

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE $ZnFe_2O_4$ PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL MAGNÉTICO

Silvana Kimura Nunes¹, Vinícius E. Coratto², Silvana Da Dalt^{1,2*}

¹ Engenharia de Materiais - Universidade Federal de Pelotas

² Centro de Engenharias - Universidade Federal de Pelotas

Cep 96010-280

*E-mail: silvana.da.dalt@ufrgs.br

RESUMO

A síntese de óxidos cerâmicos magnéticos tem ocupado um importante espaço na Cerâmica Moderna. Neste trabalho, pós nanoestruturados de ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) foram obtidos à baixa temperatura via síntese por combustão a partir da combinação em solução aquosa de nitrato de zinco hexahidratado, nitrato de ferro nonahidratado e redutores (ácido cítrico, anidrido maleico e glicina). A reação ocorreu em uma chapa aquecida a 350°C, sem tratamento térmico subsequente. Os pós obtidos foram caracterizados quanto às fases cristalinas e tamanho de partícula por difração de raios X (DRX), aspectos morfológicos e estruturais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados indicam que a fase $ZnFe_2O_4$ pode ser obtida a partir do método de síntese empregado e sem necessidade do tratamento térmico, com tamanho de partícula de aproximadamente 60nm.

Palavras-chaves: ferrita de zinco; material nanoestruturado; síntese em solução por combustão.

INTRODUÇÃO

As ferritas nanoestruturadas em geral, apresentam grande relevância na aplicabilidade das tecnologias modernas: materiais para aplicações magnéticas⁽¹⁾, sensores⁽²⁾, catalisadores⁽³⁾, pigmentos⁽⁴⁾, etc. O critério para a escolha de uma rota de síntese de óxidos é a potencialidade de obter características de interesse para aplicações tecnológicas. A preparação química de nanopartículas com propriedades desejadas é fortemente influenciada pelas propriedades estruturais e propriedades químicas. O objetivo é optar por um processo de síntese que consista na produção de pós altamente puros, que apresentem pequeno tamanho de partícula, alta área superficial específica, pequena agregação ou aglomeração, bem como sejam produzidos a baixo custo. A maioria dos processos disponíveis não atende a todos esses itens, variando seus níveis de eficiência. A síntese por reação de combustão em solução tem-se mostrado bastante promissora na obtenção de pós

nanoestruturados de ferritas, a partir da qual pode-se obter o controle da microestrutura e de características como pureza, homogeneidade química, forma e tamanho de partículas⁽⁵⁾.

O objetivo geral deste trabalho é investigar a obtenção e caracterização, estrutural da fase $ZnFe_2O_4$ a partir da síntese por combustão em solução (SCS), utilizando nitratos como precursores inorgânicos e combustíveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e método de síntese

Os materiais utilizados como precursores para formação dos pós nanestruturados serão: nitrato de ferro nonahidratado p.a., $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, nitrato de zinco hexahidratado p.a., $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, anidrido maleico p.a., $C_4H_2O_3$, glicina p.a., $C_2H_5N_2O$ e ácido cítrico $C_6H_8O_7$, todos produzidos pela Vetec Química Fina Ltda – Brasil. Os nitratos foram empregados na proporção 2:1, misturados em um *becher* de vidro com pequena quantidade de água deionizada (suficiente para dissolução dos nitratos). A solução formada foi submetida a aquecimento e agitação durante aproximadamente 10-15 minutos. Ao atingir aproximadamente 60°C, foi adicionado o combustível, permanecendo ainda sob essa temperatura e agitação durante alguns minutos para uma perfeita homogeneização da mistura. As reações de combustão ocorreram em placa elétrica aquecida à 350°C, cujos produtos da combustão foram cominuídos (com almofariz e pistilo) à granulometria de 45µm (#355), e subsequencialmente caracterizados quanto às fases cristalinas formadas, seguida por caracterizações morfológicas e estrutural.

Métodos de caracterização

A identificação das fases dos pós obtidos foi realizada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro Philips, modelo X'Pert MPD equipado com monocromador de grafite e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. Os tamanhos de cristalito das amostras foram obtidos através do programa *Win Fit* com auxílio do difratograma. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram empregadas para analisar a morfologia e aspectos superficiais dos pós, os equipamentos utilizados foram Jeol 6060 e Jeol 1200 -120 kV, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 representa a coloração dos pós *como-sintetizados*. Tons mais escuros podem ser atribuídos à permanência de resíduo de carbono oriundo do combustível, o qual não sofreu decomposição completa devido à baixa temperatura. O tempo e a temperatura de reação da combustão são dois importantes parâmetros que controlam a formação da fase durante o processo de síntese⁽⁶⁾. A avaliação do tempo e da temperatura de reação é importante, visto que uma maior temperatura e um maior tempo de reação favorecem a formação da fase cristalina. Por outro lado, ambos parâmetros favorecem o crescimento dos cristalitos e o aumento do estado de aglomeração das partículas do pó⁽⁷⁾.



Figura 1 - Coloração das amostras de ZnFe₂O₄ obtidas a partir dos combustores: (a) glicina, (b) anidrido Maleico e (c) ácido Cítrico.

A Figura 2 apresenta os difratogramas das amostras, com objetivo de identificar as fases cristalinas formadas nos pós cerâmicos obtidos por SCS. A Figura 1 mostra os resultados de difração de raios X dos pós de ZnFe₂O₄ obtidos a partir de diferentes combustíveis. É possível observar que a amostra produzida a partir da glicina (ZG) apresentou maior intensidade de cristalização com picos mais definidos para fase ZnFe₂O₄.

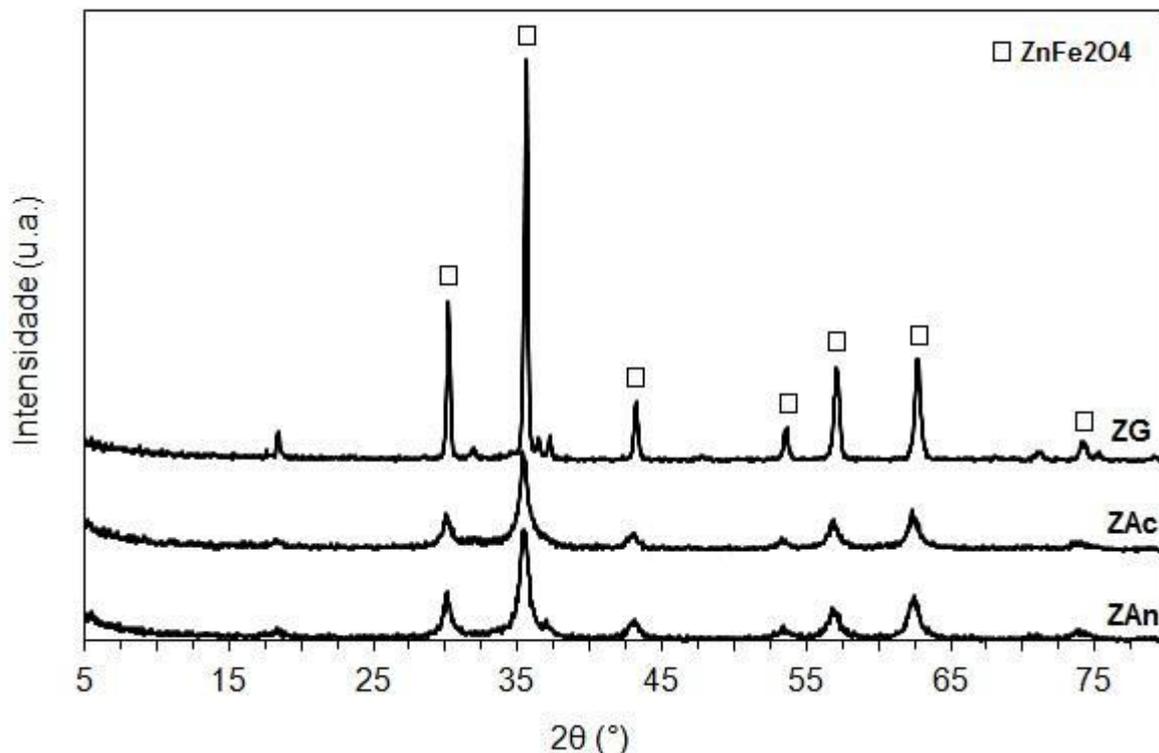


Figura 2 – Resultados de difração de raios X dos nanopós sintetizado por SCS a partir de diferentes combustíveis: ZnFe₂O₄ com glicina (ZG), ZnFe₂O₄ com ácido cítrico (ZAc) e ZnFe₂O₄ com anidrido maleico (ZAn).

O tamanho de cristalito foi também determinado por difratometria de raio X, utilizando o método *Single Line* a partir da aproximação de uma função matemática ao perfil de um pico representativo do difratograma. O tamanho do cristalito obtido a partir desta técnica para a amostra ZG foi de 59 nm, enquanto para as amostras ZAn e ZAc foram de 47 nm e 49 nm, respectivamente.

A morfologia dos pós obtidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A partir da análise de MEV (Figura 3), pode-se observar que a amostra de ZnFe₂O₄ obtida a partir da glicina (ZG), apresenta-se aglomerada. A formação de grandes sistemas aglomerados, como neste caso, é típico de partículas nanoestruturadas, devido às intensas forças de atração de van der Waals entre as partículas⁽⁸⁾. A Figura 4 obtida por MET permitiu analisar o tamanho médio de cristalito, da amostra ZG, cerca de 55 nm, além de possibilitar a análise sobre o formato das partículas obtidas. A medida do tamanho médio de cristalito observado a partir do MET corrobora com o valor estimado pelo método *Single Line* por difração de raio X.

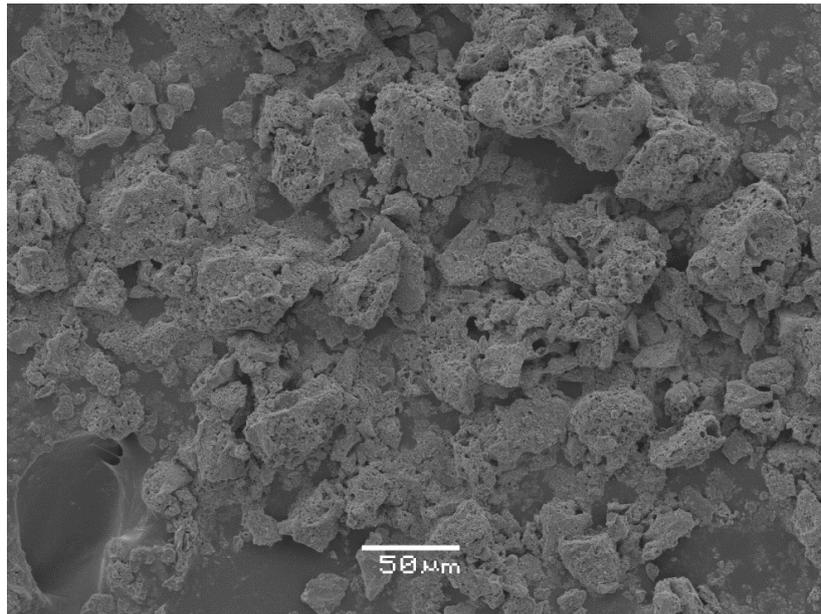


Figura 3 – Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) de ferrita de zinco (ZnFe₂O₄) produzida por SCS na reação estequiométrica com glicina (amostra ZG).

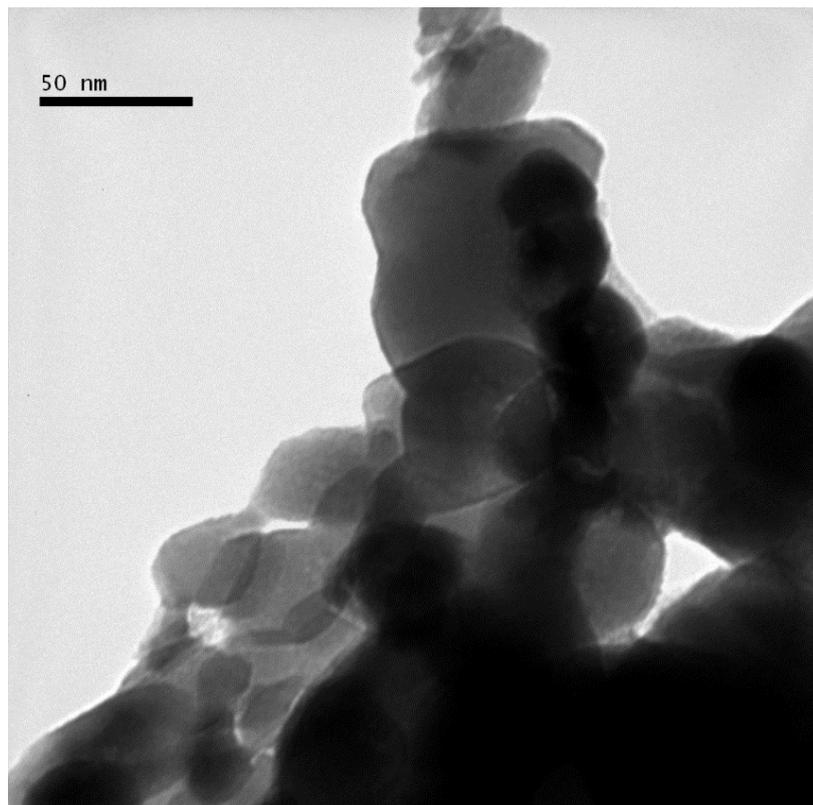


Figura 4 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de ferrita de zinco (ZnFe₂O₄) produzida por SCS na reação estequiométrica com glicina (amostra ZG).

CONCLUSÕES

Foi possível obter a ferrita de zinco nanoestruturada a partir da reação de combustão em chapa aquecida, utilizando ácido cítrico, anidrido maleico e glicina, separadamente, como combustíveis. Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas em temperaturas próximas 350°C apresentaram satisfatória cristalinidade para a amostra obtida com glicina, quando comparada as demais amostras. Contudo a formação cristalina da fase principal ocasionou o aumento do tamanho de cristalito para a amostra obtida com glicina, cerca de 55-60nm. Também foi observado que a morfologia do pó sintetizado é composta de aglomerados e poros micrométricos. A caracterização morfológica e estrutural condiciona o material obtido não somente para aplicações como material magnético, mas também como material para pigmentos, devido à sua coloração homogênea.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS pela colaboração nas análises de difração de raios X, e ao Centro de Microscopia da UFRGS pelo auxílio nas microscopias.

REFERÊNCIAS

- (1)Huang, Y.; Tang, Y.; Wang, J.; Chen, Q. Synthesis of $MgFe_2O_4$ nanocrystallites under mild conditions. *Materials Chemistry and Physics*, v. 97, p. 394-397, 2006.
- (2)Liu, Y. L.; Liu, Z. M.; Yang, Y.; Yang, H. F.; Shen, G. L.; Yu, Q. R. Simple synthesis of $MgFe_2O_4$ nanoparticles as gas sensing materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 107, p. 600-604, 2005.
- (3)Coquay, P.; Peigney, A.; De Grave, E.; Vandenberghe, R. E.; Laurent, C. Carbon nanotubes by a CVD method. Part II: Formation of nanotubes from (Mg, FeO) catalysts. *Journal of Physical and Chemistry B*, v.106, p. 13199- 13210, 2002.
- (4)Candeia, R. A.; Souza, M. A. F.; Bernardi, M. I. B.; Maestrelli, S. C.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G.; Longo, E. $MgFe_2O_4$ pigment obtained at low temperature. *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 183-190, 2006.
- (5)Verma, A.;Goel, T.C.; Mendiratta, R.G.; Kishan, P. Magnetic properties of nickel–zinc ferrites prepared by the citrate precursor method *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 208, p. 13-19, 2000.
- (6)Zhang, Y.; Stangle, G.C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal Materials Research*, v. 9, n.8, p. 1997-2004,1994.
- (7) Santos, P. T. A.; Freitas, N.L.; Gama, L.; Jesus, A. A.; Andrade, H.M.C.; Costa, A.C.F.M. Síntese via reação de combustão de catalisadores de $NiAl_2O_4$ para a reação de deslocamento de vapor d'água. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, p. 46-54, 2006.
- (8)Buschow, K.H.J. *Handbook of Magnetic Materials*. v. 8, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1995.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $ZnFe_2O_4$ FOR APPLICATION AS MAGNETIC MATERIAL

ABSTRACT

The synthesis of magnetic ceramic oxides has occupied an important stance in modern ceramics. In this work, nanostructured powders of zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) were obtained via combustion synthesis at low temperature from the aqueous combination in solution of zinc nitrate hexahydrate, iron nitrate nonahydrate and reducing agents (citric acid, maleic anhydride and glycine). The reaction was heated in a 350 ° C without heat treatment subsequent. The powders obtained were characterized by crystalline phases and particle size by X-ray diffraction (XRD), aspects morphological and structural were obtained from analyzed from scanning electron microscopy (MEV) and transmission electron microscopy (TEM). The results indicate that the $ZnFe_2O_4$ phase can be obtained from the method of synthesis employed and without heat treatment, with particle size of approximately 60nm.

Key-words: MWCNT-TiO₂; nanocomposite; photocatalytic activity; energy gap