

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICAS DE NANO-PÓS DE HEXAFERRITA DE BÁRIO PRODUZIDOS PELO MÉTODO DOS PERCUSORES POLIMÉRICOS

S. B. Galvão*, F. Jr. J. Timoteo, G. N. Melo, Melo, J. J. S., S.N. de Medeiros, C. A. Paskocimas
Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN. - sheilabernhard@ufrnet.br

RESUMO

Nas últimas décadas, vários tipos de cerâmicas magnéticas têm sido desenvolvidos para aplicação como magnetos permanentes. As hexaferritas de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) que possuem a estrutura da magnetoplumbita, são amplamente utilizadas como ímãs permanentes devido sua alta coercividade, estabilidade química e baixo custo. Além das excelentes propriedades magnéticas, possuem um largo campo de aplicação que vai desde dispositivos eletrônicos, tais como, equipamentos médicos, satélites, sistemas do armazenamento de dados, sistemas de comunicação sem fio, entre outros. Existem vários métodos de preparação de partículas ultrafinas de $BaFe_{12}O_{19}$. Neste trabalho foi estudada a síntese das nanopartículas pelo método Pechini com subseqüentes condições de tratamento térmico, utilizando-se como matéria-prima o carbonato de bário e o nitrato de ferro. Após a síntese, as amostras foram caracterizadas por DRX com aplicação do refinamento de Rietveld, MEV e caracterização magnética. Os resultados mostram a obtenção de um pó monofásico com tamanhos de partículas em torno de 100nm.

Palavras-chave: Domínios magnéticos; Hexaferrita; método Pechini; nanopartículas; precursores poliméricos.

INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia de materiais têm contribuído extraordinariamente para o conhecimento das propriedades fundamentais da matéria e uso desta em dispositivos tecnológicos. Os materiais magnéticos desempenham papel muito importante em diversas aplicações tecnológicas (1, 2). As hexaferritas de bário têm sido amplamente usadas como magnetos permanentes, devido a suas excelentes propriedades magnéticas (3, 4), tais como, alta temperatura de Curie, anisotropia magnética e alta coercividade (5, 6, 7). Sua estrutura baseia-se em um empacotamento compacto de íons de oxigênio e bário com cátions férricos nas cinco possíveis posições intersticiais. As hexaferritas de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) são utilizadas em materiais que encontram aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como, equipamentos médicos, satélites, sistemas do armazenamento de dados, sistemas de comunicação sem fio entre outros (8, 9, 10). As propriedades gerais deste sistema apresentam-se fortemente relacionadas à microestrutura e morfologia, sendo que, a diminuição no tamanho de partículas resulta em vantagens na maioria das

aplicações, principalmente as voltadas à miniaturização de dispositivos em tecnologias modernas. Estes materiais cerâmicos magnéticos, com estrutura do tipo magnetoplumbita $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$ (11). Pela análise da curva de histerese pode-se classificar o material quanto à sua dureza magnética, isto é, se o material é magnético duro ou mole, dependendo do valor do campo coercivo a ele associado. Tradicionalmente materiais que apresentam campos coercivos H_C inferiores a algumas unidades de campo magnético aplicado (maior ou igual a 12,5 Oe) são considerados magnéticos moles e desta forma, materiais que apresentam campos coercivos H_C superior a algumas unidades de campo magnético aplicado (maior ou igual a 12,5 Oe) são considerados magnéticos duros (12). A diferença básica, entre os dois tipos de materiais, é melhor descrita pelas suas curvas de magnetização como mostra a Figura 1 (13). As propriedades magnéticas foram estudadas usando um magnetômetro para obtenção das curvas de histerese. O entendimento dos estados magnéticos de nano elementos ao longo da histerese é imprescindível, apesar dos vários estados magnéticos que podem assumir ao longo de sua curva (14).

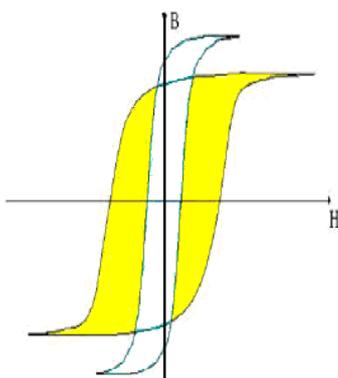


Figura 1. Curvas de magnetização inicial e ciclos de para a) materiais moles e b) materiais magnéticos duros.

Neste trabalho foi estudado a síntese de nanopartículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ pelo método Pechini⁴, também conhecido como método dos complexos poliméricos. Este processo tem se mostrado promissor para a síntese de materiais homogêneos em escala atômica, possibilitando a obtenção de pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria controlada, o que, através do método convencional, é bastante difícil, com isso, uma série de novas possibilidades de aplicações tecnológicas podem ser viabilizadas. O método é baseado na obtenção de poliésteres a partir de citratos (15). Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização, obtendo-se uma resina polimérica. Em seguida a resina

contendo cátions ligados à estrutura polimérica é tratada termicamente para eliminação do carbono e obtenção dos óxidos dos cátions.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água destilada na preparação dos Pós de hexaferrita de bário. Os precursores utilizados foram o nitrato de ferro, carbonato de bário, ácido cítrico anidro e etileno glicol. Inicialmente o processo de síntese dos precursores poliméricos foi realizado de acordo com a relação ácido cítrico/cátions metálicos na proporção de 3,5/1 mols, segundo a sua estequiometria, em um béquer sob agitação constante, com adição de água destilada, para garantir a homogeneização de todos os componentes. No final da reação, um gel de cor amarelo transparente foi formado. O gel foi então calcinado a uma temperatura de 350°C, por 2 horas, para que o óxido desejado fosse obtido. O método de síntese é representado na Fig 2.

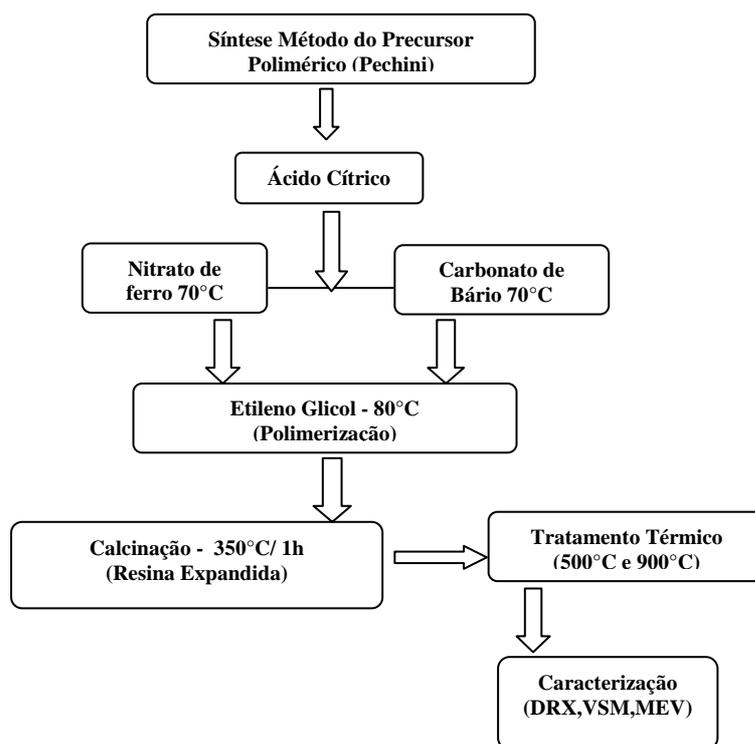


Figura 2. Fluxograma para a preparação da hexaferrita de bário.

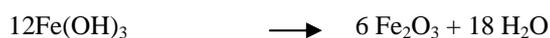
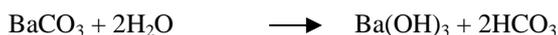
A procedência e o grau de pureza dos reagentes são apresentados na Tab 1. Foi adotada a relação de três mols de ácido cítrico para um mol de metal.

Tabela 1. Reagentes de partida utilizados na síntese do citrato metálico

Reagentes de partida	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Carbonato de Bário	(BaCO ₃)	Vetec	99.95
Etilenoglicol	(C ₂ H ₆ O ₂)	Vetec	99.5
Ácido Cítrico	(C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O)	Vetec	99.9
Nitrato de Ferro	(Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O)	Vetec	98.0

Durante o processo da reação para obtenção das nanopartículas de hexaferrita de bário ocorrem duas ou três etapas para a formação da fase desejada, sendo a etapa principal a formação da fase intermediária, este processo depende tanto do tamanho de partículas das matérias primas como da natureza dos óxidos de partida. A segunda etapa da síntese é a formação da fase desejada BaFe₁₂O₁₉.

Hidrólise e Desidratação



Reação principal:



Reação química completa:



RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras do pó precursor, foram caracterizadas utilizando a técnica de Difração de raios X, em um equipamento Shimadzu/XRD-6000, radiação CuK α , com 40 kV e 40 mA no laboratório institucional da UFRN e os comportamentos de magnetização das amostras obtidas, foram estudadas por meio das curvas de histerese magnética geradas a partir do Magnetômetro de Amostra Vibrante do laboratório de Materiais Magnéticos da UFRN, que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado H . A partir das curvas formadas, foram determinar os valores de campo coercivo (H_c) e a magnetização de saturação (MS). As fases presentes, cálculo do tamanho médio de cristalitos (D_{DRX}) e parâmetros de rede foram determinados por refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios-X. A preparação de amostras em forma de pó para a caracterização por difração de raios X não exige nenhum procedimento muito especial, mas sim de alguns cuidados. Os resultados das análises

por difração de raios X das matérias-primas utilizadas são apresentados nas Fig 3a e 3b. Os resultados destas análises mostram que os pós de hexaferrita de bário possuem apenas uma fase distinta nas amostras de 800°C e 900°C por 16h e percebe-se um aumento na cristalinidade com o aumento da temperatura nas amostras estudadas. As diferenças das alturas dos picos podem estar relacionadas à maior cristalinidade das fases formadas.

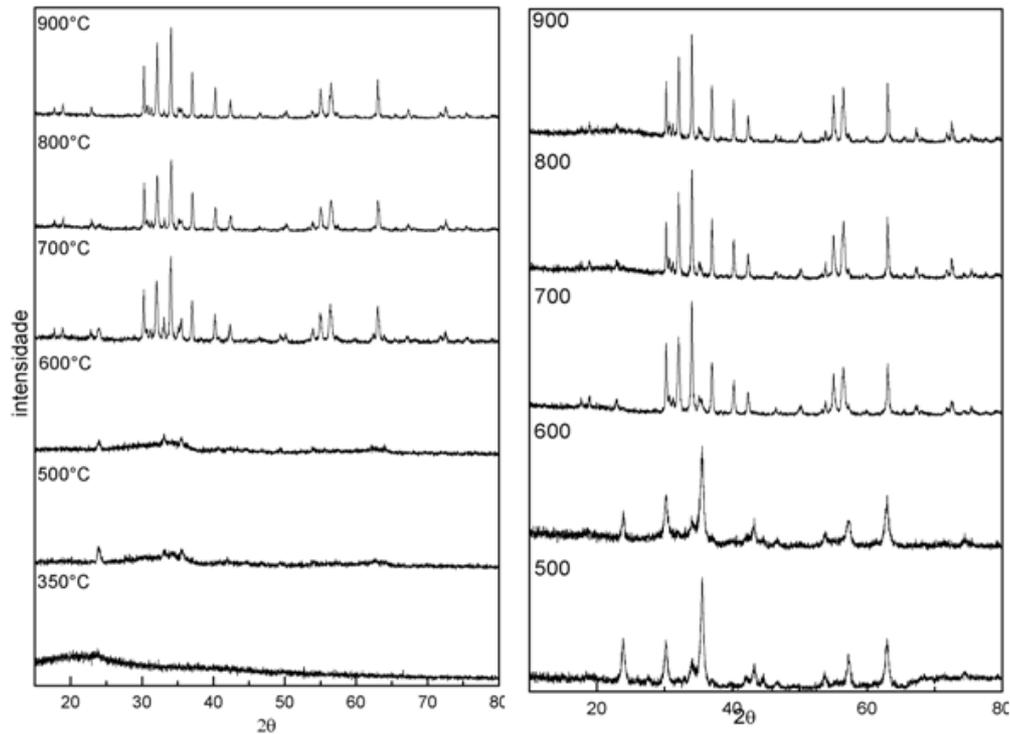


Figura 3. Análise de DRX dos pós das amostras, (a) Hex2h e (b) Hex16h calcinados a diferentes temperaturas.

A Fig 4 mostra os padrões de DRX, obtidos pelo refinamento de Rietveld para todas as amostras nas temperaturas de 900°C.

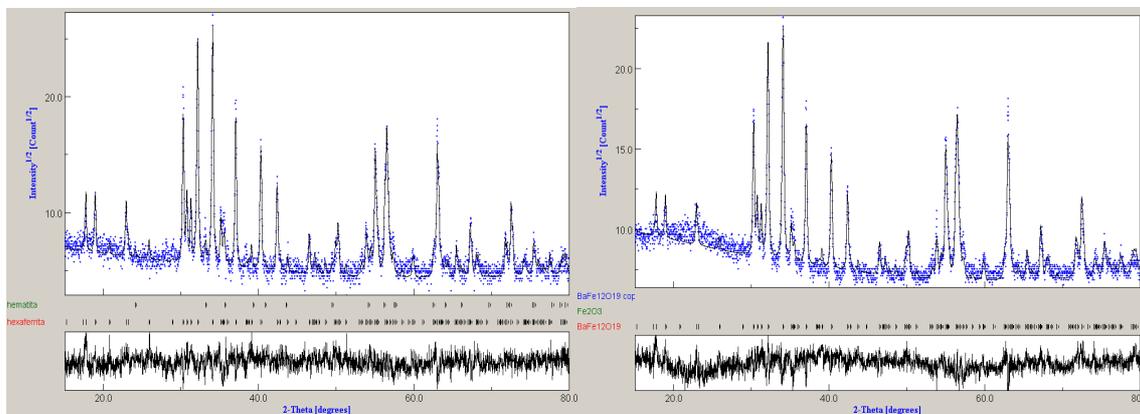


Figura 4. Refinamento de Rietveld, (a) Hex2h e (b) Hex16h por 900°C

Após o tratamento térmico, as micrografias (fig 5a, fig 5b) das amostras calcinadas a 900°C por 2h e 16h, mostram que o material apresenta aglomerados grandes, em torno de 5 µm e aglomerados pequenos de formato de placas longitudinais com tamanho em média de 1 µm depositado na superfície dos aglomerados maiores.

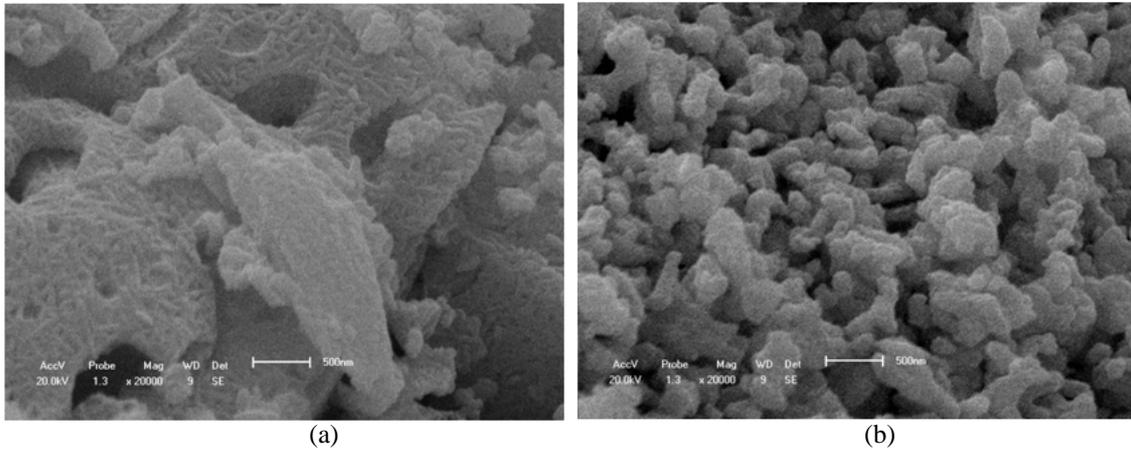


Figura 5. Micrografia do pó de BaFe₁₂O₁₉ a 800°C por (a) 2h e (b) 16h, ampliada 20000x

As análises da micrografia (Fig 6a e 6b) indicaram uma homogeneidade mais elevada na morfologia das partículas, cuja formação é favorecida pelo fenômeno de coalescência de difusão térmica. Este fenômeno é ocasionado pela elevada área superficial das partículas, juntamente com a temperatura de tratamento térmico, que apesar de ser relativamente baixa em relação aos trabalhos apresentados na literatura, foi suficiente para favorecer este fenômeno. Estes dados são bastante coerentes, pois estes grãos de tamanhos nanométricos são responsáveis pela alta coercividade das Hexaferritas de Bário.

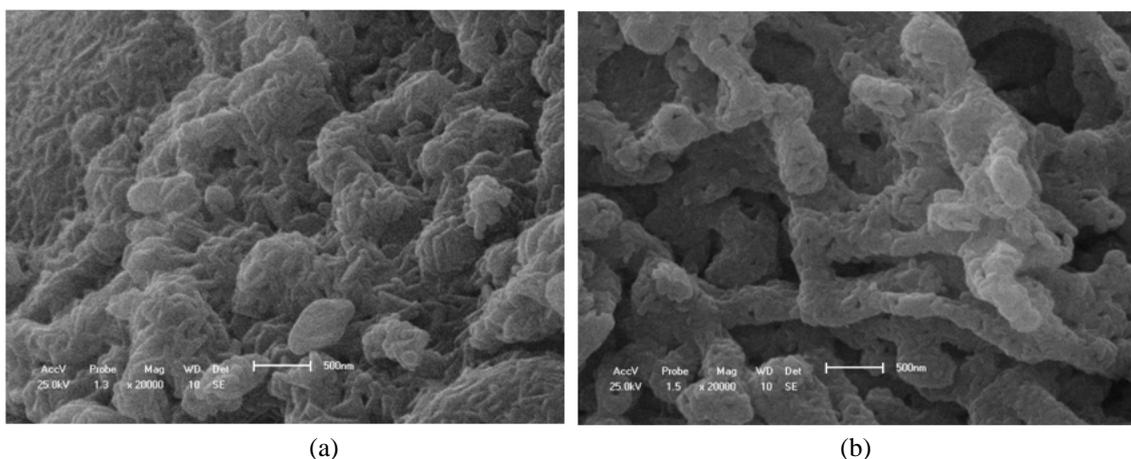


Figura 6. Micrografia do pó de BaFe₁₂O₁₉ a 900°C por (a) 2h e (b) 16h, ampliada 2000x

Conforme as fig 7 e 8, as curvas de histerese obtidas acima da temperatura de 700°C por 2h e 16h, são típicas de materiais magnéticos duros, por outro lado as curvas obtidas nas

temperaturas de 350°C e 600°C por 2h, são típicas de materiais superparamagnéticos. Na fig 4 as curvas de histereses em temperaturas acima de 700°C demonstram um comportamento tipo vórtices, este comportamento muito provavelmente esta relacionado a platôs com pequenas inclinações centrais. Foi observado, através das histereses, que a temperatura tem um impacto significativo sobre a coercividade. Contudo, a magnetização de saturação e a remanência permanecem praticamente as mesmas.

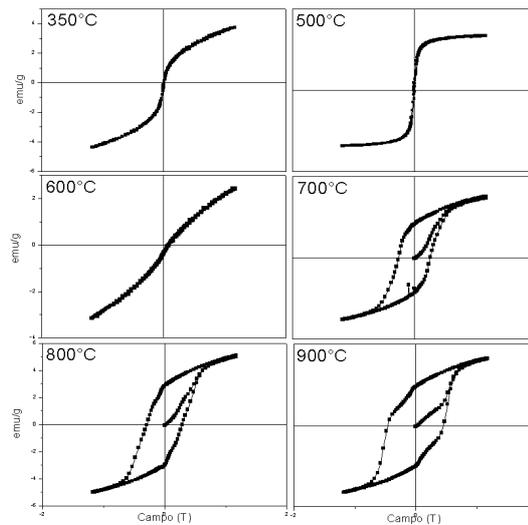


Fig 7. Curvas de Histereses das partículas magnéticas de Hexaferrita de Bário com patamar de 2 horas

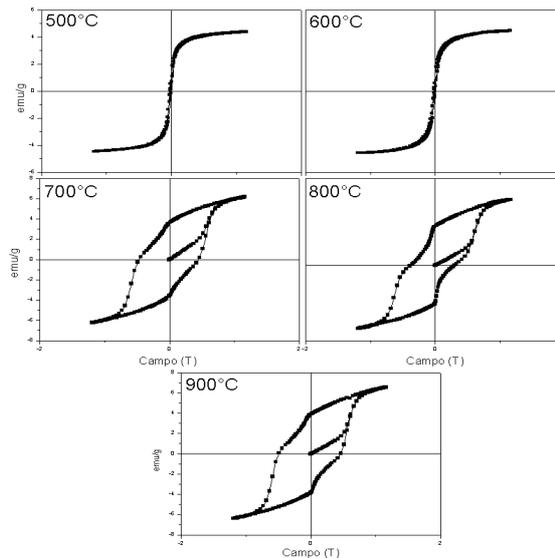


Fig 8. Curvas de Histereses das partículas magnéticas de Hexaferrita de Bário com patamar de 16 horas.

Os valores para a magnetização de saturação, remanência e coercividade para as amostras tratadas termicamente, são mostrados na tabela 2.

tabela 2. Propriedades magnéticas das partículas de Hexaferrita de Bário

Propriedades Magnéticas			
Patamar de Tempo			
T (°C)		2h	16h
500	Hc (Oe)	0,1	0,1
	Ms (meu/g)	36	58
	Mr (meu/g)	3,6	15
600	Hc (Oe)	8	0,7
	Ms (meu/g)	31	31
	Mr (meu/g)	4,1	7,1
700	Hc (Oe)	25	44
	Ms (meu/g)	40	62
	Mr (meu/g)	22	36
800	Hc (Oe)	28	30
	Ms (meu/g)	51	59
	Mr (meu/g)	29	37
900	Hc (Oe)	44	46
	Ms (meu/g)	41	65
	Mr (meu/g)	24	39

COMCLUSÕES

Um método de síntese que utiliza baixas temperaturas (método dos precursores poliméricos) foi aplicado com sucesso para a síntese da hexaferrita de bário. Foram produzidas partículas ultrafinas, uniformes, em fase única, e distribuídas de forma restrita, devido as suas propriedades. A caracterização dos compostos obtidos no tratamento térmico mostrou que o processo de formação do citrato metálico através do uso de um agente quelante (ácido cítrico), e sua posterior polimerização, permitem a distribuição com homogeneidade dos átomos metálicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pela agência de fomento CAPES e ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da UFRN.

REFERÊNCIAS

1. Z.A, Munir; J.B. Holt; J. Mater.Sci. 1987; 22(2):710-714.
2. R.Valenzuela; **Magnetic Ceramics**, Chemistry of Solid State Materials e serie. Cambridge, 1994, p. 33.
3. L.T.C.Bohórquez, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
4. Kakihana, M.J. **Sol-Gel Sci. Tech.** 1996, 6(7), 55.

5. M. Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Techn. 6 (1996) 7.
6. J. Huang, H. Zhuang, W. Li, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 149-159.
7. L. L. Hench, J. K. West, **Principles of Electronic Ceramics**, John Wiley & Sons, New York (1990) 305-309.
8. E. P. Wohlfarth, Magn. Magn. Mater. North-Holland (1987) 3.
9. L. Folks, R. C. Woodward, J. Magn. Magn. Mater. 190 (1998) 28-41.
10. Sandoval, D. M., Gaona, S. J., Caneiro, A., **Síntesis y caracterización de Hexaferrita de Bário por El método de combustión**, revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2008; 28 (1): 29-37
11. Chikazumi, S., **Physics of Magnetism**, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1964.
12. Aharoni, A., **Introduction to the theory of Ferromagnetism**, Oxford University Press, Inc, New York, 2000.
13. Myers, H. P., **Introductory Solid State Physics**, Taylor & Francis, 1997.
14. Rebouças, G. O. G., **Nucleação de Vórtices e paredes de Domínio em Nanoestruturas Magnéticas**, Tese, UFRN, 2010.
15. M. P. Pechini, US Patent 3.330.697 (1967).

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION MAGNETIC OF
NANOPARTICLES OF BARIUM HEXAFERRITE PRODUCED BY THE
METHOD OF POLYMERIC PRECURSORS**

Abstract

In recent decades, various types of magnetic ceramics have been developed for application as permanent magnets. The barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) having the structure of magnetoplumbite, are widely used as permanent magnets because of their high coercivity, chemical stability and low cost. Besides the excellent magnetic properties, have a wide field of application ranging from electronic devices such as medical equipment, satellite systems, data storage, wireless communication systems, among others. Several methods for preparing ultrafine particles of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. We studied the synthesis of nanoparticles by the Pechini method with subsequent heat treatment conditions, using as raw material barium carbonate and nitrate of iron. After synthesis, the samples were characterized by XRD with application of the Rietveld refinement, SEM and magnetic characterization. The results show that obtaining a single-phase powder with particle size around 100nm.

Keywords: Magnetic domains, hexaferrite, Pechini method, nanoparticles, polymeric precursors.