

Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini

A. N. Simões^{1*}; D. A. Vieira¹; M. C. Silva¹; L. Gama¹; A. C. F. M. Costa¹; R. H. G. A. Kiminami²

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil.

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

(Recebido em 08/04/2009; revisado em 03/06/2009; aceito em 14/07/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Ferritas são materiais estáveis termicamente e quimicamente, de baixo custo, de fácil processamento, apresentam boas propriedades magnéticas, baixa perda dielétrica e elevada resistividade elétrica. Possuem um largo campo de aplicação que vai desde os dispositivos eletrônicos de rádio de frequência, núcleos de transformadores, eletroímãs eletrônicos, telecomunicações, e como absorvedores de radiação eletromagnética. Este trabalho avalia dois métodos de síntese para obtenção de pós de ferrita Ni-Zn, método Pechini e reação de combustão em microondas. Após a síntese os pós obtidos por ambos os métodos de síntese, foram caracterizados por DRX e MEV. Os resultados dos pós obtidos mostraram que para os dois métodos de síntese utilizados, ocorreu a formação da fase do espinélio ferrita Ni-Zn. As micrografias mostram que os pós obtidos por ambos os métodos tem formas regulares e esféricas.

Palavras-chave: Pechini; reação de combustão; ferrita Ni-Zn

Abstract:

Ferrites are thermally and chemically stable materials, present low cost, easy processing, good magnetic properties, low dielectric loss and high electrical resistivity. They have a wide application field ranging from the electronic devices to radio frequency, cores of transformers, electromagnets electronics, telecommunications, and as absorbers of electromagnetic radiation. This study evaluates two methods of synthesis for obtaining powders of Ni-Zn ferrite, Pechini method and the combustion reaction in microwave. After synthesis the powders obtained by both methods of synthesis were characterized by XRD and SEM. The results showed that the powder prepared by the two methods of synthesis presented the formation of the spinel phase of Ni-Zn ferrite. The micrographs show that the powders obtained by both methods have regular and spherical shapes.

Keywords: Pechini; combustion reaction; Ni-Zn ferrite

* E-mail: alluskynha@hotmail.com (A. N. Simões)

1. Introdução

Atualmente as cerâmicas possuem grande importância para o desenvolvimento da humanidade. Com o desenvolvimento cada vez mais apurado da indústria e das pesquisas, a cerâmica está presente em diversas áreas, e já possuímos cerâmicas eletroeletrônicas, cerâmicas nucleares, cerâmicas ópticas, cerâmicas químicas, cerâmicas termomecânicas e cerâmicas magnéticas.

O avanço da ciência e da tecnologia exige materiais feitos sob medida para satisfazer necessidades específicas de cada área de aplicação, entre elas a química, física, biomedicina, bioquímica entre outras. Os óxidos metálicos são importante classe de compostos e entre eles as ferritas são os materiais mais proeminentes em virtude da sua estrutura de espinélio invertido, que resulta em excelentes propriedades, tais como elevada estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade catalítica e resistência à corrosão. Esses materiais são muito utilizados em ímãs permanentes, dispositivos eletrônicos e na produção de catalisadores [1].

Desde os primeiros produtos comerciais de ferrita desenvolvidos a partir de 1945 por Kato e Takesi [2], o enfoque do desenvolvimento deste material tem sido para a fabricação de componentes menores e de grande confiabilidade [3].

A obtenção de ferritas policristalinas com boas propriedades é considerada complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado está no fato que muitas das propriedades necessárias para as aplicações das ferritas não são intrínsecas, mas sim extrínsecas [4,5]. Sendo assim, a ferrita não é completamente definida pela sua composição química e estrutura cristalina, mas requerem conhecimento e controle dos parâmetros de sua microestrutura, logo a seleção de um processo químico apropriado é, conseqüentemente, a chave para obter ferritas de boa qualidade [5].

Geralmente as ferritas são processadas utilizando o método cerâmico convencional, que parte da mistura dos óxidos mediante moagem de alta energia. No entanto o produto final pode apresentar pouca homogeneidade e a presença de fases não desejadas [6].

No intuito de melhorar as características dos pós, métodos químicos como o sol-gel, co-precipitação, precursores poliméricos têm sido

muito investigados nestes últimos anos, uma vez que o processamento químico permite um controle mais eficiente das características físicas e químicas dos pós produzidos, conferindo a esses pós alta reatividade, controle rígido da estequiometria, boa sinterabilidade e um bom controle do tamanho de partículas e aglomerados [7].

A necessidade de obter ferritas de alto-desempenho levou a necessidade de métodos mais apropriados composicionalmente e estruturalmente de forma que levasse a obtenção de boas características magnéticas e elétricas.

O método Pechini se trata de um processo simples, que se origina de materiais com alta pureza, e leva a obtenção de pós com alta homogeneidade química e alta área de superfície [4]. O método baseia-se na formação de quelatos entre cátions metálicos, em solução aquosa com um ácido hidrocarboxílico. Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, para promover a polimerização entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol. O aquecimento até temperaturas moderadas (100 °C), sob atmosfera de ar, causa à reação de esterificação. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação resultando numa resina polimérica altamente viscosa. [8]. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos cátions metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase desejada.

O processo de síntese por reação de combustão tem sido empregado com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilitam a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial e um alto grau de pureza. O método de combustão é auto-sustentável após o início da reação e atinge altas temperaturas, que garantem a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam. Sendo assim considerado simples, o método de combustão não envolve muitas etapas e produz pós com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em escala nanométrica [9-11]. O processamento de materiais baseado no aquecimento por meio de energia de microondas vem ganhado a cada dia mais destaque e importância em várias aplicações industriais, em virtude de uma série

de vantagens em potenciais frente aos métodos convencionais de aquecimento. Vários são os benefícios do uso da energia de microondas, como redução nos tempos de processamento e economia de energia. O que faz que vários processos baseados no aquecimento por microondas encontrem aplicações industriais [12].

Desta forma este trabalho tem como objetivo sintetizar pós de ferrita Ni-Zn empregando os métodos de síntese por reação de combustão em microondas e Pechini..

2. Materiais e Métodos

No método Pechini, o pó de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi obtido da seguinte forma: o ácido cítrico foi adicionado à água a uma temperatura de 70°C, em seguida foram adicionados nitrato de zinco [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], nitrato de ferro [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], nitrato de níquel [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] e por fim, o etileno glicol. A solução foi submetida à temperatura final de 120°C, até a formação da resina. A resina foi pirolisada em forno mufla a uma temperatura de 400°C/1h. Este tratamento foi realizado para a eliminação do material orgânico e obtenção da fase cerâmica desejada. Após a pirólise, o material obtido foi triturado em um almofariz, peneirado em peneira malha 325 e calcinado na temperatura de 700°C/1h.

A síntese por reação de combustão para preparação dos pós de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ envolveu uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitratos), e um combustível (uréia), como agente redutor, preparada de acordo com a composição estequiométrica estabelecida de acordo com os conceitos da química dos propelentes [13]. Para esta mistura redox foram utilizados nitrato de zinco [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] nitrato de ferro [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$], nitrato de níquel [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] e uréia – [$CO(NH_2)_2$]. Os reagentes foram misturados em um cadinho de sílica vítrea e submetidos a um pré-aquecimento em resistência espiral, a temperatura aproximada de

600 ° C em seguida induzido em forno microondas Modelo ME27S, marca Eletrolux, pré-programado nas condições de síntese com potência de 900 Watts e 10 minutos de exposição, até a ocorrência da auto-ignição (combustão).

Os pós resultantes de ambos métodos de síntese foram caracterizados por difração de raios X utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD 6000, radiação Cu K que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 40 mA de corrente. Os dados de difração de raios X foram usados para identificação das fases e cálculo do tamanho médio de cristalito a partir da linha de alargamento de raios X (d311) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino, (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer [14]. Os parâmetros de rede foram obtidos através da rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff [15]. Os aspectos morfológicos dos pós, foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra os difratogramas de raios-X dos pós obtidos (a) por método Pechini e (b) por reação de combustão em forno microondas.

Observando os difratogramas dos pós obtidos por Método Pechini e por reação de combustão em microondas, percebe-se que em ambos os pós avaliados a presença de picos bem definidos, característicos da fase $Ni_{0,50}Zn_{0,50}Fe_2O_4$ (ficha padrão JCPDF 52-0278). Estes resultados conferem a forte influência do efeito da condição de aquecimento e do teor de oxigênio na formação da completa cristalização da ferrita Ni-Zn, sem presença de hematita. Na Tabela 1, se encontram expressos os valores dos parâmetros de difração

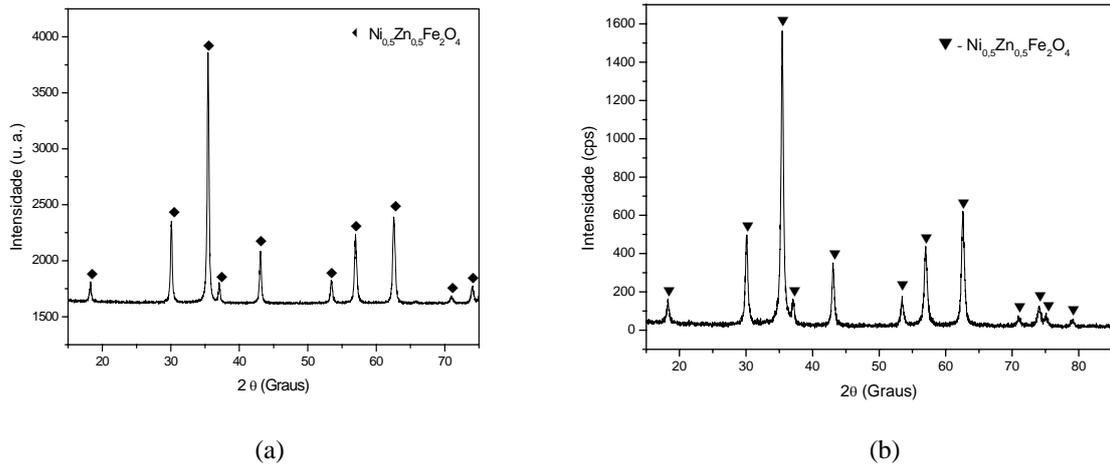


Figura 1. Difratogramas de raios X dos pós de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, obtidos por (a) Pechini e (b) reação de combustão em microondas.

Tabela 1 – Cristalinidade e tamanho médio de cristalito dos pós ferrita Ni-Zn preparados por método Pechini e por reação de combustão em forno de microondas.

Método	Cristalinidade (%)	Tamanho médio de Cristalito (nm)
Pechini	93	33
Combustão	63	23

Os dados de cristalinidade mostram que os pós obtidos pelo método Pechini apresentaram cristalinidade 32,2% maior que os pós obtidos por reação de combustão, isso se deve supostamente as altas temperaturas do tratamento térmico após a obtenção do pó. O tamanho médio de cristalito, para os pós obtidos pelo método Pechini, foi 33,3% superior ao

tamanho de cristalito dos pós obtidos por reação de combustão.

As Figuras 2 (a) e (b) exibem a morfologia, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos pós obtidos por método Pechini e por reação de combustão em microondas, respectivamente.

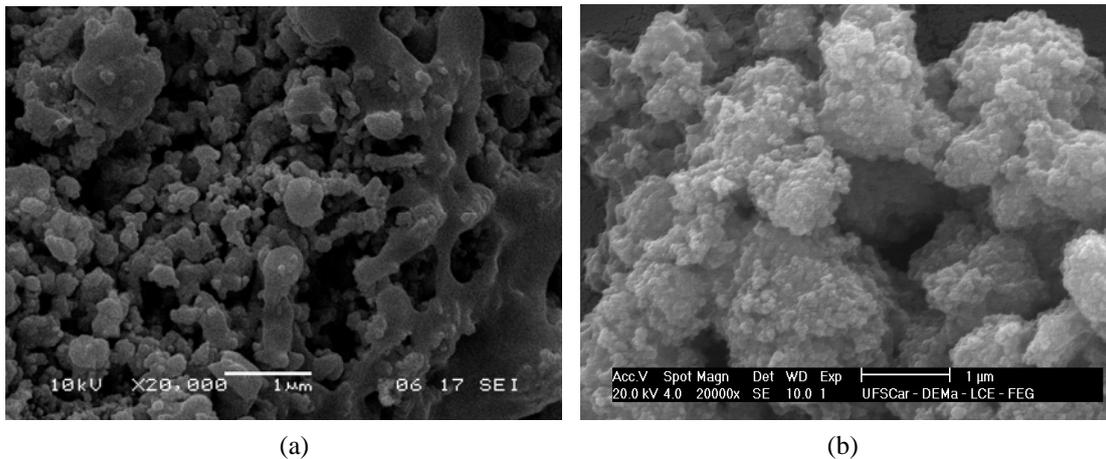


Figura 2: Micrografia obtida por MEV mostrando a morfologia dos pós obtidos por: (a) método Pechini e (b) reação de combustão.

Por meio das micrografias, verificamos de maneira geral, que tanto os pós produzidos por Pechini quanto por reação de combustão apresentam características semelhantes, ou seja, formação de aglomerados com partículas esféricas e de tamanhos nanométricos, na forma de flocos porosos e não densos, porém as amostras obtidas por método Pechini apresentam uma pequena pré-sinterização, com a formação de placa.

4. Conclusão

Ambos os métodos são promissores para a obtenção de pós cerâmicos tendo em vista que ambos os métodos de síntese podem ser recomendados devido a ferrita Ni-Zn ser obtida com sucesso, na forma de pós nanométricos, monofásicos e cristalinos, significativamente mais rápido. Os resultados obtidos neste estudo demonstram que as condições de aquecimento durante a síntese por combustão e por método Pechini afetam as características dos pós obtidos, e que resultou em pós de ferrita Ni-Zn com características excelentes, ou seja, um pó puro, cristalino e com cristais nanométricos (33 e 23 nm).

Agradecimentos

Ao CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e ao PROCAD/CAPES.

Referências

- [1] Argolo, F.; Andrade, H. M. C.; Mascarenhas, A. J. S.; Montoya-Urbina, M.; Sobrinho, E. V. Caracterização de Ferritas do tipo $Cu_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$ preparadas pelo método da combustão. 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas-PE. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.
- [2] Kato, Y.; Takei, T. Japan Patent, 98844, 1932, In: T. Ohiai, *Current Status os Soft Ferrite in Japan*. Journal Physical IV, France, 1997, CI-27.
- [3] Gama, A. M.; Landgraf, F. J. G.; Gouvêa, D.; Rodrigues, D.; Janasi, S. R. Efeito da calcinação e das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas Mn-Zn. 57º Congresso Anual da ABM – Internacional
- [4] Lima, U. R.; Bezerra, M. J. O. S.; Pessoa, R. C.; Nasar, M. C.; Nasar, R. S.; Resende, M. C. Síntese da Ferrita de Níquel Zinco pelo método dos Citratos Precursores. 17 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu-PR.
- [5] Bezerra, M. J. O. S.; Nasar, R. S.; Nasar, M. C.; Rezende, M. C.; Lima, U. R.; Rodrigues, M. K. C. Síntese da Ferrita de MnZn na composição $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ pelo método dos citratos precursores. 17 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu-PR.
- [6] Pessoa, R. C.; Lima, U. R.; Oliveira, J. F.; Nasar, R. S.; Nasar, M. C.; Hwang, M. K. Síntese e caracterização de nanoferritas de NiZnMn obtidas via método do citrato precursor. 18 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas – PE.
- [7] Gama, L., “Estudo e Caracterização da Síntese do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ com Níquel Pelo Método Pechini”, São Carlos, Programa de pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Tese de Doutorado.
- [8] Lelis, M. F. F. Ferritas dopadas com Níquel ou Cobalto. Síntese, Caracterização e Ação Catalítica na Oxidação do Monóxido de Carbono. Tese – Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. 2003.
- [9] Mimani, T., *Alloys J. Comp.* 315 (2001) 123-128. 17.
- [10] Costa, A. C. F. M.; Tortella, E.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A. J. *Mater. Syn. Proc.* (2002) 86-92.
- [11] Hetting G. F., Worl H., Weiter H. H., *Anorg Z., Allg. Chem.* 283 (1956) 207.
- [12] Menezes R. R. et al. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica* 53 (2007) 1-10.
- [13] Jain, R. S.; Adiga, K. C. *Combustion and Flame* 40, (1981) 71-79.
- [14] Kungle, H.; Alexander, L. In “X-ray diffraction procedures”, Wiley, New York, EUA, p. 495, 1962.

[15] Louer, D.; Roisnel, T. *Dicvol91 For Windows*, Laboratoire de Cristalochimie,

Universite de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.