

SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFERRITAS Ni-Zn: ESTUDO DOS COMBUSTÍVEIS ANILINA, ÁCIDO CÍTRICO E SUA MISTURA

M. C. da Silva¹, J. P. Coutinho¹, A. C. F. M. Costa¹, R. H. G. A. Kiminami², N. L. de
Freitas^{3*}

¹Universidade Federal de Campina Grande - Unidade Acadêmica de Engenharia de
Materiais

²Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Engenharia de Materiais

³Universidade Federal de Campina Grande - Unidade Acadêmica de Tecnologia do
Desenvolvimento – Rua Luiz Grande, S/N, 58.540-000, Sumé – PB- Fone: (83)3353-
1850 *e-mail para correspondência: normanda@ufcg.edu.br

RESUMO

O presente trabalho objetiva a avaliação da influência da anilina e do ácido cítrico utilizados isoladamente e combinados na proporção de 50% cada um, na caracterização de ferritas NiZn sintetizadas pelo método reação de combustão em forno mufla. Foram efetuadas medições da temperatura e tempo de reação. Os nano-pós obtidos foram caracterizados por DRX, EDX, análise textural e MEV. A maior temperatura foi alcançada pela reação utilizando a mistura entre os combustíveis e o maior tempo de reação utilizando ácido cítrico. A nanoferrita utilizando os diferentes combustíveis e a mistura alterou as fases, o tamanho de cristalito e diminuiu a área superficial das amostras com anilina, ácido cítrico e a mistura entre os dois, respectivamente. A morfologia dos pós variou apresentando desde a formação de blocos irregulares para o uso do ácido cítrico, aglomerados em formato de novelos com anilina e para a mistura um maior aglomerado de partículas.

Palavras-chave: ácido cítrico, anilina, ferritas, reação de combustão.

INTRODUÇÃO

Síntese de combustão ou síntese auto-propagante é uma forma eficaz, método de baixo custo para a produção de vários materiais industrialmente úteis. Hoje a síntese de combustão tornar-se uma abordagem muito popular para a preparação de nanomateriais.

Por meio do método não convencional, reação de combustão, diversos materiais tem sido sintetizados de forma simples, rápido e com baixo custo. Ferritas^(1,2), alumina^(3,4), zircônia⁽⁵⁾, aluminato de Ni⁽⁶⁾, aluminato de Zn⁽⁷⁾, entre outros.

Dentre os parâmetros que podem ser variados na síntese por reação de combustão estão: a forma de aquecimento⁽³⁾, o tipo de combustível utilizado⁽²⁾ e a relação combustível-oxidante⁽⁸⁾.

O sucesso do método de reação de combustão é devido a uma mistura íntima entre os constituintes junto à utilização de um combustível adequado ou agente de complexação em um meio aquoso e uma reação exotérmica entre o combustível e o oxidante. As características do pó como o tamanho de cristalito, área superficial, extensão e natureza de aglomeração são primariamente governada por entalpia ou chama da temperatura gerada durante a combustão, que em si é dependente da natureza e da proporção combustível e combustível-oxidante⁽⁹⁾.

Vários combustíveis tem sido utilizados na obtenção de ferritas, entre eles podem ser citados a uréia^(10,12), glicina^(11,12), carbohidrazina^(2,12), ácido cítrico^(2,12), entre outros. Reagentes que contêm carboxilato, grupos amina ou grupos alifáticos, são essenciais para dissolução do precursor em água. O ácido cítrico (contendo grupos carboxilato) é um agente de complexação eficaz em complexos de íons metálicos com tamanhos variados, o que ajuda na prevenção de sua precipitação e aumenta a homogeneidade dos materiais⁽⁹⁾.

Dessa forma, esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência do combustível utilizado (ácido cítrico, anilina e a mistura ácido cítrico com anilina na proporção de 1:1) nas características estruturais e morfológicas de ferritas sintetizadas por reação de combustão utilizando um forno mufla como forma de aquecimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese das amostras de ferrita NiZn foram utilizados os reagentes oxidantes nitrato de níquel hexahidratado, nitrato de zinco hexahidratado, nitrato de ferro nonohidratado, e os reagentes redutores ácido cítrico e anilina. Todos os reagentes com grau de pureza entre 98 a 99%.

Os reagentes foram pesados de acordo com a estequiometria estabelecida seguindo os conceitos da química dos propelentes e explosivos⁽¹³⁾, para $\varphi = 1$ (relação estequiométrica) e misturados em um cadinho de sílica vítrea onde foram submetidos ao aquecimento em forno mufla (500°C). Os pós (amostras) resultantes da combustão foram desaglomerados em um almofariz e peneirados em peneira 325 mesh (44 μm) para posteriores caracterizações.

Em todas as reações foram realizadas aferição da temperatura da reação de combustão utilizando-se um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 \pm 2°C), com precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C, registrando automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido por um cronômetro digital (marca Technos). A temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 e 5 segundos entre cada medição de forma *online*. O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes e o final da medição da temperatura de reação foi medido 5 segundos após atingir a temperatura máxima da chama de combustão.

As amostras foram designadas por FAC, FAN e FACAN, referindo-se a ferrita preparada com ácido cítrico, anilina e a mistura entre eles na proporção de 1:1, respectivamente.

Os dados de difração de raios X das amostras foram obtidos em um difratômetro marca SHIMADZU modelo LAB 6000, com radiação Cu K α . Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras de ferritas NiZn foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. A determinação da área superficial foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica. Foi utilizado um porosímetro modelo ASAP 2000, marca micromeritics. Os aspectos morfológicos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o comportamento da temperatura em função do tempo medidos durante a síntese por reação de combustão de ferritas, para as amostras FAC, FAN e FACAN.

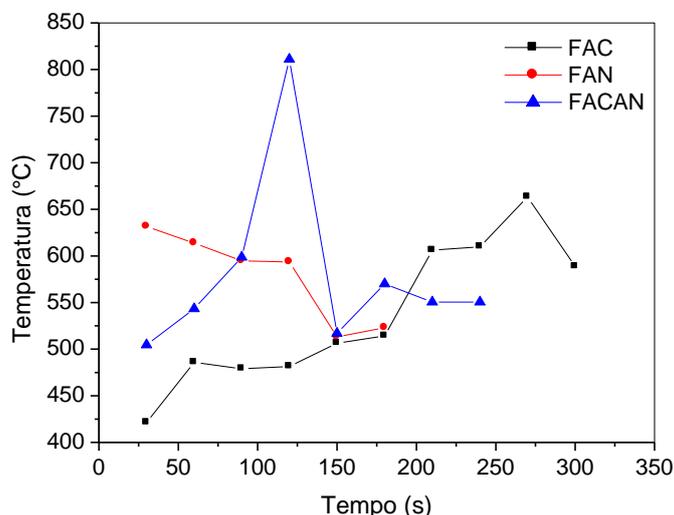


Figura 1 – Variação da temperatura da reação em função do tempo de reação para as amostras FAC, FAN e FACAN obtidas por reação de combustão.

Com base na Figura 1 ilustrada acima, verifica-se que a maior temperatura de reação foi atingida pela ferrita sintetizada com a mistura dos combustíveis, atingindo 809°C. Quando utilizado apenas o ácido cítrico, esse valor caiu em 18% alcançando os seus 663°C e para a anilina, diminuindo em 27%, atingindo 594°C. Quanto ao tempo total de reação, os comportamentos também foram distintos quando utilizado os diferentes combustíveis. Os valores foram de 181, 239 e 590 s para a FAN, FACAN e FAC, respectivamente.

A divergência entre os valores das temperaturas e do tempo mostra que o tipo de combustível utilizado na reação influencia diretamente na síntese, o que irá causar alterações tanto nas características estruturais quanto nas características morfológicas do material final.

A Figura 2 ilustra as imagens dos pós obtidos após combustão utilizando os três combustíveis em questão.



Figura 2 – Imagens das ferritas obtidas após combustão utilizando (a) ácido cítrico (FAC), (b) anilina (FAN) e (c) a mistura (FACAN).

Observa-se por meio das imagens que há diferença quanto ao aspecto físico do material obtido. Para a ferrita utilizando ácido cítrico tem-se a impressão de um material no formato de “placas soltas”, no tom marrom com aspecto de fácil desaglomeração. No que se refere à ferrita obtida com a anilina, o material apresenta um aspecto de flocos isolados porosos, levando a impressão de um pó mais fino e com tonalidade mais escura quando comparado com a cor do material obtido com o ácido cítrico. E quando utilizado a mistura entre eles, o material lembra uma “rocha” com aspecto de difícil desaglomeração e tom mais claro quando comparado com os demais.

A Figura 3 apresenta os difratogramas obtidos por difração de raios X das ferritas sintetizadas por reação de combustão utilizando diferentes combustíveis.

De acordo com os difratogramas obtidos, pode-se observar que a amostra FAC apresentou-se monofásica, ou seja, ocorreu apenas a formação da fase cristalina correspondente ao espinélio $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDF 52-0278). A amostra FAN, além da fase majoritária, apresentou as fases secundárias da hematita (Fe_2O_3) (ficha JCPDF 89-8104) e ZnO (ficha JCPDF 89-1397), isso provavelmente devido a baixa temperatura atingida durante a reação e a amostra FACAN, além da fase majoritária, também apresentou a fase secundária da hematita (Fe_2O_3) (ficha JCPDF 89-8104). Os difratogramas mostram também que, diferente de outros métodos, como o Pechini⁽¹⁰⁾, por exemplo, que não há a necessidade de calcinação do material para obtenção da fase do espinélio inverso $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Verificou-se que a amostra obtida com o combustível FAC apresentou maior intensidade dos picos característicos da fase ferrita NiZn , que as amostras resultantes da combustão com os combustíveis FAN e FACAN indicando, que a amostra é mais cristalina.

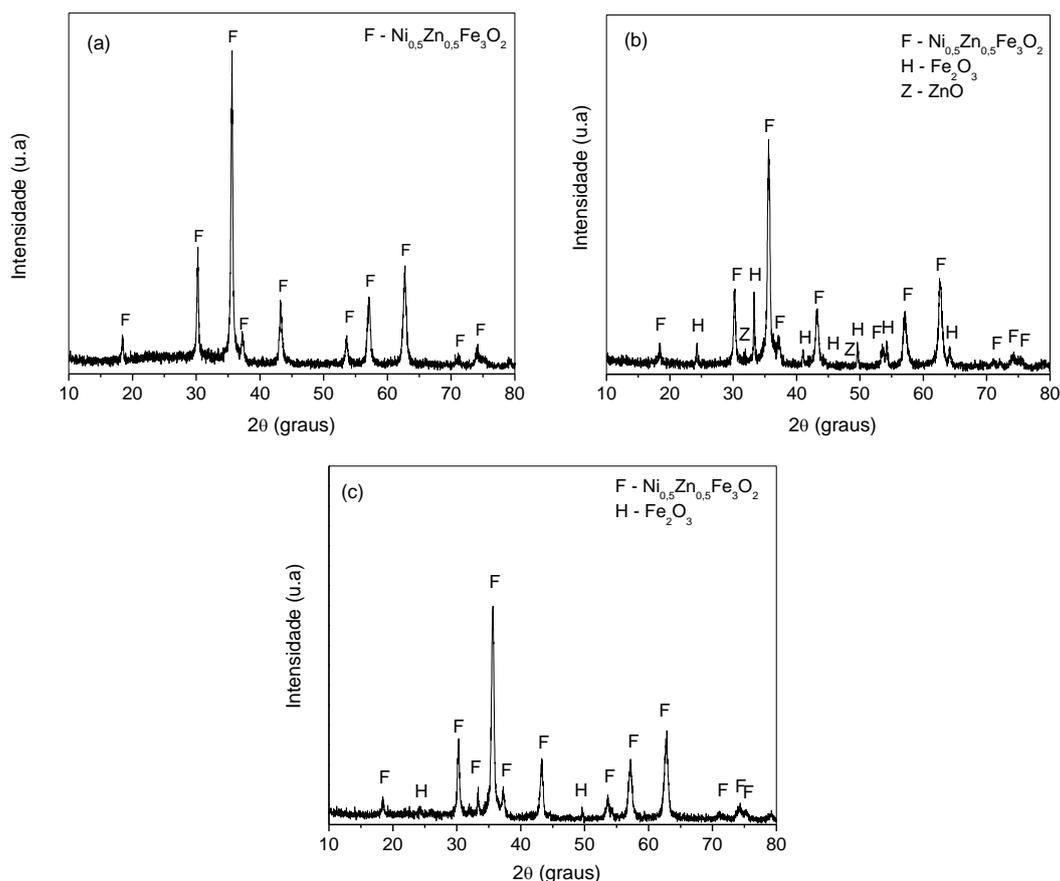


Figura 3 – Difratomogramas de raios X das ferritas NiZn sintetizadas por reação de combustão utilizando (a) ácido cítrico (FAC), (b) anilina (FAN) e (c) a mistura (FACAN) como combustível.

Os difratogramas apresentaram picos de difração bem definidos e bom alargamento das linhas de difração, indicando assim boa cristalinidade do material obtido. Os tamanhos médios dos cristalitos calculados foram de 27 nm para a amostra FAC, 19nm para a FAN e 19 nm para a FACAN. Segundo Zhang e Stangle⁽¹⁴⁾ o valor da temperatura de chama é responsável pela força motriz necessária para o crescimento do cristalito. Entretanto, nesse caso, o maior tempo de reação apresentado pela FAC foi suficiente para que essa amostra atingisse o maior valor para o tamanho de cristalito. O tempo total para FAC foi de 1 min a mais quando comparado com a FACAN.

Quanto aos resultados de cristalinidade, os valores foram de 64,63; 69,16 e 65,05% para as amostras FAC, FAN e FACAN, respectivamente. Isso mostra que o tempo e a temperatura de reação não tiveram influência significativa sobre a

crystalinity das amostras, uma vez que o maior valor foi atingido pela amostra FAN cuja reação apresentou menor temperatura e menor tempo. Esses valores de crystalinity comprovam o indicativo dos difratogramas no que se refere aos picos de difração definidos e intensos.

Na avaliação dos dados de EDX, foi necessário um conhecimento dos valores teóricos em porcentagem dos óxidos individuais que constitui a composição estequiométrica em mol⁽¹⁵⁾ da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Assim, as porcentagens teóricas calculadas para $0,5 \cdot NiO$, $0,5 \cdot ZnO$ e Fe_2O_3 , correspondem a 15,7; 17,1 e 67,2%, respectivamente.

A Tabela 1 expressa os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva, das amostras FAC, FAN e FACAN.

Tabela 1 - Composição química das ferritas sintetizadas.

	Concentrações (wt%)		
	NiO	ZnO	Fe ₂ O ₃
FAC	17,9	16,7	65,4
FAN	18,9	15,9	65,2
FACAN	18,3	15,6	66,1
Valores teóricos	15,7	17,1	67,2

Observando os resultados experimentais da análise de EDX para as amostras FAC, FAN e FACAN, verificamos que os valores foram próximos aos valores teóricos calculados.

Para as amostras avaliadas, observou-se para o ZnO uma redução de 2,3; 7 e 8,8% para as amostras FAC, FAN e FACAN, respectivamente. Esta redução na porcentagem de ZnO em comparação ao valor teórico calculado, pode ser atribuída a possível volatilização do Zn em temperaturas altas.

Este efeito foi observado também por Azadmanjiri⁽¹⁶⁾, quando estudou a composição elementar de ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ variando a concentração de Zn, e observou que devido a temperatura de sinterização ser de 950° C, ocasionou na volatilização do Zn. Vieira⁽¹⁷⁾, também observou este mesmo comportamento quando estudou amostras de ferrita Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão com uréia,

glicina e a mistura 1:1 (uréia:glicina) usando energia de micro-ondas como fonte de aquecimento.

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção-desorção das ferritas sintetizadas com ácido cítrico, anilina e a mistura entre esses dois na proporção de 1:1.

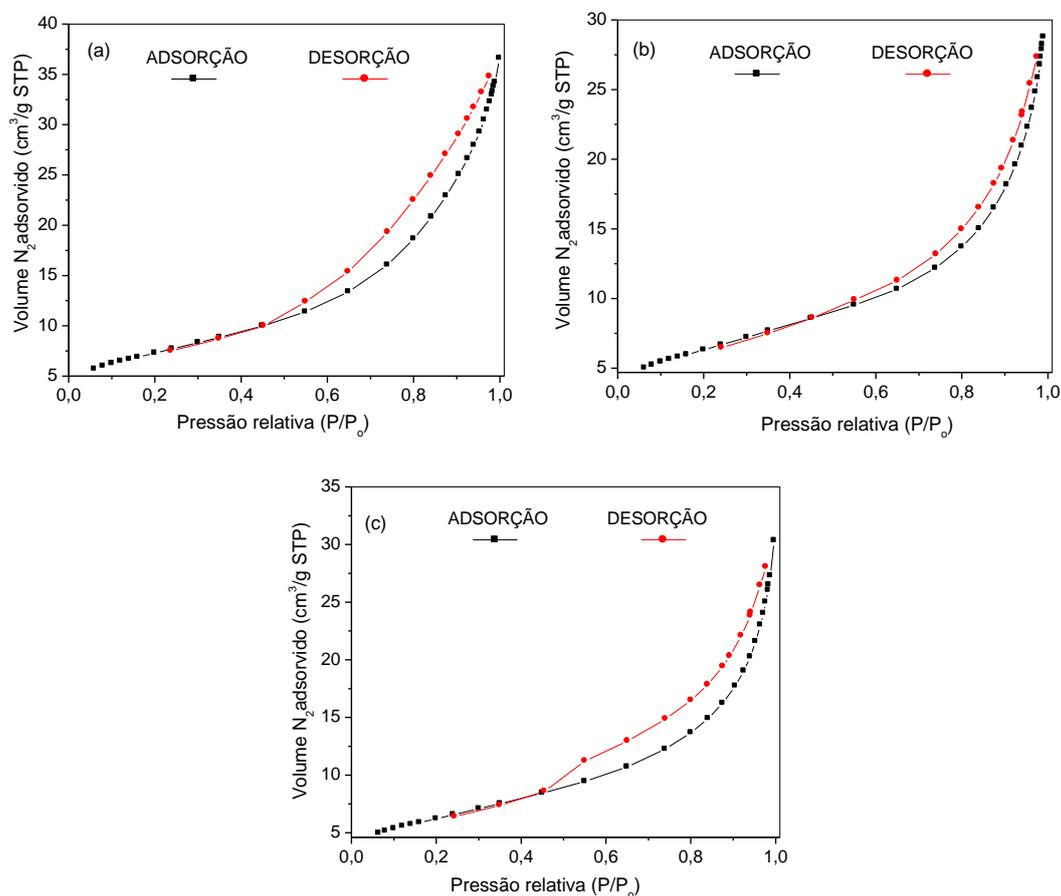


Figura 4 - Isotermas de adsorção-desorção de N₂ das ferritas obtidas por reação de combustão utilizando (a) ácido cítrico (FAC), (b) anilina (FAN) e (c) a mistura (FACAN) como combustível.

Por meio das isotermas de adsorção/desorção apresentada na Figura 4, constata-se que de acordo com a classificação do BDDT, Gregg⁽¹⁸⁾ as curvas são do tipo III, onde o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Quanto a histerese, esse é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. De acordo com a classificação da IUPAC observa-se que as histereses são do tipo H3,

onde os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas, contendo poros entre 2,5 e 100 nm, denominados mesoporos⁽¹⁹⁾.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise textural dos pós de ferrita obtidos por reação com diferentes combustíveis.

De acordo com a Tabela 2, observa-se que a FAC apresentou o maior valor de área superficial, dentre as composições estudadas, o que levou a um menor diâmetro de partícula, o qual foi 43 nm. A composição FACAN apresentou menor valor de área superficial, e tanto a FAN quanto a FACAN apresentaram diâmetro de partícula de 50 nm.

Tabela 2 – Resultado da análise textural das ferritas NiZn preparadas por reação de combustão utilizando (a) ácido cítrico (FAC), (b) anilina (FAN) e (c) a mistura (FACAN) como combustível.

	Área superficial S_{BET} (m ² /g)	Volume do Poros (cm ³ /g)	Diâmetro do poro (Å)	Diâmetro da partícula* (nm)
FAC	26,14	0,05	7,88	43
FAN	22,58	0,04	7,49	50
FACAN	22,22	0,04	7,38	50

As características do pó como tamanho de cristalito, área superficial, a extensão e a natureza (rígido ou mole) dos aglomerados dos pós são regidos pela entalpia ou temperatura da chama gerada durante a combustão, que por sua vez é dependente da natureza do combustível e da relação combustível-oxidante⁽²⁰⁾, que ocasionou diferentes valores para os parâmetros de análise textural.

A Figura 5 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das ferritas NiZn utilizando diferentes combustíveis.

Pode-se observar por meio das micrografias que os aglomerados resultantes das três ferritas são muito pequenos, moles e com tamanho nanométrico, apresentando dimensão < 1 µm.

A ferrita sintetizada tanto com ácido cítrico quanto com anilina ilustraram a presença de aglomerados moles (constituídos por partículas sem pré-sinterização, ou seja, com ligações fracas de Van der Waals), ilustrando geometria com aspecto

esponjoso, sem grande modificação e microestrutura homogênea devido à atração magnética forte entre partículas.

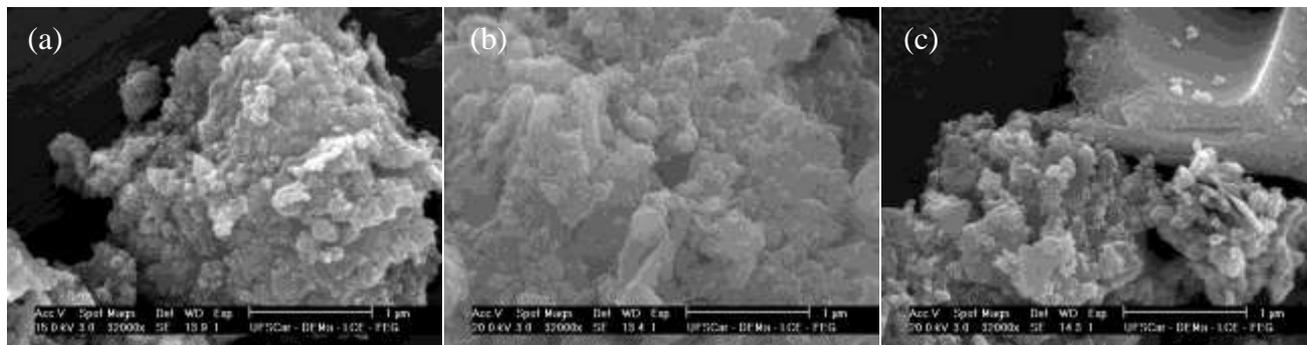


Figura 5 - Micrografias das ferritas NiZn obtidas por reação de combustão utilizando (a) ácido cítrico (FAC), (b) anilina (FAN) e (c) a mistura (FACAN) como combustível.

Ambas diferenciam pela ferrita com anilina por apresentar aparência de maior facilidade de desaglomeração, ou seja, com a presença de uma maior quantidade de ligações fracas quando comparada com a micrografia da ferrita com ácido cítrico. No que se refere à ferrita sintetizada com a mistura dos dois combustíveis em questão, observa-se que a morfologia exibiu uma microestrutura heterogênea, com a formação de alguns blocos irregulares distribuídos ao longo da micrografia, constituídos de partículas com pré-sinterização (ligações fortes) e sem pré-sinterização (ligações fracas).

CONCLUSÕES

A investigação da utilização de diferentes combustíveis para síntese de ferritas nanométricas mostrou que existem alterações nas características morfológicas e estruturais do produto final. As ferritas obtidas com ácido cítrico, anilina e a mistura entre eles na proporção de 1:1 apresentaram-se em dimensões de nano, com boa cristalinidade, com poros classificados na geometria de cunhas, cones e/ou placas paralelas, variando entre 2,5 e 100 nm, denominados de mesoporos.

REFERÊNCIAS

1. COSTA, A. C. F. M.; JUNIOR, P. S.; VIEIRA, D. A.; SILVA, V. J.; BARROS, T. S.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. *Ceram*, v. 55, n. 1, p. 78-83, 2009.
2. FREITAS, N. L.; COUTINHO, J. P.; SILVA, M. C.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis of Ni-Zn ferrite catalysts by combustion reaction using different fuels. *Mater. Sci. For.*, v. 660-661, p. 943-947, 2010.
3. CORDEIRO, V. V.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S.; DIAS, G.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. Influence of the external heating type in the morphological and structural characteristics of alumina powder prepared by combustion reaction. *Mat. Sci. For.*, v. 660, n. 61, p. 58-62, 2010.
4. FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of α - Al_2O_3 powders. *Mat. Sci. For.*, v. 530-531, n.1, p. 631-636, 2006.
5. DESHPANDE, P. A.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Pd and Pt ions as highly active sites for the water-gas shift reaction over combustion synthesized zirconia and zirconia-modified ceria. *Appl. Catal., B*, v. 96, n. 1-2, p. 83-93, 2010.
6. LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. *Mat. Res. Bull.*, v. 46, n.1, p. 1409–1413, 2011.
7. VIANA, K. M. S.; DANTAS, B. B.; NOGUEIRA, N. A. S.; SASAKI, J. M.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Influence of fuel in the synthesis of ZnAl_2O_4 catalytic supports by combustion reaction. *Mat. Sci. For.*, v. 660-661, p. 52-57, 2010.
8. GHOSH, S. K.; ROY, S. K.; KUNDU, B.; DATTA, S.; BASU, D. Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions. *Mater. Sci. Eng., B*, v. 176, n. 1, p. 14-21, 2011.
9. WU, K. H.; TING, T. H.; LI, M. C.; HO, W. D. Sol-gel synthesis of self-combustion of NiZn ferrite doped SiO_2 using different fuels. *J. Magn. Mater.*, v. 298, n.1, p. 25-32, 2006.
10. SIMÕES, A. N.; VIEIRA, D. A.; SILVA, M. C.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 5., n. 1, p. 49-55, 2010.
11. QIU, J.; LIANG, L.; GU, M. Nanocrystalline structure and properties of magnetic barium ferrite particles prepared using glycine as a fuel. *Mater. Sci. Eng., A*, v. 393, n. 1-2, p. 361-365, 2005.
12. HWANG, C.-C.; WU, T.-Y.; WAN, J.; TSAI, J.-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. *Mater. Sci. Eng.*, v. 111, n. 1, p. 49–56, 2004.
13. JAIN, S. R., ADIGA, K. C. AND PAI VERNEKER, V. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. *Comb. Flame*, v. 40, n.1, p.71-79, 1981.

14. ZHANG, Y.; STANGLE, Y. G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. J. Mater. Res., v. 9, n. 1, p. 1997- 2004, 1994.
15. RUSSELL, J. B., 1994, “Química Geral”, Vol. 1, 2ª Ed. São Paulo, Brasil.
16. AZADMANJIRI J. Structural and electromagnetic properties of Ni–Zn ferrites prepared by sol–gel combustion method. Mater. Chem. Phys, v. 109, p. 109–112, 2008.
17. VIEIRA, D. A. Síntese por energia de microondas de ferritas Ni-Zn. 2009, 110p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Centro de Ciências e Tecnologia, CCT-UFCG, Campina Grande.
18. GREGG, S. J.; SING, K. S. W. “Adsorption, Surface and Porosity”, 2ª Edition, Academic Press, London, 1982.
19. RODELLA, C. B. Preparação e caracterização de catalisadores V2O5 suportados em TiO₂. 2001, 24p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
20. Purohit, R.D.; Sharma, B.P.; Pillai, K.T.; Tyagi, A. K. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. Mater. Res. Bull., v. 36, n. 15, p. 2711-2722, 2001.

COMBUSTION SYNTHESIS BY REACTION AND CHARACTERIZATION OF NANOFERRITES: STUDY OF FUEL ANILINE, CITRIC ACID AND ITS MIXTURE.

ABSTRACT

The present study aims to evaluate the influence of aniline and citric acid used alone and combined in a ratio of 50% each in the characterization of NiZn ferrite synthesized by combustion reaction method in a muffle furnace. Measurements were made of temperature and reaction time. The nano-powders were characterized by XRD, EDX, textural analysis and SEM. The highest temperature was achieved by the reaction using the mixture of fuel and increased reaction time using citric acid. The nanoferrites using different fuels, and the mixture changed phases, the crystallite size and decreased surface area of the samples with aniline, citric acid and a mixture of both, respectively. The powder morphology ranged from presenting the formation of irregular blocks for the use of citric agglomerated in the form of skeins with aniline and a mixture to agglomerate larger particles.

Key-words: *citric acid, aniline, ferrites, combustion reaction*