



SÍNTESE PELO MÉTODO DO CITRATO PRECURSOR PARA A FERRITA DE NiZn

Robson Oliveira de Moraes¹, Daniel Felipe de Souza Alves¹, Gina Thamiris de Medeiros Rocha¹, Francilene dos Santos Cunha¹, Ulisandra Ribeiro de Lima²

¹Licenciando em Química – IFRN. Bolsista de iniciação científica

²Doutora em Química – UFRN. Professora de Química – IFRN

RESUMO: A ferrita de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, com $x=0,5$ foi sintetizada pelo método dos citratos precursores com o objetivo de obter materiais com boas propriedades magnéticas. Os precursores resultantes foram calcinados entre 350 e 1100°C/3h e caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX) e magnetometria de amostra vibrante (MAV). A evolução das fases foi analisada variando o tempo de calcinação. A curva TGA indicou perda de massa na região de 200 até 800°C, cessando após 800°C. Por DRX e com uso do método de refinamento de Rietveld foi observado que o tamanho do cristalito cresce com a temperatura de calcinação. Em temperaturas superiores a 500°C/3h é necessário o controle de calcinação, a fim de impedir a formação de fases secundárias e favorecer a formação de fase única do tipo espinélio. As medidas magnéticas para as amostras calcinadas a 1100°C foram de 84,62 emu/g para a ferrita de NiZn. As medidas magnéticas revelaram características de um material ferrimagnético, também conhecido como material magnético mole, onde ambas composições apresentaram campo coercitivo e magnetização com resultados aproximados viabilizando sua aplicação como dispositivos ferrimagnéticos.

Palavras Chaves: citrato precursor, ferritas, espinélio.

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas magnéticas incluem uma ampla categoria de compostos empregados nas mais diversas áreas e com finalidades específicas (DIAS, 2005). As ferritas só atingiram essa posição de destaque dentre os vários materiais magnéticos após muitos anos de pesquisa (MIGLIANO, 2002), sendo utilizada comercialmente há aproximadamente 50 anos. Ao longo desse período, as mesmas têm contribuído para o desenvolvimento da indústria e tecnologia eletro-eletrônica, além da qualidade de vida do homem.

As ferritas espinélio são materiais contendo ferro em sua estrutura com fórmula química do tipo $M^{+2}[Fe_2^{3+}]O_4$, apresentando características magnéticas e resistividade elétrica relativamente alta. Dessa forma as ferritas podem ser consideradas como centros de absorção de radiação (DIAS, 1998), porém, a seleção dos cátions e as suas localizações preferenciais no retículo cristalino definem as características físico-químicas e as aplicações das ferritas. No entanto, os fenômenos que regem a interação da onda com os átomos no retículo são de difícil compreensão e pouco explorados.

As ferritas de NiZn são usadas em diferentes funções levando-se em consideração suas propriedades magnéticas de acordo com as exigências de cada aplicação. Este trabalho inclui o desenvolvimento de materiais com aplicações importantes nas áreas civil e militar. As ferritas são materiais cerâmicos que podem absorver a radiação eletromagnética na faixa de microondas, pois geram uma perda de energia, que neste caso atua de forma construtiva. Estas, por absorverem ondas eletromagnéticas, têm atraído muito a atenção nas últimas décadas como material ativo no processamento dos Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética, MARE (UFIMTSEV, 1997).

O processo de obtenção das ferritas muitas vezes ocorre com o uso do método cerâmico convencional, que provém da mistura de óxido em moinhos de alta energia. Porém, a maioria dos



produtos resultantes deste método, não são necessariamente estequiométricos e homogêneos em escala microscópica. Os métodos realizados via úmida oferecem maior controle estequiométrico e homogeneidade ao sistema, formando compostos com maior pureza. Dentre os vários métodos de síntese química realizados via úmida, o método dos citratos precursores destaca-se na preparação de ferritas, mostrando-se capaz de superar as desvantagens do processo cerâmico convencional. Uma das principais vantagens do método dos citratos precursores, é a simplicidade e a eficiência na distribuição de cátions numa matriz cerâmica. O processo parte de materiais com alta pureza, obtendo pós com alta homogeneidade química e alta área de superfície (UFIMTSEV, 1997).

Assim, o presente trabalho deteve-se a investigar o efeito de substituição parcial dos íons de Fe^{+3} na ferrita de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, com $x=0,5$ sobre os parâmetros magnéticos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção dos Citratos de Ferro, Níquel e Zinco

A síntese dos citratos de ferro, zinco e níquel foi iniciada dissolvendo-se o ácido cítrico previamente pesado em água destilada. A mistura foi submetida à temperatura de aproximadamente $70^{\circ}C$ sob agitação magnética, sendo em seguida, dependendo da síntese desejada, adicionado o nitrato de ferro, de zinco, de níquel ou de cobre em quantidades estequiométricas. Nessa etapa ocorre à reação de complexação do metal com ácido cítrico, formando os citratos precursores. A razão estequiométrica do metal: ácido cítrico foi de 1:3. A solução final foi filtrada para a remoção de impurezas e estocada em frasco limpo e ao abrigo da luz.

Síntese do Sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

O sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ para $x=0,5$ foi sintetizado misturando-se os citratos de níquel, zinco e ferro. A mistura foi submetida à agitação magnética por 2 horas visando obter uma melhor homogeneidade e em seguida foi pirolisada em forno (EDG 3P - S) a $350^{\circ}C$ por 3h e 30 min, obtendo-se a degradação dos citratos, formando um material de aparência esponjosa. O material foi desaglomerado em almofariz de ágata e então peneirado em malha 200 ABNT, obtendo-se um pó fino e homogêneo. Nesta etapa, uma pequena quantidade de amostra de cada composição foi separada e encaminhada para análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho e difração de raios X.

Após peneiramento, os pós foram tratados termicamente entre 500 e $1100^{\circ}C/3h$. O processo de pirólise das amostras calcinadas a $500^{\circ}C$ foi realizado em forno (EDG 3P-S) em ar. Nas amostras tratadas acima de $600^{\circ}C$ foi utilizado um forno tubular modelo Flyever FE 50 RP, com razão de aquecimento de $5^{\circ}C/min$ com isoterma de 3 horas.

Concluído o processo de queima, os materiais obtidos foram peneirados em malha 325 ABNT e, então, analisados por difração de raios X (DRX), método de Rietveld e magnetometria de amostra vibrante (MAV).

Caracterizações

As curvas de análise termogravimétrica (TG) foram obtidas em uma balança modelo Perkin elmer modelo TGA 7 HT, com razão de aquecimento de $5^{\circ}C/min$, sob fluxo de nitrogênio de $40 ml/min$. A identificação das estruturas orgânicas foi analisada por infravermelho por transformada de Fourier, FTIR em um espectrofotômetro BOMEN, modelo ABB, série HB 104, operando no modo de transmissão entre $4000 cm^{-1}$ e $500 cm^{-1}$ com resolução de $4 cm^{-1}$ usando como padrão pastilhas de KBr. As difrações de raios X dos pós foram feitas em um difratômetro Shimadzu XDR 6000, utilizando-se uma fonte de radiação $CuK\alpha$ de $1,5418 \text{ \AA}$, com uma tensão de $30 kV$ e corrente de 20



mA, em atmosfera pulverizada. O tamanho de cristalito, os parâmetros de rede e o posicionamento dos íons na estrutura foram obtidos com o uso do método de Rietveld. Esse método baseia-se numa aproximação por mínimos quadrados de um padrão de difração calculado em relação a um padrão observado. O padrão calculado é obtido a partir da cela unitária como base para a definição das posições dos picos. As posições atômicas e parâmetros térmicos foram usados para a definição das intensidades, variando o ângulo de Bragg, para descrever a forma, a largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. A versão utilizada neste trabalho foi o Maud 2,044.

Os parâmetros magnéticos, tais como, campo coercitivo, H_C , magnetização de saturação, M_S e permeabilidade magnética, μ , foram determinadas através da curva de histerese, ($M_S \times H$). As medidas foram feitas com campo magnético de até 10 kOe com ciclos de histerese que pode ser traçados de -10 a 10 kOe. Tais medidas foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) montado e desenvolvido no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas referentes às análises termogravimétricas da ferrita com estequiometria $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ está ilustradas na Figura 1. Observa-se que a decomposição ocorre em três etapas, cessando a perda de massa em aproximadamente 850°C, fato semelhante para as duas composições. Na primeira etapa, de 28-280°C, observa-se perda de massa de aproximadamente 1,49%, melhor visualizada na curva DTG. Esta etapa de decomposição é atribuída à saída de material volátil, como moléculas de água residual e estrutural. A segunda etapa de decomposição ocorre entre 280-630°C estando relacionada à eliminação de orgânicos voláteis, com perda de massa de 1,72%. A terceira etapa ocorre com perda de massa de 2,4% na faixa de temperatura entre 630-850°C. Tanto a segunda quanto a terceira etapa estão relacionadas à decomposição dos nitratos e carbonatos.

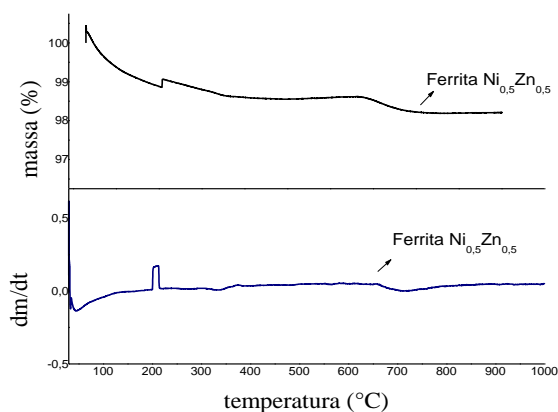


Figura 1: Curva termogravimétrica (TGA/DTG) da fase $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ da amostra calcinada a 350°C/3h por 30 min.

Observa-se na Tabela 1 as atribuições das bandas referentes aos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de composição $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, calcinadas a 350°C/3,5h. A análise mostra uma banda larga em 3410 cm^{-1} referente aos estiramentos de grupos OH dos citratos e de moléculas de água adsorvidas no polímero em decomposição. A presença de H_2O é confirmada pela absorção em aproximadamente 1633 cm^{-1} , correspondente à deformação HOH. A absorção em aproximadamente 2339 cm^{-1} corresponde à deformação de moléculas de CO_2 . O estiramento C=O do grupo carboxilato (CO_2^-) é observado por volta de 1400 cm^{-1} e a banda em 1050



cm^{-1} pode indicar traços de íons nitrato. No intervalo de $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, as bandas do infravermelho dos sólidos são usualmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais faixas neste intervalo, entre $600\text{ e }400\text{ cm}^{-1}$, correspondem a estiramentos ν_1 e ν_2 de sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina, respectivamente. O estiramento mais intenso geralmente é observado no intervalo entre $600\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ correspondendo a vibrações intrínsecas do metal no sítio tetraédrico, $M_{\text{tetra}} \leftarrow \rightarrow \text{O}$, ao passo que, a banda menos intensa, usualmente observada no intervalo entre $450\text{-}385\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento metal-octaedro (PASQUIER, 1991). A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico, devido aos valores atribuídos ao comprimento de ligação mais curto em tetraedros em relação ao octaedro (Wu, 2005). A ferrita de NiZn apresenta o estiramento tetraédrico por volta de $564,4\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuído a substituição de íons de Fe^{+3} em ocupação a sítios tetraédricos, confirmado pelo método de Rietveld.

Tabela 1 – Análise de infravermelho, FTIR para as ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$ calcinada a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$.

Nº de onda/ cm^{-1} (literatura)	Nº de onda/ cm^{-1} (neste trabalho)	Atribuição
3600 - 3000	3410	ν O-H (H_2O)
2900-1450	2339	δ CO_2
1645	1633	δ H-O-H
600- 550	580	$M_{\text{tetra}} \leftarrow \rightarrow \text{O}$
450 - 385	não observado	$M_{\text{octrae}} \leftarrow \rightarrow \text{O}$

ν : estiramento, δ : deformação angular.

A evolução das fases foram acompanhadas por difração de raios X, figura 2, onde as amostras calcinadas entre $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ e $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ mostraram um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura, observando que em temperaturas acima de $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ sem controle de atmosfera ocorre à presença da fase hematita (α -hematita) como fase secundária, como pode ser observado qualitativamente na Tabela 2. As amostras calcinadas a $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$ formaram cristais nanométricos da ordem de $14\text{-}21,5\text{ nm}$, quando calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ as partículas passaram a ter um tamanho entre $550\text{-}980\text{ nm}$. Atmosfera de calcinação com alta concentração de oxigênio favorece a formação de fase secundária, tal como, a hematita que degrada as propriedades magnéticas do material.

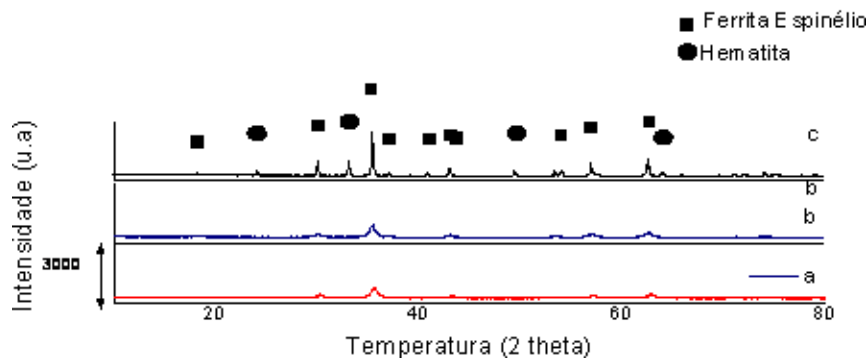


Figura 2 - Difração de raios X das ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$ calcinadas ao ar (a), $350^\circ\text{C}/3,5\text{h}$, (b) $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ e (d). $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.



Tabela II – Descrição das análises por Rietveld para ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Fase	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	
	F (%)	H (%)
350°C/3,5h	100	-
500°C/3h	100	-
600°C/3h	77,94	22,05
1000°C/3h	65,08	34,91

F = Ferrita; H = Hematita.

A Figura 3 mostra uma dependência da magnetização (M) em função do campo aplicado (H) por meio da histerese para o pó correspondente $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinadas a 1100°C/3h. Pode-se verificar que o pó apresentou ciclo M x H estreito, com comportamento de material bastante mole (fácil magnetização e desmagnetização). A curva apresentou histerese com baixa perda de energia e com coercitividade aproximada de 25,00 Oe para x=0,5.

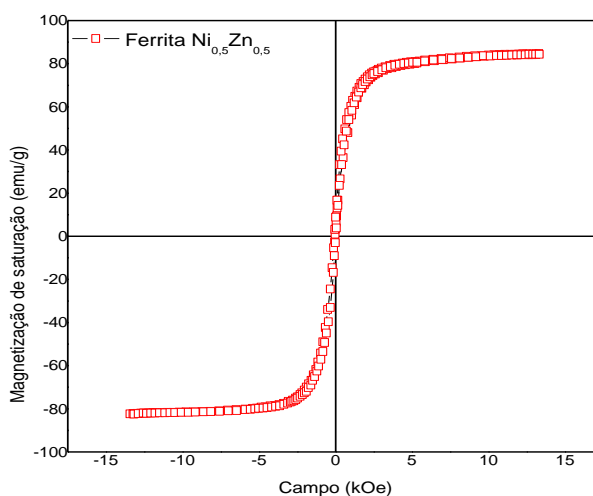


Figura 3 - Medidas magnéticas para ferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ calcinado a 1100°C/3h.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados neste trabalho, podemos concluir que a síntese pelo método dos citratos precursores resultou na formação de partículas nanométricas de ferritas Ni-Zn, produzindo pós cristalinos, homogêneos e monofásicos. As curvas magnéticas apresentaram uma tendência de baixas perdas de energia sob uma coercitividade semelhante às duas composições. Por se tratar de um campo magnético baixo, o material eletromagnético apresentou características de ferritas macias, desprendendo dessa forma pouca energia para a reversão da magnetização, mostrando-se, assim, eficazes para aplicação em materiais que exigem poucas perdas.



REFERÊNCIAS

DIAS, J. C. et. al. **Refletividade de fótons microondas por tintas poliuretânicas aditadas com ferritas de NiZn e MnZn.** Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 18, n. 1, 2005.

MIGLIANO, A. C. C. ; FREITAS, Carlos Alberto Reis de ; MELO, Francisco Lourenço Cristovão . **Características de Absorção da Radiação Eletromagnética em Revestimentos Planos à Base de Ferritas de Mg-Mn.** Revista da Sociedade Brasileira de Telecomunicações, Santa Rita do Sapucaí - MG-BR, v. 05, n. 02, p. 33-36, 2002.

DIAS, J.C.; REZENDE, M.C.; MARTIN, I.M.; SILVA, F.S.; MIGLIANO, A.C.C. **Processo para btenção de revestimentos absorvedores de microondas (2-20 GHz) à base de poliuretanos e resinas epóxi aditados com partículas de carbono e ferritas.** PI 9805581, CTA,Dezembro, 1998.

UFIMTSEV, P.Y. **Comments on diffraction principles and limitations of RCS reduction techniques.** Proceedings of the IEEE, sl,v. 84, n.12, 1828-1851, dez, 1996.

DIAS, A. ; CARVALHO, E. G. ; BUONO, V. T. L. . Caracterização morfológica e estrutural de ferritas Mn-Zn produzidas pelo processo hidrotérmal. In: 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios e Refratários, 1991, Belo Horizonte. **Anais do 35º Congresso Brasileiro de Cerâmica e III Ibero-Americano de Cerâmica, Vidrios e Refratários, 1991.** v. 1. p. 158-167.

PASQUIER, J. F.; KOMARNENI, S.; ROY, R. **Synthesis of MgAl₂O₄ spinel: seeding effects on formation temperature.** J. Matter. Sci. 14, 3797, (1991).

DU, J.; LIU, Z.; WU, W.; LI, Z.; HAN, B.; HUANG, Y. **Preparation of single-crystal copper ferrite nanorods and nanodisks.** Materials Research Bulletin, v. 40, p. 928-935, 2005.