

PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DETALHADA DA SÍNTESE DE HEXAFERRITA DE BÁRIO TIPO M POR INTER-DISPERSÃO ULTRASSÔNICA DE PRECIPITADOS QUÍMICOS

E. S. G. Junior¹, G. G. G. Junior¹ e T. Ogasawara¹.

¹Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais, COPPE/UFRJ, Bl.F sala F210

Cidade Universitária, CEP 21941-972, Rio de Janeiro – RJ

edil@metalmat.ufrj.br

RESUMO

Devido à dificuldade de se co-precipitar os íons de bário e férrico, quando não se emprega carbonato de bário na síntese da hexaferrita de bário tipo M, foi realizado a síntese por precipitação química dos materiais precursores $Fe(OH)_3$ e $Ba(OH)_2$ separadamente por inter-dispersão ultrassônica. A fim de orientar os trabalhos experimentais foi realizada uma análise termodinâmica prévia do sistema $Ba-Fe-H_2O$ a 25°C. O estudo mostra que a hexaferrita de bário é obtida após calcinação a 1000°C; o crescimento das partículas do produto final da síntese em função da temperatura de calcinação é visível; através da medida magnética pode-se observar que o produto de síntese alcançou cristalização plena. O método de síntese desenvolvido na pesquisa é uma opção para alcançar os resultados que deveriam ser obtidos caso a co-precipitação de hidróxido férrico e bário fosse termodinamicamente possível, onde se consegue obter completa cristalização da hexaferrita de bário numa calcinação a 1000°C.

Palavras-chave: hexaferrita de bário, síntese, precipitação química, dispersão coloidal por ultra-som.

1. INTRODUÇÃO

Hexaferritas de bário tipo M é conhecida como um imã permanente com grande importância técnica que atraiu uma extensa atenção nas últimas décadas, devido a sua importância comercial e possibilidade de aplicação em diversas áreas, sendo utilizado como ferrita dura para ímãs cerâmicos [1, 3, 4, 6, 7, 8, 9]. A Hexaferrita de Bário tipo M é um material magnético com grande interesse científico e tecnológico, devido a sua relativamente elevada temperatura Curie, força coerciva, bem como sua excelente estabilidade química e resistência a corrosão [2, 5, 10].

Além do método da mistura de pós (ou método convencional cerâmico), vários métodos alternativos de síntese e produção de pós de hexaferrita de bário

têm sido desenvolvidos (tais como, sol-gel, Pechini, combustão de soluções, SHS, aerosol, pirólise a plasma, emulsões, síntese hidrotérmica, moagem de alta energia, etc.) visando: (a) elevada homogeneidade das partículas; (b) reduzir a temperatura e alcançar menores granulometrias de pó da hexaferrita com menor custo de moagem e menor contaminação; (c) obter melhor estequiometria e pureza, com pós nanométricos; (d) evitar o uso e a formação de carbonato de bário, que exige uma maior temperatura de calcinação.

O presente trabalho consiste no estudo da síntese do pó da hexaferrita de Bário tipo M por precipitação química *dos materiais precursores $Fe(OH)_3$ e $Ba(OH)_2$ separadamente por inter-dispersão ultrassônica*, seguida de secagem e calcinação. *A fim de orientar os trabalhos experimentais foi realizada uma análise termodinâmica prévia do sistema $Ba-Fe-H_2O$ a $25^\circ C$.*

2. DESENVOLVIMENTO TERMODINAMICO

2.1 Dados Termodinâmicos

Os dados termodinâmicos usados no presente estudo foram extraídos da Base de Dados Principal do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1 (em sua forma licenciada ao PEMM/COPPE/UFRJ),

2.2 Cálculo e Construção dos diagramas

Diagramas Eh-pH do sistema $Fe-Ba-H_2O$ a $25^\circ C$ (para várias atividades de ferro e bário em solução aquosa, na condição de $a_{Ba} = 0,083333 a_{Fe}$) foram calculados usando a seção potential-pH do programa aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1 (em sua forma licenciada ao PEMM/COPPE/UFRJ).

3. APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DIAGRAMAS

A Figura 1 apresenta o diagrama Eh-pH do sistema $Fe-Ba-H_2O$ a $25^\circ C$ para atividades 1M de Fe e 0,08333M de Ba em solução aquosa. Pode-se observar que as espécies sólidas predominantes dentro dos limites de estabilidade padrão da água líquida são Fe_2O_3 em condições de potenciais de oxigênio neutras e oxidantes, enquanto Fe_3O_4 tem seu domínio na região de potencial de oxigênio redutor, em ambos os casos, as predominâncias das espécies sólidas de ferro acontecendo

preferencialmente em pH neutro. Nas regiões ácidas predominam as espécies dissolvidas do ferro e do bário (Fe^{2+} , Fe^{3+} e Ba^{2+}), enquanto em condições alcalinas predominam as espécies dissolvidas FeO_2^{2-} e $\text{Ba(OH)}_2(\text{aq})$.

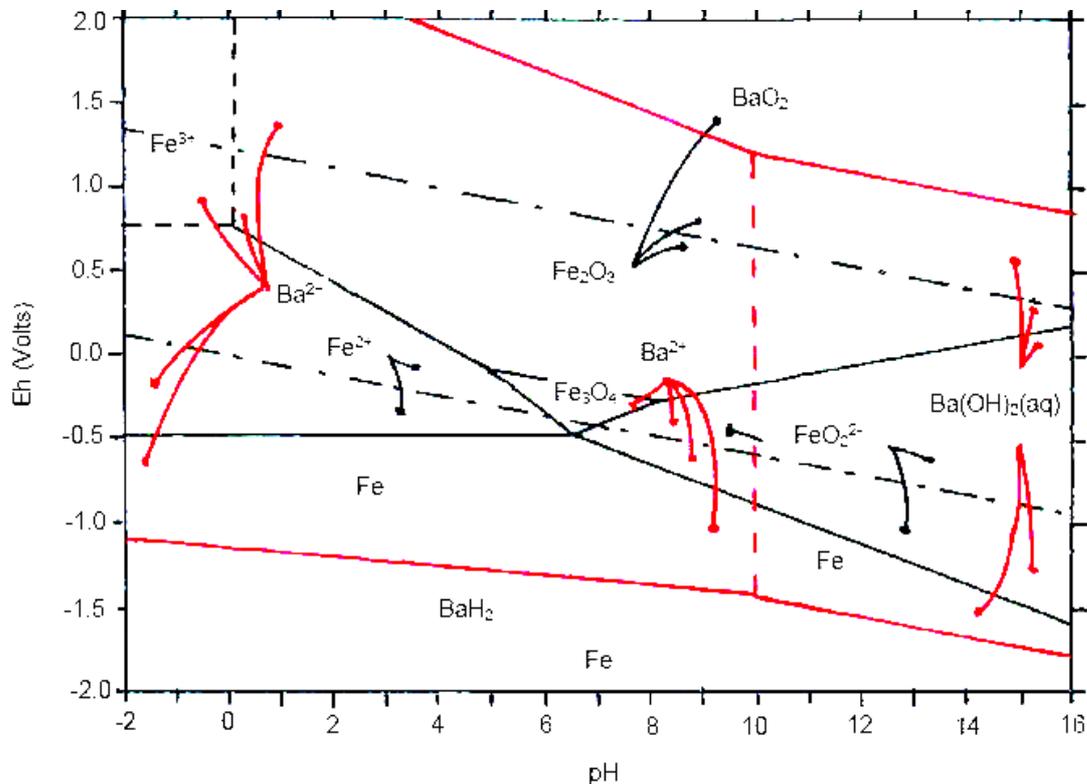


Figura 1 – Diagrama Eh-pH do sistema Fe-Ba-H₂O a 25°C para $a_{\text{Fe}} = 1\text{M}$ e $a_{\text{Ba}} = 0,08333\text{M}$.

A Figura 3 apresenta o diagrama de estado transitório Eh-pH do sistema Fe-Ba-H₂O a 25°C para $a_{\text{Fe}} = 1\text{M}$ e $a_{\text{Ba}} = 0,08333\text{M}$ [espécies desconsideradas: $\text{Fe}_{0,945}\text{O}$, $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$, FeO , $\text{FeO}_{1,056}$, $\text{Fe}_{1,5}\text{O}(\text{w})$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO} \cdot \text{OH}$, BaFe_2O_4 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$]. Pode-se observar que Fe(OH)_3 agora aparece no mesmo lugar onde antes existia Fe_2O_3 . Assim, basta preparar uma solução aquosa férrica com $a_{\text{Fe}} > 1\text{M}$ e a seguir titular esta solução com $\text{NH}_4(\text{OH})$ até que o pH final alcance um valor superior a 10.

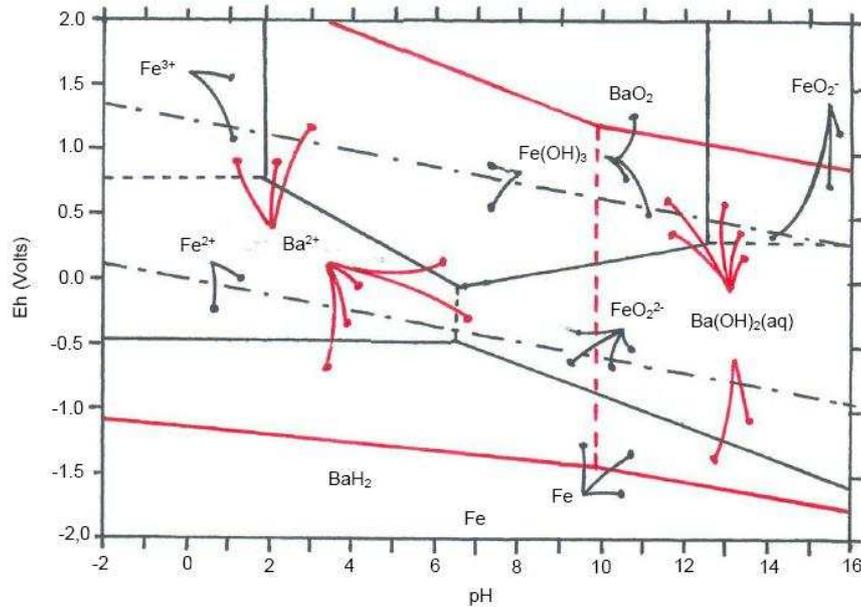


Figura 2 – Diagrama Eh-pH de estado transitório do sistema Fe-Ba-H₂O a 25°C para $a_{\text{Fe}} = 1\text{M}$ e $a_{\text{Ba}} = 0,08333\text{M}$.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Seguindo a tendência de produção de materiais cerâmicos de melhor qualidade e com melhores propriedades finais, a produção da Hexaferrita de Bário tipo M realizada neste trabalho, segue o método químico de síntese, especificamente o de precipitação química. Precursores usados são Nitrato férrico nonohidratado (Vetec), Hidróxido de Bário octahidratado (Vetec) e Hidróxido de Amônio (Vetec) que foi adicionado em quantidade suficiente na solução de Nitrato férrico para provocar a precipitação e em conseqüência atingir o pH=10 esperado de acordo com o desenvolvimento termodinâmico. Após filtração e lavagem (com hidróxido de amônio concentrado), o precipitado de hidróxido férrico foi inter-dispersado numa dispersão concentrada de hidróxido de bário (cujo pH será maior do que 10). Uma íntima inter-dispersão de hidróxidos foi promovida pelo emprego de um misturador ultrassônico. A secagem da lama de hidróxidos interdispersos, de Fe(OH)₃ e Ba(OH)₂ foi realizada numa estufa a 100°C, posteriormente os subseqüentes hidróxidos secos sofreram um tratamento térmico e foram calcinados durante 4 horas em um severo processo de diferentes temperaturas (200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C) e conseqüentemente cristalizados dando a hexaferrita de bário, BaFe₁₂O₁₉.

A identificação das fases cristalinas presentes nos pós calcinados do material formado, se deu através do difratômetro de raios-X (DRX) Shimadzu 6000, com fonte

de raios-X de cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e $2\theta = 3^\circ - 80^\circ$) e monocromador de grafite, o qual foi responsável pelo bloqueio de raios X provenientes da fluorescência dos íons ferro no detector. O tamanho de cristalito foi determinado utilizando a conhecida equação de Scherrer (A), a partir do alargamento da linha de difração dos cinco picos mais intensos e característico do material desejado (hexaferrita de bário tipo M). A fórmula, excluindo os efeitos do alargamento da máquina, é dada abaixo:

$$t = 0.9 \lambda / B \cos \theta \quad (A)$$

onde t é o tamanho médio das partículas cristalinas, 0.9 é a constante Scherrer, λ o comprimento de onda da radiação, B a largura do pico a meia-altura, e θ corresponde a posição pico [3, 18].

Microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde utilizou-se um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-6460LV, operando sob tensões aceleradoras dos elétrons de 20kV, com poder de ampliações de imagens de 1000 a 30000 vezes, que foi usado para permitir uma boa amostragem acerca da morfologia, tamanho e arranjo das partículas da substância em estudo. O pó calcinado sofreu esse tipo de caracterização para se conseguir relacionar seus parâmetros microscópicos com as propriedades magnéticas observadas.

Propriedades magnéticas foram medidas através do Magnetometro de Extração, que foi usado para determinar as propriedades magnéticas dos materiais através de alíquotas de 50mg dos pós calcinados de hexaferrita de bário, para o método de precipitação química.

5. RESULTADO E DISCUSSÃO FINAL

Fig. 3 ilustra os padrões de DRX do material sintetizado por precipitação química, calcinado em diferentes temperaturas.

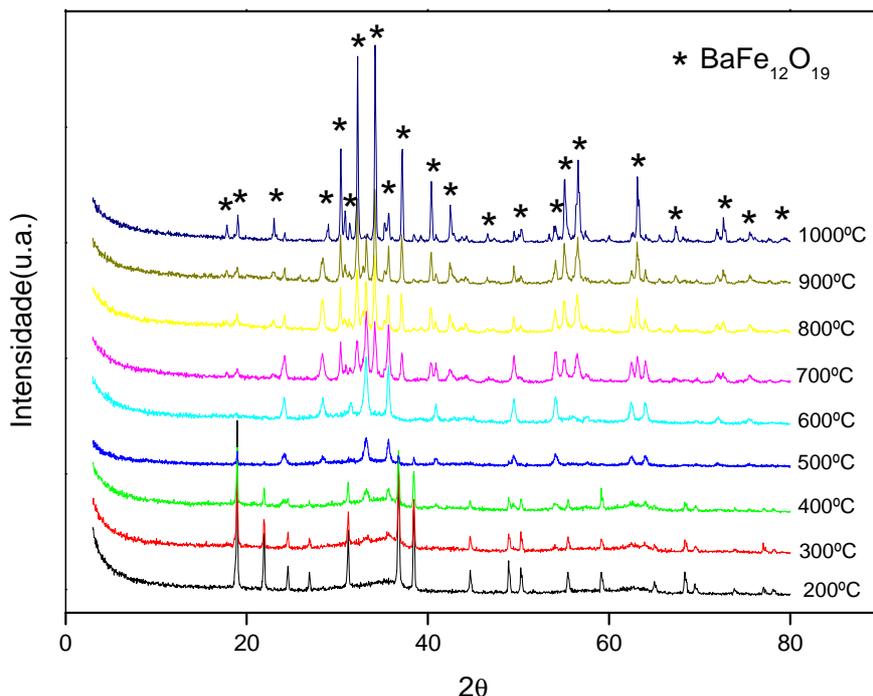


Figura 3 – Padrões de difração de raios X para o pó BaFe₁₂O₁₉ como uma função das temperaturas de calcinação.

Observa-se ao longo do processo de calcinação a presença de óxidos e de ortoferritas e a obtenção da fase da hexaferrita de bário tipo M só a 1000°C, durante um processo de calcinação de 4 horas do processo da mistura coloidal por inter-dispersão ultrassônica dos hidróxidos férrico e de bário. Isto já era esperado, pois, de fato, a obtenção da hexaferrita de bário tipo M só ocorre em elevadas temperaturas, porém em temperaturas bem menores do que aquela requerida pelo método da mistura de pós. Isto mostra que o método aqui explorado é uma opção muito promissora de obter os resultados que deveriam ser obtidos se a co-precipitação estequiométrica de hidróxidos férrico e de bário fosse termodinamicamente possível.

Vários autores experimentaram a síntese de hexaferrita de bário pelo método da co-precipitação [3, 11, 12, 13, 14], mas relataram produtos contendo outras fases além da hexaferrita de bário tipo M, bem como a necessidade do uso de uma razão Fe/Ba = 8 (bem diferente da estequiométrica 12) e necessidade de recorrer a titulantes de carbonatos ou de NaOH, que impurificam o produto final. Assim, a presente alternativa corresponde um avanço em termos de obtenção de hexaferrita de bário tipo M pura numa temperatura inferior àquela requerida pelo método da mistura de pós.

A figura 4 mostra micrografias eletrônicas de varreduras representativas do pó da hexaferrita de bário tipo M calcinado a 1000°C produzido pelo método de precipitação química, onde já podemos observar a forma hexagonal de algumas partículas. Estas figuras mostram que o pó apresenta uniformidade de tamanhos das partículas primárias, onde o tamanho destas partículas formadas nesta temperatura de calcinação foi calculado utilizando a Equação de Scherrer através dos difratogramas de raios-X, onde se determinou que o tamanho médio destas partículas é de 255nm. Já os tamanhos de partículas obtidos na síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica ficam próximo da referida faixa nanométrica; nanopós de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ de 113 nm foram obtidos por co-precipitação química/calcinação realizada por Radwan, Rashad & Hessien [3].

Observa-se que as partículas encontram-se aglomeradas na forma de emaranhados. Este tamanho de partícula fica mais visível com os aumentos de 10000 e 30000 vezes.

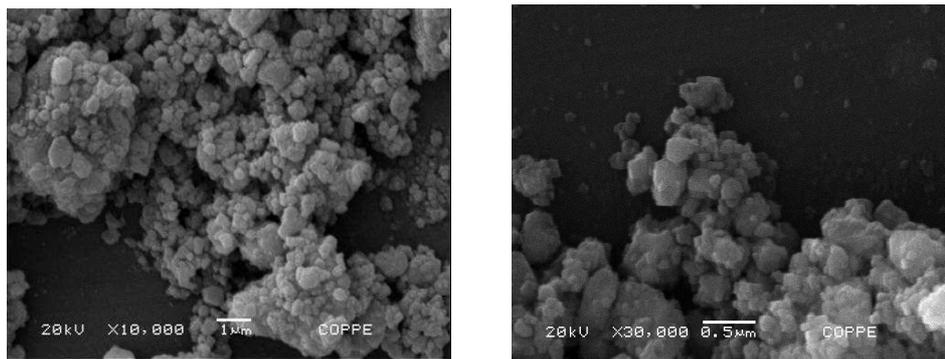


Figura 4 - Morfologia do pó da hexaferrita de bário tipo M, produzido por calcinação a 1000°C por 4 horas, a partir de precipitação química.

A medida magnética do pó de hexaferrita de bário tipo M na qual foi obtida numa calcinação a 1000°C realizada pelo método de precipitação química é possível ser observada através da curva de histerese do pó de hexaferrita, na Figura 5.

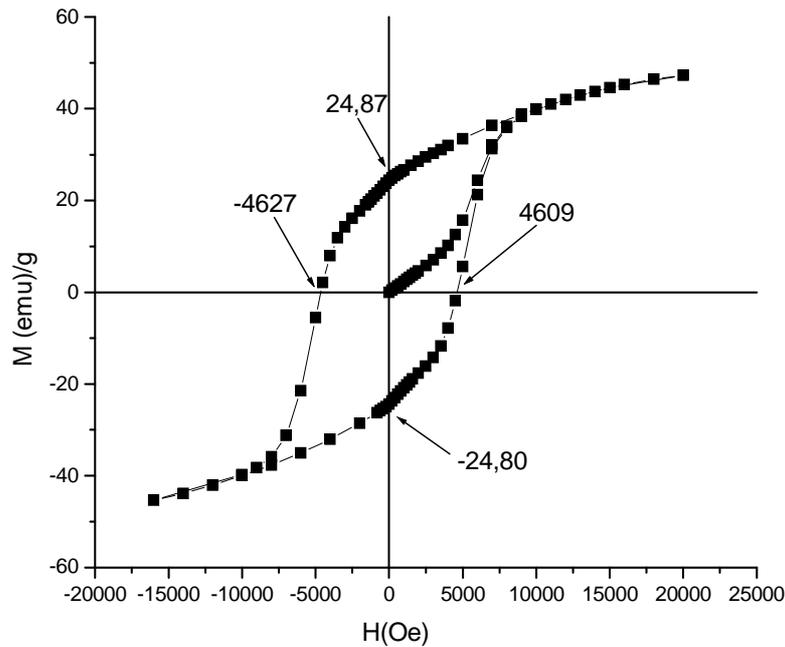


Figura 5 - Ciclo de histerese magnética da hexaferrita de bário tipo M obtida a 1000°C pelo método de precipitação química.

Esta figura não deixa dúvida de que o produto da síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica alcançou cristalização plena com uma coercividade alta de 4618 Oe, mesmo não tendo alcançado o ponto de sua saturação.

As coercividades de $BaFe_{12}O_{19}$ relatadas em hexaferrita nanoparticuladas são: 3115 a 4579 Oe [15], 3580 Oe [16], 5300 Oe [17], 642 a 4580 Oe [3], 5300 Oe [4]. Estes valores mostram a coercividade da hexaferrita de bário tipo M desenvolvida no presente estudo se enquadra bem dentro da faixa internacionalmente conhecida para esta classe de material magnético.

5. CONCLUSÕES

(a) O método de síntese desenvolvido na presente pesquisa é uma opção muito promissora de obter os resultados que deveriam ser obtidos se a co-precipitação estequiométrica de hidróxidos férrico e de bário fosse termodinamicamente possível, uma vez que consegue obter cristalização de hexaferrita de bário tipo M pura numa calcinação a 1000°C durante 4 horas da mistura coloidal por inter-dispersão ultrassônica dos hidróxidos férrico e de bário.

(b) Os tamanhos de grão obtidos na síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica (255nm) estão próximo da faixa nanométrica dos mais finos pós nanocristalinos de hexaferrita de bário tipo M conhecidos na literatura recente.

(c) A avaliação ilustrativa feita em magnetômetro de extração, para o produto novo, Figura 7, não deixam dúvida de que o produto da síntese por precipitação química/interdispersão ultrassônica alcançou cristalização plena com uma coercividade muito alta de 4618Oe conforme esperado, mesmo não tendo alcançado o ponto de sua saturação, e se enquadra bem dentro da faixa internacionalmente conhecida para esta classe de material magnético.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ pelo suporte financeiro, em termos de Bolsas de Estudos, Auxílio à Pesquisa e Outras Formas de apoio tais como Taxas de Bancada e assemelhados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YASUDA, M. T., HASEGAWA, H. L., PAULIN, P. I. F., *et al.* "Effect of Stoichiometric Variation on the BaM Ferrite Production by SHS and Traditional Ceramic Processes", **Cerâmica** v. 53, pp. 404-410, 2007.
- [2] TOPAL, U., OZKAN, H., SOZEN, H., "Synthesis and Characterization of nanocrystalline BaFe₁₂O₁₉ obtained at 850°C by using ammonium nitrate melt", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 284, pp. 416-422, 2004.
- [3] RADWAN, M., RASHAD, M. M., HESSIEM, M. M., "Synthesis and Characterization of Barium Hexaferrite Nanoparticles", **Journal of Materials Processing Technology** v. 181, pp. 106-109, 2007.
- [4] CASTRO, S., GAYOSO, M., RIVAS, J., "Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method", **Journal of the Magnetism and Magnetic Materials**, v. 152, pp. 61-69, 1996.
- [5] MOGHADDAM, K. S., ATAIE, A., "Role of Intermediate Milling in the Processing of Nano-Size Particles of Barium Hexaferrite via Co-Precipitation Method", **Journal of Alloys and Compounds**; v. 426, pp. 415-419, 2006.

- [6] FANG, H. C., ONG, C. K., ZHANG, X. Y., *et al.* "Low Temperature Characterization of Nano Sized $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Zn}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ Particles", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 191, pp. 277-281, 1999.
- [7] RASHAD, M. M., RADWAN, M., HESSIEM, M. M., "Effect of Fe/Ba Mole Ratios and Surface-Active Agents on the Formation and Magnetic Properties of Co-Precipitated Barium Hexaferrite", **Journal of Alloys and Compounds** v. 453, pp. 304-308, 2008.
- [8] LOVEJOY, D., **Magnetic Particle Inspection: A Practical Guide**. 1. ed., London: Chapman & Hall, 1993.
- [9] TIPPLER, P. A., **Física, Eletricidade e Magnetismo**, v. 3, 3. ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1991.
- [10] SOZERI, H., "Simple recipe to synthesize single-domain $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ with high saturation magnetization", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2009.
- [11] MONTAZERI-POUR, M., ATAIE, A., NIKKHAH-MOSHAIE, R., "Synthesis of Nano-Crystalline Barium Hexaferrite Using a Reactive Co-Precipitated Precursor", **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, pp. 4239-4242, 2008.
- [12] HSIANG, H., YAO, RO., "Hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation", **Materials Chemistry and Physics**, v. 104, pp. 1-4, 2007.
- [13] TOPAL, U., OZKAN, U., DOROSINSKII, L., "Finding optimal Fe/Ba ratio to obtain single phase $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by ammonium nitrate melt technique", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, pp. 17-21, 2007.
- [14] AQUINO, J. M., CASTAÑÓN, S. D., GARCIA, M. M., *et al.* "Synthesis by Coprecipitation and Study of Barium Hexaferrite powders", **Scripta Materialia**, v. 42, pp. 295-292, 2000.
- [15] XUE, G., GONG, C.R., LIANG, J.S., *et al.* "Facile Synthesis and Characterization of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Nanoparticles with Different Morphologies", **Journal of Dispersion Science and Tehcnology**, v. 30, Issue 2, pp. 231-236, 2009.
- [16] KIM, S. G., WANG, W. N., IWAKI, T., *et al.* "Low-Temperature crystallization of barium ferrite nanoparticles by a sodium citrate-aided synthetic process", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, Issue 28, pp. 10175-10180, 2007.
- [17] XU, P., HAN, XJ., WANG, MJ., "Synthesis and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, Issue 16, pp. 5866-5870, 2007.
- [18] CULLITY, B.D., **Introduction to Magnetic Materials**. 1ed., Addison-Wesley, 1972.

DETAILED CRYSTALLIZATION PROCESS ON THE SYNTHESIS OF THE M TYPE BARIUM HEXAFERRITE BY ULTRASONIC INTER-DISPERSION OF CHEMICAL PRECIPITATES

ABSTRACT

Due to the difficulty of co-precipitate the barium and ferric ions, when not employing barium carbonate in the synthesis of the M-type barium hexaferrite, the synthesis was carried out by chemical precipitation of precursor materials $Fe(OH)_3$ and $Ba(OH)_2$ separately by ultrasonic inter-dispersion. As a helping guide to the experimental work was done a previous thermodynamic analysis of the system $Ba-Fe-H_2O$ at $25^\circ C$. The study shows that the hexaferrite Barium is obtained on calcination at $1000^\circ C$; the growth of grains in the final product of synthesis depending on the calcination temperature is visible; by measuring magnetic can observe that the product synthesis reached crystallization full. The synthesis method developed in this research is an option to achieve the results that would be obtained if the co-precipitation of ferric and barium hydroxide was thermodynamically possible, where you can get complete crystallization of barium hexaferrite in a calcination at $1000^\circ C$.

Key-words: barium hexaferrite, synthesis, chemical precipitation, ultrasonic colloidal dispersion.