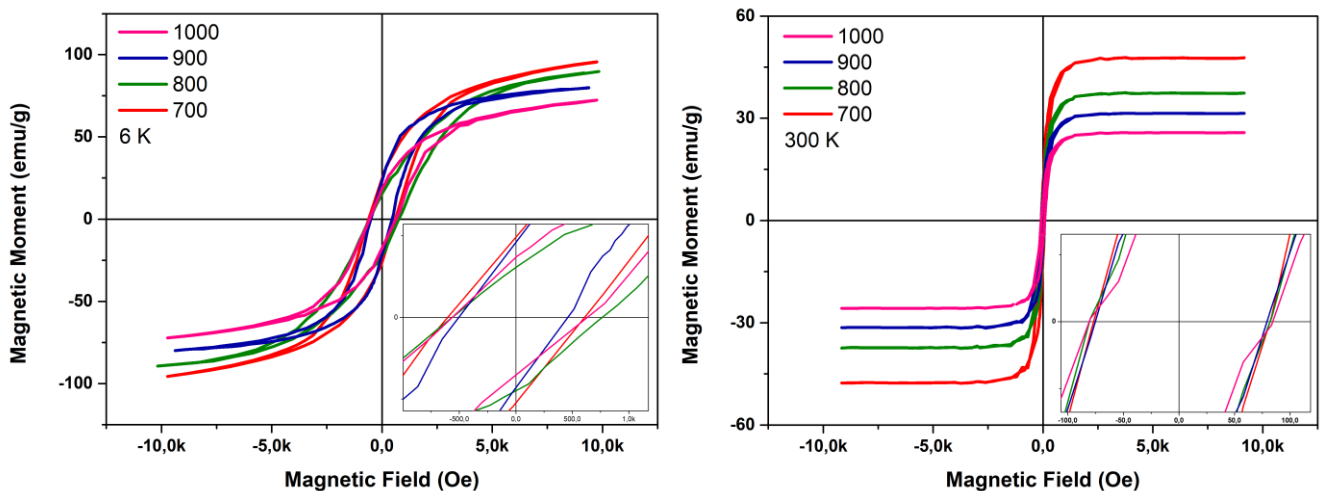
Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

### ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS AMOSTRAS

As medidas de magnetização estão ilustradas na Figura 3, na qual as amostras de ferrita de magnésio, submetidas a diferentes temperaturas, foram submetidas a um campo externo de 100 Oe a 4 K e 300 K respectivamente. A partir das curvas de histerese de ambas as temperaturas, evidencia-se que todas as amostras apresentam valores consideráveis de magnetização de saturação.

Além disso, observa-se que a magnetização de saturação aumenta quase que linearmente com o aumento na temperatura de calcinação das amostras, assim como com o crescimento do tamanho dos cristalitos.

Figura 3 – Curvas de histerese M-H das ferritas de magnésio em 4 K e 300 K respectivamente







Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Os valores da coercitividade ( $H_c$ ) demonstram um aumento proporcional à elevação da temperatura de calcinação, indicando a alta cristalinidade das amostras, corroborando com os resultados da análise por difração de raios X (DRX). Além disso, é importante mencionar que para essas amostras, também foi observado um comportamento ferromagnético predominante. Esse comportamento ferromagnético é consistente com a alta magnetização de saturação e a pequena coercitividade observada nas curvas de histerese magnética, reforçando a natureza ferromagnética das ferritas de magnésio. Essas características magnéticas são de grande relevância para diversas aplicações tecnológicas, especialmente na área de dispositivos magnéticos e tecnologia de armazenamento de dados [4].

### CONCLUSÕES

Em resumo, foram sintetizadas nanopartículas de magnésio utilizando método sol-gel em diferentes temperaturas. Constata-se que todas as amostras exibiram a fase do grupo espacial  $Fd3m$ , evidenciando uma estrutura cristalina coerente. Além disso, constatou-se que o aumento da temperatura de calcinação reduziu as fases secundárias e aumentou a cristalinidade das amostras. Para essas amostras, foi observada a natureza ferromagnética, caracterizada pela presença de alta magnetização de saturação e baixa coercitividade nas curvas de histerese magnética, o que destaca seu potencial impacto em aplicações futuras no campo do magnetismo e de materiais.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da universidade tecnológica federal do Paraná (UTFPR).

### Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

### REFERÊNCIAS

- [1] JUNG, K.-W., LEE, S., & LEE, Y. J. (2017). Synthesis of novel magnesium ferrite ( $MgFe_2O_4$ )/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions. **Bioresource Technology**, 245, 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.035>
- [2] CHAUDHARI, H. N., DHARUV, P. N., SINGH, C., MEENA, S. S., KAVITA, S., & JOTANIA, R. B. (2020). Effect of heating temperature on structural, magnetic, and dielectric properties of Magnesium ferrites prepared in the presence of Solanum Lycopersicum fruit extract. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 31(21), 18445–18463. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04389-1>
- [3] IVANETS, A., PROZOROVICH, V., ROSHCHINA, M., SYCHOVA, O., SRIVASTAVA, V., & SILLANPÄÄ, M. (2022). Methylene blue adsorption on magnesium ferrite: Optimization study, kinetics and reusability. **Materials Today. Communications**, 31(103594), 103594. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.10359>
- [4] FENG, Y., LI, S., ZHENG, Y., YI, Z., HE, Y., & XU, Y. (2017). Preparation and characterization of  $MgFe_2O_4$  nanocrystallites via PVA sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, 699, 521–525. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.432>