

SÍNTESE E CALCINAÇÃO DE BAIXA ENERGIA DA FERRITA $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

R. B. de Assis; R. F. de Sousa; M. R. D. Bomio; C. A. Paskocimas;
R. M. do Nascimento; F. V. da Motta;

Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM
Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN

Av. Sen. Salgado Filho, 3000, Lagoa Nova, 59072-970 - Natal, RN – Brasil
raimisondeassis@hotmail.com

RESUMO

Ferritas comumente são obtidas industrialmente pelo método cerâmico convencional de reação do estado sólido. Métodos químicos vêm sendo desenvolvidos para obtenção deste material com grande economia de tempo, assim como a etapa de calcinação dos pós. Este trabalho objetiva avaliar o método de síntese dos precursores poliméricos para obtenção dos pós de $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ com calcinação de baixa energia. A solução foi submetida a uma temperatura de 110°C até a formação da resina, seguindo a pré-calcinação de 350°C/ 2h e posteriormente, os pós obtidos calcinados a uma temperatura de 500°C durante 2 horas. Foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O método de síntese e a calcinação de baixa energia se mostraram eficientes na obtenção e tratamento da ferrita $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$, apresentando alta cristalinidade, fase ferrita majoritária e morfologia regular .

Palavras-chave: ferrita, precursores poliméricos, baixa energia

INTRODUÇÃO

As ferrita Ni-Zn são uma importante classe de materiais cerâmicos ferrimagnéticos, que se destacam por suas versatilidades e por serem consideradas macias “soft”, devido a sua alta resistividade elétrica e baixas perdas por correntes parasitas. Este espinélio apresenta uma série de aplicações, tais como: circuitos para radio-freqüência, filtros de alta qualidade, substratos de antenas, supressores de sinais ⁽¹⁾, dispositivos de microondas, NEM/ MEMS, núcleos de transformadores, fluidos magnéticos ⁽²⁾, transformadores em miniaturas sem bobinas, chip de indutores, chips de alta freqüência ⁽³⁾, pigmentos ⁽⁴⁾, filmes finos ⁽⁵⁾ entre outros.

Ferritas Ni-Zn são produzidas industrialmente pelo método cerâmico convencional por reação de estado sólido, devido à facilidade de preparação e a produção em larga escala. No entanto, há um baixo controle estequiométrico do material, ocorre pequenas contaminações, além do processo consumir muito tempo e energia. Visando produzir pós de alta homogeneidade química, alto grau de pureza, ultrafinos e economicamente viáveis em temperaturas relativamente baixas, métodos químicos vêm sendo aperfeiçoados com o intuito de favorecerem esses benefícios, sendo então uma boa opção para produzir pós de ferritas Ni-Zn com características adequadas para diversas aplicações ⁽⁶⁾.

Dentre os métodos químicos desenvolvidos, o método dos precursores poliméricos, conhecido também como Método Pechini ⁽⁷⁾, vem se destacando como um método eficiente para obtenção de ferritas. Este método apresenta resultados satisfatórios de alta cristalinidade, boa reprodutibilidade, alta homogeneidade, além de consumir menos tempo e energia, se comparado a outros métodos químicos e a reação do estado sólido ⁽⁸⁾. Este trabalho tem como objetivo avaliar a produção de ferrita $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ pelo método de síntese dos precursores poliméricos com calcinação de baixa energia. Pretende-se obter ferrita com boas características microestruturais utilizando temperatura relativamente baixa de calcinação.

MATERIAIS E MÉTODOS

A ferrita $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ foi sintetizada pelo método dos precursores poliméricos através dos reagentes de partida: ácido cítrico (99,5% pureza; Vetec), nitrato de ferro (98% pureza, Synth), nitrato de níquel (98% pureza, Cromato), nitrato de zinco (99% pureza, Synth) e etilenoglicol (99% pureza, Synth). Os pós de ferrita

foram obtidos a partir de uma relação de 3:1, 3 mols de ácido cítrico para 1 mol de metal. O ácido cítrico foi adicionado à água e dissolvido a uma temperatura de 65°C, sendo em seguida adicionados os nitratos de ferro, de níquel e de zinco, em torno de 80°C, e por fim o etileno glicol a 85°C permanecendo por 2 horas, todo o processo sob agitação e aquecimento constante, conforme a Figura 1.

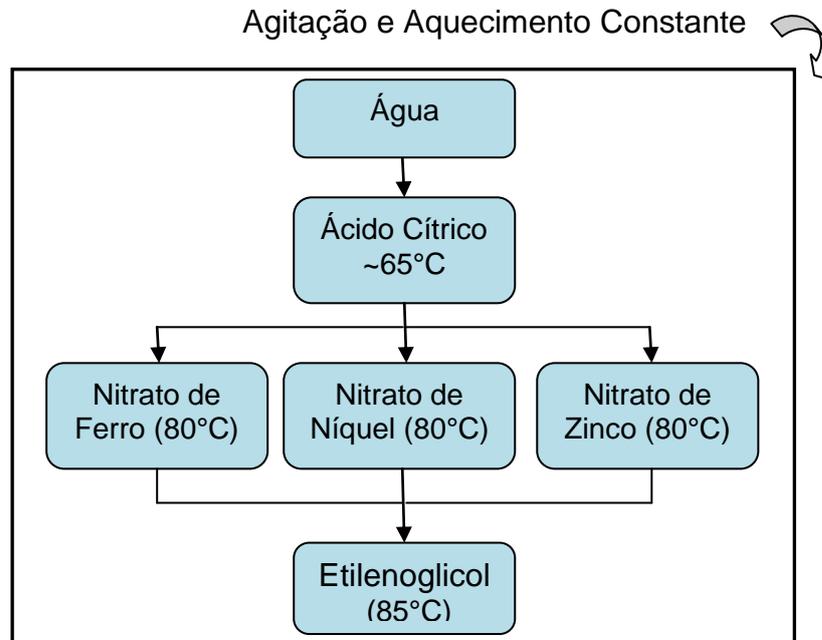


Figura 1: Síntese da ferrita $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método dos precursores poliméricos

A solução final foi submetida a 110°C, obtendo-se então uma resina polimérica, seguindo a pré-calcinação a 350°C durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/ min. em forno mufla, para remover parte dos compostos orgânicos. Os pós precursores foram calcinados a 500°C por 2 horas, com a mesma taxa de aquecimento, em forno mufla em atmosfera de ar para formar a fase cerâmica desejada. A ferrita $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi caracterizada pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), utilizando um difratômetro de raios x (Shimadzu XRD 7000 radiação $\text{Cu K}\alpha$) que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente, com ângulos de varreduras 10°- 80° (2 θ). Espectroscopia de Absorção na Região do Infra-vermelho (FTIR) realizada em um espectrofotômetro de infravermelho de marca ABB Bomem, modelo MB104 resolução de 4 cm^{-1} , intervalo de 2 cm^{-1} , obtidos na faixa do espectro de 4000 a 650 cm^{-1} e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) através do microscópio eletrônico modelo TM 3000 de marca Hitachi High Technologies, utilizando uma tensão de 15kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma de raios X apresentado na Figura 2 confirma a fase cristalina espinélio da ferrita Ni-Zn como fase majoritária, através da deflexão dos raios X, caracterizando o plano de maior intensidade o (311). O difratograma apresenta traços de hematita (α -Fe₂O₃) como fase secundária, justificada pela falta de controle da atmosfera do forno. Sabe-se que o estado mais estável para o níquel e o ferro são Ni²⁺ e Fe²⁺ na forma de óxidos NiO e Fe₂O₃, com o aumento da temperatura de calcinação, junto a presença do oxigênio atmosférico tende a proporcionar a mudança de estado 2+ para 3+ tanto do íon Ni²⁺ e Fe²⁺. De acordo com Moura (2008) ⁽¹⁾ os íons de Ni²⁺, Ni³⁺ e Fe²⁺, Fe³⁺ possuem energia preferencial para ocuparem os dois sítios, o tetraédrico e octaédrico e os íons de Zn²⁺ tem preferência em ocupar os sítios tetraédricos. No processo de calcinação o oxigênio da atmosfera provoca a mudança dos íons Ni²⁺ para Ni³⁺ e Fe²⁺ para Fe³⁺. A adição dos íons Zn²⁺ na estrutura do espinélio AB₂O₄, causa o excesso de íons Fe³⁺, deslocando os cátions Fe³⁺ da posição A para a posição B. O excesso de íons Fe³⁺ conduz a migração destes para fora da rede espinélio, no qual se afastam formando a segunda fase hematita (α -Fe₂O₃). A fase hematita é indesejada na ferrita, sendo esta condutora, reduzindo então a resistividade e aumentando as perdas de histerese das ferritas.

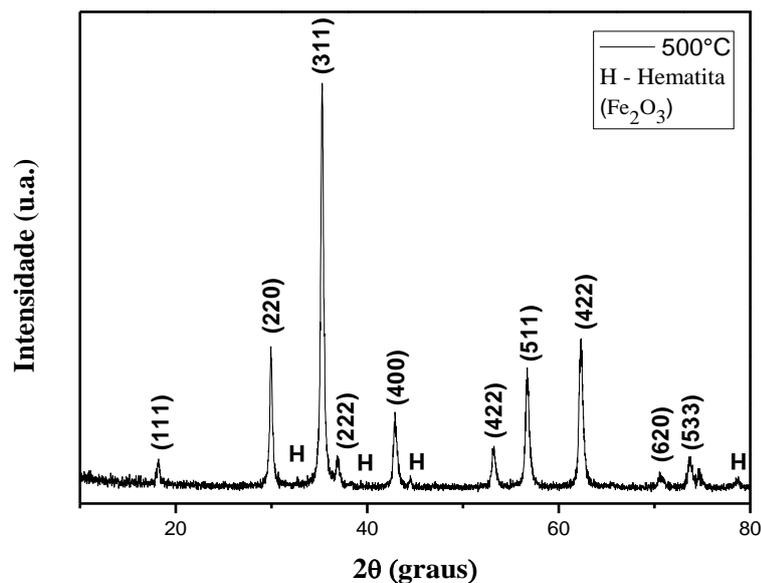


Figura 2: Difratograma de Raios X da Ferrita Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe₂O₄

O tamanho médio de cristalino (δ) foi calculado a partir da linha de alargamento de raios x (pico d_{311}), usando-se a equação de scherrer ⁽⁹⁾ e o parâmetro de rede (a_0) e o volume da célula unitária calculados pelo programa UnitCell 97 ⁽¹⁰⁾, sendo apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Dados cristalográficos da ferrita $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$

TC – δ (nm)	a_0 (Å)	Vol. da cél. Unit. (Å) ³
49,53	8,24	561,18

O tamanho médio de cristalito foi na ordem de 49,53 nm, estando de acordo com a literatura ^(1,3,4,5), assim como o parâmetro de rede, em torno de 8,24 nm ^(1,3,4) e volume da célula unitária ^(2,3,8). A proporção de Ni:Zn influenciou no ajuste do parâmetro de rede, a literatura reporta o parâmetro de rede em torno de 8,38 nm, sendo justificado o valor reduzido devido o tamanho dos raios iônicos do Ni^{+2} e Zn^{+2} , produzindo dessa forma uma leve deformação na rede. A literatura afirma que com o aumento da temperatura de calcinação, há um aumento significativo do tamanho de cristalito e do parâmetro de rede ⁽¹⁾. Os espectros de infra-vermelho estão apresentados na Figura 3. A análise mostra uma banda larga em torno de 2926 cm^{-1} atribuída a vibração do estiramento do grupo dos hidroxilas (OH) do composto, e das moléculas de H_2O das cadeias orgânicas em decomposição.

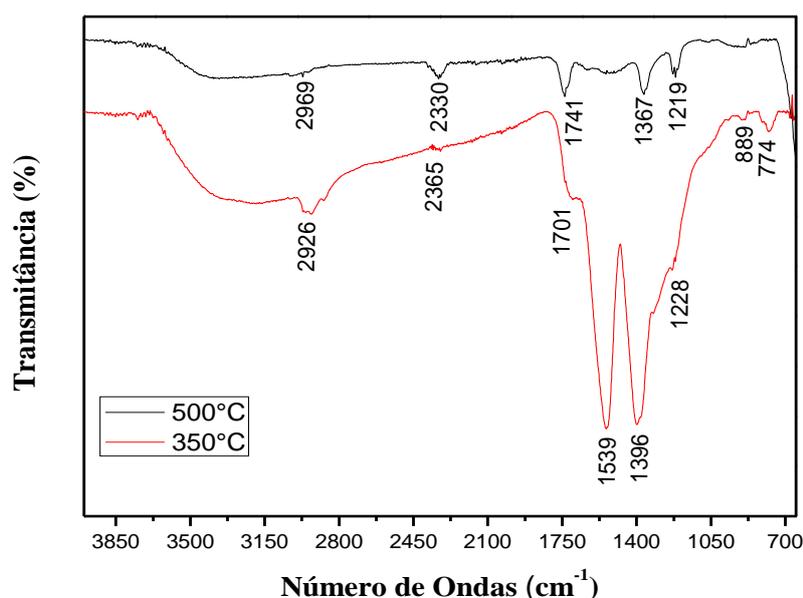


Figura 3: Espectros do Infra-vermelho da Ferrita $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ do pós precursor a $350^\circ\text{C}/2\text{h}$ e do pó calcinado a $500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

A banda 2365 cm^{-1} (deformação axial) é atribuída as moléculas de CO_2 oriundas da atmosfera do forno no processo de calcinação e do ambiente de exposição. As bandas 1701 cm^{-1} e a faixa 1539 e 1296 cm^{-1} correspondem à deformação axial do H-O-H e os estiramentos do CO_2 , respectivamente. A confirmação dos estiramentos do grupo carboxilato (CO_2) confirma a adsorção da água do pó precursor e da ferrita calcinada. Através dos espectros do infra-vermelho pôde-se comprovar a remoção de boa parte dos compostos orgânicos e o posterior surgimento da fase cerâmica ferrita, confirmada pelo difratograma de raios X.

A Figura 4 apresenta a morfologia dos pós através da micrografia obtida por MEV. A morfologia com ampliações de 3000X e 5000X mostra aglomerados de partículas porosas, nanométricas, homogêneas e formadas por nanocristais de ferrita espinélio, conforme identificada pelo DRX. Estas ampliações implicam em visualizar as partículas em escala nanométrica, devido à limitação do equipamento.

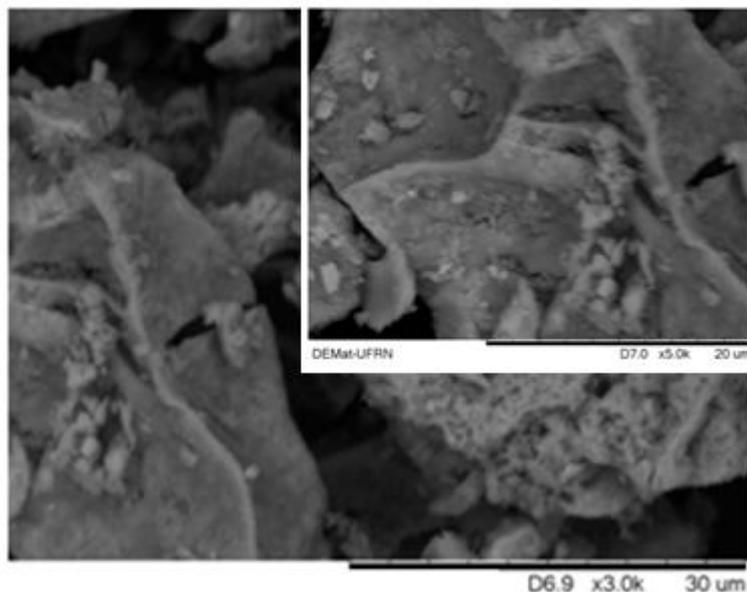


Figura 4: Micrografia da Ferrita $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$

A porosidade apresentada na microestrutura do material foi devido ao processo de calcinação, tal qual houve eliminação de compostos orgânicos, surgindo então vazios na morfologia do material. Pode-se observar uma variada distribuição granulométrica na morfologia do material, característica do método dos precursores poliméricos. Características morfológicas e microestruturais conduzem um bom desempenho das ferritas Ni-Zn para uma aplicação específica.

CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos e calcinação de baixa energia se mostraram eficientes na produção de ferrita $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Os resultados foram satisfatórios, a partir da confirmação da fase espinélio com alta cristalinidade, com partículas em escala nanométrica, homogêneas, regulares, sendo obtidas com baixo consumo de energia, frente aos processos convencionais de obtenção, além de conservar as características microestruturais e morfológicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/ UFRN por dispor de recursos para obtenção desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- (1). MOURA, A. E. G. Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn. 2008, 105p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/ RN.
- (2). COSTA, A. C. F. M; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. *Cerâmica* 49, p. 133-140, 2003a.
- (3). PAWAR, D. K. et al. Synthesis of nanocrystalline nickel–zinc ferrite ($\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$) thin films by chemical bath deposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, p. 3587–3591, 2011.
- (4). JEBELI MOEEN, Sh.; VAEZI, M. R; YOUSEFI, A. A. Chemical Synthesis of Nano-Crystalline Nickel-Zinc Ferrite as a Magnetic Pigment. *Prog. Color Colorants Coat.* 3, p. 9-17, 2010.
- (5). SARANGI, P. P. et al. Synthesis and characterization of pure single phase Ni–Zn ferrite nanopowders by oxalate based precursor method. *Powder Technology*, 203, p. 348–353, 2010.
- (6). COSTA, A. C. F. M. et al. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. *Cerâmica* 49, p. 168-173, 2003b.
- (7). PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U. S. n. 3, 330, 697, July 11, 1967.

(8). RAHIMI, M. et al. The effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. J Mater Sci, 48, p. 2969–2976, 2013.

(9). SURYANARAYANAN, G. G. C. Norton, X-ray Diffraction-A Practical Approach, first ed., Plenum press, New York, 1998.

(10). UnitCell-97 program [T.J.B Holland, S.A.T. Redfem, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, Miner. Mag. 61, 65-67, 1997.

SYNTHESIS AND LOW ENERGY CALCINING FERRITE $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ BY POLYMERIC PRECURSOR METHOD

ABSTRACT

Ferrites are commonly industrially obtained by conventional ceramic method of solid state reaction. Chemical methods have been developed for obtaining this material with great time savings, as well as the step of calcining the powder. This study aims to evaluate the method of synthesis of polymeric precursors for obtaining the post of $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$ with calcination low energy. The solution was subjected to a temperature of 110°C until the formation of the resin, following the pre-calcination of 350°C/ 2h and then, the obtained powders calcined at a temperature of 500°C for 2 hours. Were characterized by X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Absorption Spectroscopy Infrared (FTIR). The method of synthesis and calcination low energy proved efficient in obtaining and processing the ferrite $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, with high crystallinity, and a majority phase ferrite regular morphology.

Key-words: ferrite, polymeric precursors, low energy