

# SÍNTESE DA FERRITA $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ PELO MÉTODO PECHINI<sup>1</sup>

Raimison Bezerra de Assis<sup>2</sup>

Salomão Sávio Batista<sup>3</sup>

Maurício Roberto Bomio Delmonte<sup>4</sup>

Carlos Alberto Paskocimas<sup>5</sup>

Rubens Maribondo do Nascimento<sup>6</sup>

Fabiana Villela da Motta<sup>7</sup>

## Resumo

As ferritas de níquel-zinco são materiais cerâmicos ferrimagnéticos com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, pertencente ao grupo espacial Fd3m, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nas últimas décadas, pesquisadores da área da ciência dos materiais vêm utilizando técnica de processamento por síntese química visando à melhoria das propriedades eletromagnéticas das ferritas. O método pechini tem um enorme potencial, pois se trata de um processo simples, que se origina de materiais com alta pureza, que leva a obtenção de pós com alta homogeneidade química e alta área de superfície. Este trabalho avalia as características estruturais e morfológicas da ferrita  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtida via método pechini calcinada com energia de microondas. A solução foi submetida à temperatura final de 100°C, até a formação da resina, pré-calcinada a uma temperatura de 350°C/2h e calcinada na temperatura de 800°C/30min em microondas adaptado. Os pós resultantes foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica (ATG/DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados do DRX mostraram a formação da fase única da ferrita. A análise do MEV apresentou partículas aglomeradas com formação de placas longitudinais. O método pechini com calcinação com energia de microondas apresenta ser um método promissor para a obtenção de pós cerâmicos de ferrita de níquel-zinco.

**Palavras-chave:** Ferrita Ni-Zn; Síntese química; Pechini.

## SYNTHESIS OF FERRITE $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ BY METHOD PECHINI

### Abstract

The nickel-zinc ferrites are ceramic materials with ferromagnetic cubic crystal structure of the spinel type, which belongs to space group Fd3m, whose chemical composition is formed by a solid solution of oxides NiO, ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In recent decades, researchers in the field of materials science have used processing technique for chemical synthesis aiming at the improvement of the electromagnetic properties of ferrites. The Pechini method has enormous potential because it is a simple process that originates from materials with high purity, which leads to obtain powders with high chemical homogeneity and high surface area. This study evaluates the structural and morphological characteristics of ferrite  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtained via Pechini method calcined with microwave energy. The solution was submitted to a final temperature of 100°C, until the formation of the resin, pre-calcined at a temperature of 350°C/2h and calcined at a temperature of 800°C/30min microwave adapted. The resulting powders were characterized by X-ray Diffraction (XRD), thermal analysis (TGA/DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of the XRD showed the formation of the single phase of ferrite. The SEM analysis showed agglomerated particles with formation of longitudinal plates. The Pechini method with calcination with microwave energy has to be a promising method for obtaining ceramic powders of nickel-zinc ferrite.

**Key words:** Ni-Zn ferrite; Chemical synthesis; Pechini.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM, UFRN, Natal, RN, Brasil.

<sup>3</sup> Mestrando em Engenharia Mecânica, PPGEM, UFRN; Professor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia (IFBA), Vitória da Conquista, BA, Brasil.

<sup>4</sup> Químico. Professor Doutor, Depto. de Eng. de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro de materiais. Professor Doutor, Depto. de Eng. de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.

<sup>6</sup> Engenheiro mecânico. Professor Doutor, Depto. de Eng. de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.

<sup>7</sup> Engenheira química. Professora Doutora, Depto. de Eng. de Materiais, UFRN, Natal, RN, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

As ferritas Ni-Zn vêm sendo investigadas de forma ampla e detalhada nos últimos anos, muito tem sido publicado no que se refere as suas propriedades e métodos de obtenção, frente a caracterização em função de diversos fatores, sendo melhoradas com aplicação das novas tecnologias.<sup>(1)</sup> Ferritas da série Ni-Zn são materiais cerâmicos que apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio, pertencente ao grupo espacial Fd3m, sendo materiais ferrimagnéticos, tendo em sua composição química uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O óxido de ferro na forma de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) constitui em torno de 70% em peso de sua composição.<sup>(2)</sup> As ferritas Ni-Zn com estrutura cúbica são formadas por oito unidades do tipo AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **A**, corresponde a um cátion divalente nos interstícios tetraédricos e **B** a um cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura cúbica de face centrada formada pelos átomos de oxigênio.<sup>(3)</sup>

As propriedades físico-químicas são tecnologicamente importantes para a indústria, dessa forma, possibilita uma gama de aplicação tecnológica, tais como: catalisadores heterogêneos em processos químicos para reação de deslocamento de vapor de água e oxidação seletiva de CO,<sup>(4,5)</sup> absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) para diferentes faixas de frequência,<sup>(6,7)</sup> pigmentos,<sup>(8)</sup> ferrofluidos<sup>(9)</sup> e marcadores magnéticos.<sup>(10)</sup>

Métodos químicos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados para obtenção de ferritas, dentre eles, se destaca o Método Pechini.<sup>(11)</sup> O método se baseia na obtenção de poliésteres a partir de citratos metálicos, que após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização. O Método Pechini foi desenvolvido para obter pós de óxidos multicomponentes tendo composição homogênea e alto grau de pureza, como: filmes finos, fibras, materiais dielétricos entre outros, com estequiometria controlada. O tratamento térmico de materiais cerâmicos baseado no aquecimento por microondas tem se tornado muito importante em várias aplicações industriais, devido as vantagens que a técnica tem se comparada ao método convencional de aquecimento.<sup>(12)</sup> No processamento de materiais cerâmicos, o uso do forno de microondas tem sido utilizado para: síntese, secagem, calcinação e sinterização, oferecendo vantagens como redução de energia, tempo de processamento e homogeneidade da microestrutura dos corpos cerâmicos.<sup>(13)</sup>

Este trabalho tem como objetivo avaliar as características estruturais e morfológicas da ferrita Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtida pelo Método Pechini com calcinação por microondas.

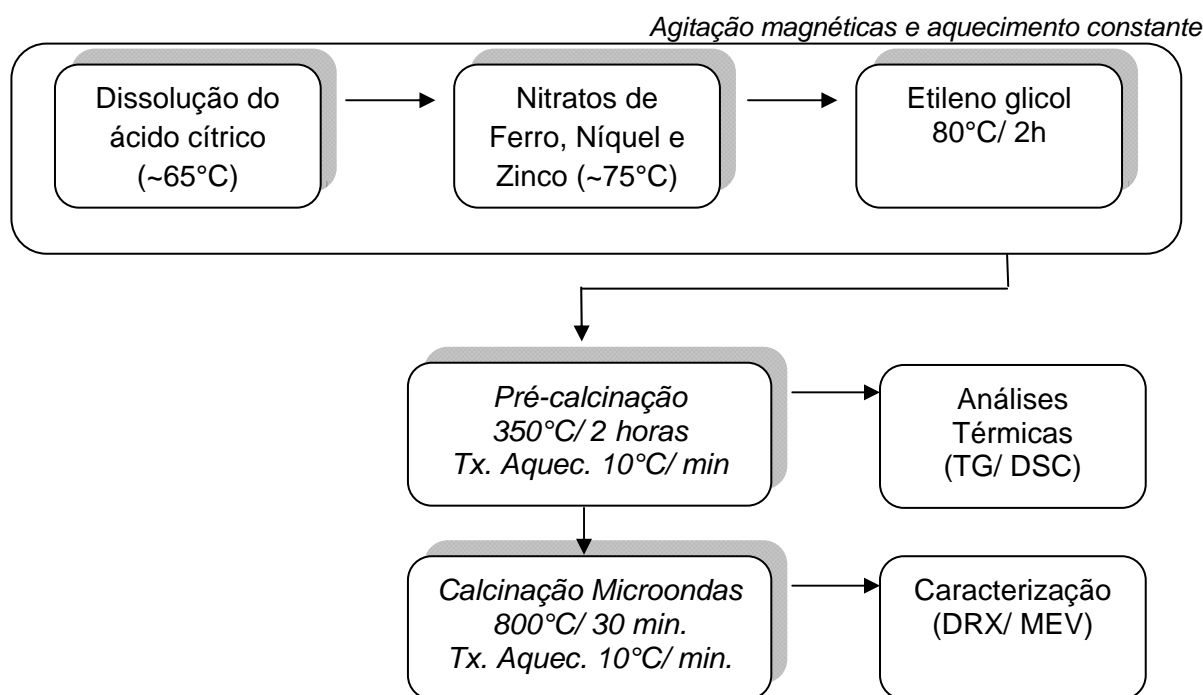
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes de partida foram: ácido cítrico, nitrato de ferro, nitrato de níquel, nitrato de zinco e etilenoglicol. Os reagentes, grau de pureza, procedência e as massas utilizadas estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Reagentes utilizados na síntese pelo Método Pechini

Reagente	Pureza	Procedência	Massa utilizada
Ácido Cítrico (AC)	99,5%	Vetec	39,79g
Nitrato de Ferro Nonahidratado	98 %	Aldrich	17,00g
Nitrato de Níquel Hexahidratado	98%	Vetec	3,06g
Nitrato de Zinco Hexahidratado	98%	Aldrich	3,13g
Etileno Glicol (EG)	98%	Synth	28,53g

O ácido cítrico foi dissolvido na água a uma temperatura de 65°(40% - AC/ 60% - EG), em seguida adicionados o nitrato de ferro, nitrato de níquel e nitrato de zinco a uma temperatura de 75°C, numa proporção 3:1 (AC:Metal), havendo então a formação dos citratos metálicos. O etileno glicol foi adicionado por último para promover a polimerização. A síntese foi assistida por agitação e aquecimento constante (Figura 1). A resina polimérica obtida pelo método pechini foi pré-calcinada a 350°C durante 2 horas para eliminar parte dos compostos orgânicos, obtendo assim o pó precursor. O pó foi calcinado em forno microondas adaptado a 800°C durante 30 minutos com taxa de aquecimento de 10°C/min, resultando no pó cerâmico  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .



**Figura 1.** Metodologia da síntese e calcinação por microondas da  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

O pó precursor foi caracterizado pela análise termogravimétrica (ATG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um analisador termogravimétrico modelo Netzsch STA 449F com massa em torno de 15 mg, sob fluxo de ar sintético, taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 950°C. O pó da ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  foi caracterizado estruturalmente e morfológicamente por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para análise de DRX foi utilizado um difratômetro de raios X mod. Shimadzu XRD 7000, com radiação Cu K $\alpha$

que opera em tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente e uma faixa de varredura de 10° a 80°, através da técnica do pó. A micrografias foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) mod. TM 3000 Hitachi High Technologies, utilizando tensão de 15 kV.

### 3 RESULTADOS

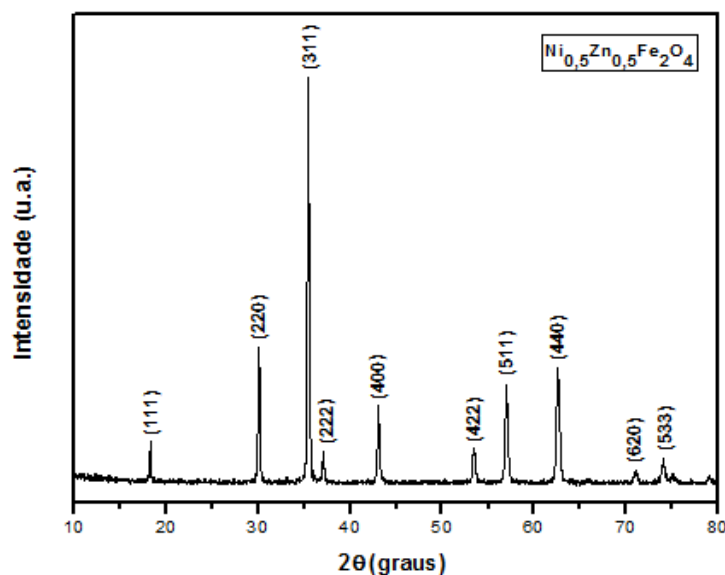


Figura 2. Difratoograma de Raios-X da  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

Tabela 2. Padrões cristalográficos da ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$

Ferrita	$\delta$ (nm)	a (Å)	Vol. Cel. Unit. (m <sup>3</sup> )
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	101,06	8.39	$5,982 \times 10^{-28}$

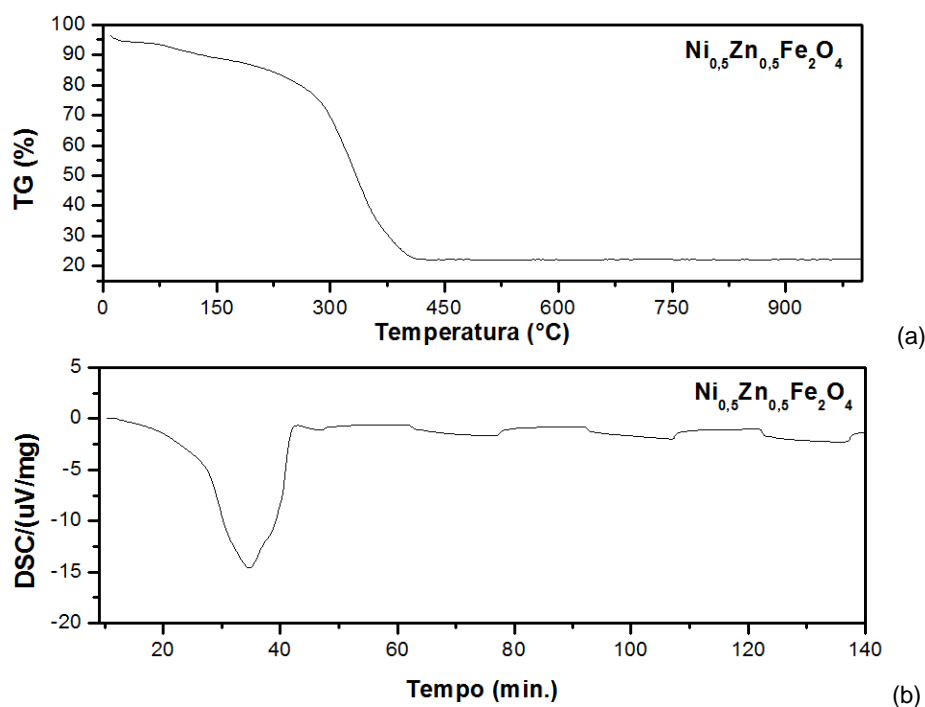


Figura 3. Análises térmicas do pó precursor calcinado a 350°C/ 2h por (a) análise termogravimétrica (TG) e (b) análise por calorimetria exploratória diferencial.

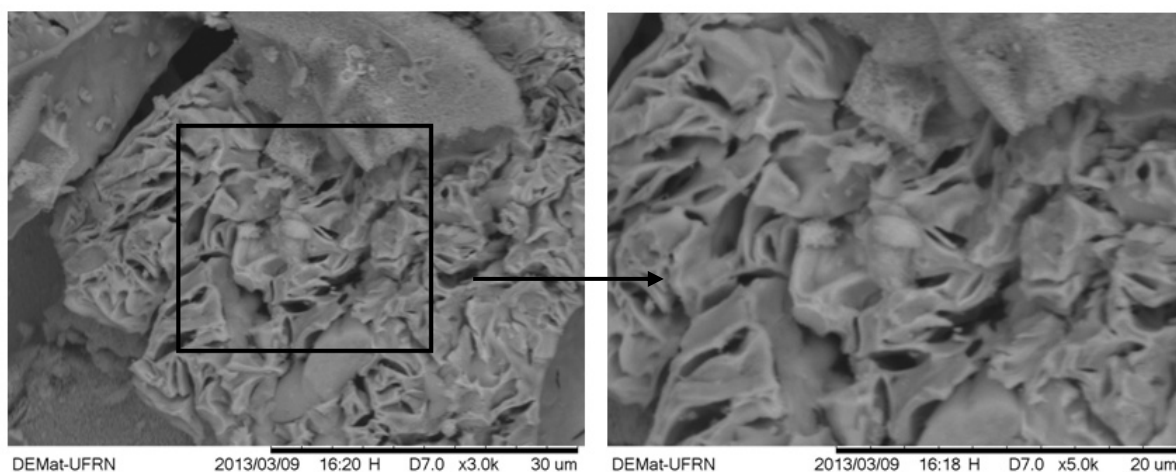


Figura 4. Micrografias da  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  calcinada por energia de microondas.

#### 4 DISCUSSÃO

Os resultados do difratograma de raios-X apresentado na Figura 2 da ferrita calcinada a  $800^{\circ}C$ / 30 minutos, identifica a fase correspondente à estrutura de espinélio da ferrita Ni-Zn evidenciando fase única. Todas as reflexões de Bragg foram correspondente a estrutura de espinélio, os picos se apresentam bem definidos e de alta intensidade. Os padrões cristalográficos como tamanho de cristalito ( $\delta$ ), parâmetro de rede ( $a$ ) e volume da célula unitária ( $a^3$ ) são apresentados na Tabela 2. O tamanho de cristalito ( $\delta$ ) foi calculado a partir da linha de alargamento de raios x (pico  $d_{311}$ ) usando-se a equação de Scherrer,<sup>(14)</sup> descrita pela Equação 1, no qual apresentou tamanho de 101,06 nm, causado pela temperatura de calcinação.

$$\delta = 0,9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

A temperatura de calcinação a  $800^{\circ}C$  conduziu não só uma maior cristalinidade como também o tamanho de partícula. O parâmetro de rede ( $a$ ) apresentado na Tabela 2 foi de 8,39 Å, calculado a partir do software Unit Cell,<sup>(15)</sup> assim como o volume da célula unitária ( $5,982 \times 10^{-28} m^3$ ). O parâmetro de rede e o volume da célula unitária em torno de 8,39 Å e  $5,982 \times 10^{-28} m^3$ , respectivamente, estão de acordo com trabalhos reportados na literatura.<sup>(16,17)</sup>

A Figura 3 apresenta as curvas das análises térmicas pela (a) análise termogravimétrica (ATG) e (b) calorimetria exploratória diferencial (DSC) do pó precursor, após a pré-calcinação a uma temperatura  $350^{\circ}C$  durante 2 horas. Através da curva, observa-se que o material apresenta a primeira perda de massa entre  $30$  e  $230^{\circ}C$  aproximadamente, que pode relacionar com a evaporação da água e os gases adsorvidos da ferrita.<sup>(18)</sup> As mudanças mais significativas da perda de massa foram apresentadas em torno de  $290^{\circ}C$  até aproximadamente  $380^{\circ}C$ , devido à combustão e a perda de material orgânico, com perda de massa em torno de 60%. Observa-se que o material é termicamente estável, não havendo picos até a temperatura de  $100^{\circ}C$ , o que confirma a alta estabilidade térmica da ferrita Ni-Zn. Através da curva DSC, observa-se um pico exotérmico significativo em torno de 34 minutos, atribuído ao início da eliminação dos compostos orgânicos conforme o ATG aproximadamente a  $200^{\circ}C$ .

A Figura 4 apresenta as micrografias dos pós obtidos calcinados em forno microondas. A temperatura assim como a calcinação por energia de microondas, influenciou no tamanho de cristalito e larga distribuição de partículas. Observa-se a



formação de blocos porosos (não densos) oriundos do processo da calcinação (eliminação de material orgânico), com características irregulares, constituídas de aglomerados de partículas finas com porosidade interparticular. Esses blocos são definidos morfologicamente como aglomerados de características moles ou friáveis (constituídas de ligações fracas) e de fácil desaglomeração. Observa-se placas com superfícies rugosas como resultado do efeito do aquecimento volumétrico (dentro para fora) por microondas na morfologia do material.

## 5 CONCLUSÃO

A obtenção de pós de ferrita  $Ni_{0,75}Zn_{0,25}Fe_2O_4$  pelo método Pechini com calcinação por microondas se mostrou eficiente quanto ao baixo consumo de energia e a qualidade das propriedades estruturais e morfológica do material. Resultados do DRX induzem a possibilidade de se obter ferrita monofásica (fase espinélio) com calcinação por microondas em tempo relativamente curto, assim como morfologia com qualidade superior ao aquecimento convencional. Conclui-se que o método pechini apresenta vantagens significativas para obtenção de ferritas, como o bom controle estequiométrico, alta homogeneidade química, qualidade da microestrutura e morfologia, influenciada pelo aquecimento por microondas e dessa forma, evidenciando uma técnica promissora.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES e ao Programa de Pós- graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela disponibilidade de recursos de materiais.

## REFERÊNCIAS

- 1 BRITO, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. *Cerâmica* 52, p. 221-231, 2006.
- 2 RANE, K. S.; VERENKAR, V. S. M.; SWANT, P. Y. Hydrazine method of synthesis of  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  useful in ferrites preparation. Part IV – preparation and characterization of magnesium ferrite,  $MgFe_2O_4$  from  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylate-hydrazinates. *Journal of Materials Science Materials Electronics*, v. 10, p. 133-140, 1994.
- 3 MOURA, A. E. G. Síntese, sinterização e caracterização de ferritas à base de Ni-Zn. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 105 f. 2008.
- 4 SANTOS, P. T. A et al. Synthesis of a  $NiFe_2O_4$  Catalyst for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide (PROX). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 483, p. 399-401, 2009.
- 5 SANTOS, P. T. A. et al. Evaluation of  $NiFe_2O_4$  Spinel, Synthesized by Combustion Reaction, as a Catalyst for Selective CO Oxidation. *Materials Science Forum*, Vols. 660-661, p. 771-776, 2010.
- 6 BEZERRA, D. C. et al. Development of Polyamide6/Ferrite Composites for Absorbers of Electromagnetic Radiation. *Materials Science Forum* Vols. 660-661, p. 922-927, 2010.
- 7 BEZERRA, D. C. et al. Compósitos de PA 6/ferrita  $NiFe_2O_4$ . Parte 1 – Caracterização estrutural e morfológica. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4, p. 01-11, 2009.
- 8 COSTA, A. C. F. M. et al. Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 2033-2037, 2008.

- 9 SCHETTINO JUNIOR, M. A. Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física. Vitória 2009.
- 10 Roca, A. G. Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC - Departamento de Materiales Particulados Universidad Complutense de Madrid Departamento de Química Física I Madrid, febrero 2009.
- 11 PECHINI, M. P., U.S. Patent nº 3.330.697, 1967.
- 12 BINNER, J. J. G. P. (editor): *Advanced Ceramic Processing and Technology*. Noyes Publications, volume 1, USA, 1990.
- 13 Menezes, R. R. et al. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica* 53, p. 1-10, 2007.
- 14 AZÁROFF, L. V, "Elements of X-ray crystallography", McGraw-Hill Book Company, 1968.
- 15 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(1997) 65-67].
- 16 KOTHAWALE, M. M. et al. Characterization and Magnetic Properties of Nanoparticle  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  Ferrites Prepared Using Microwave Assisted Combustion Method. *J Supercond Nov Magn* (2012) 25:1907–1911.
- 17 OLHERO, S. M. et al. Co-precipitation of a Ni–Zn ferrite precursor powder: Effects of heat treatment conditions and deagglomeration on the structure and magnetic properties. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, p. 2469–2476, 2012.
- 18 RAHIMI, M. et al. The effect of zinc doping on the structural and magnetic properties of  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . *J Mater Sci* (2013) 48:2969–2976.