

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES HIPERFINAS DE FERRITAS DE NÍQUEL E ZINCO OBTIDAS POR COPRECIPITAÇÃO E SOL-GEL

Adriana Silva de Albuquerque¹ e Waldemar Augusto de Almeida Macedo²

RESUMO

Investigou-se a obtenção por coprecipitação de ferritas de NiZn, $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, e suas propriedades hiperfinas. As amostras foram preparadas utilizando-se nitratos metálicos como precursores e, como precipitante, NH_4OH ou $NaOH$. Os pós obtidos foram calcinados e caracterizados por difração e fluorescência de raios-X e espectroscopia Mössbauer. A fase líquida foi analisada por absorção atômica. Observou-se variações de tamanhos de partículas, relacionadas com a variação do modo de preparação e, conseqüentemente, propriedades hiperfinas diferentes. A espectroscopia Mössbauer revelou o superparamagnetismo das ferritas de partículas menores que 30nm. Apresentou-se, também, resultados preliminares de obtenção por sol-gel de ferritas dispersas em alumina.

ABSTRACT

The synthesis by coprecipitation of the NiZn ferrite, $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, and its hyperfine properties were studied. The specimens were prepared using metallic nitrates as precursor and the precipitation were promoted by addition of NH_4OH or $NaOH$. The obtained powders were calcined and characterized by X-ray diffraction and fluorescence, and Mössbauer spectroscopy. The liquid phase was analysed by atomic absorption. The powders presented different particles size related with changing in the preparation method and different hyperfine properties. Mössbauer spectroscopy revealed the superparamagnetism of the samples that presented particles smaller than 30nm. Preliminary results of obtention by sol-gel method of ferrites were presented.

1) Introdução

Ferritas são óxidos magnéticos complexos que contêm o óxido férrico (Fe_2O_3) como componente magnético básico. A estrutura das ferritas pode ser cúbica, do tipo granada ou espinelial, ou hexagonal. As ferritas de níquel e zinco apresentam configuração cúbica espinelial, baseada em uma rede de face centrada de íons de oxigênio. Cada célula contém oito unidades de fórmula do tipo $(Zn_xFe_{1-x}) [Ni_{1-x}Fe_{1+x}] O_4$. Portanto, existem, em cada célula unitária, 32 ânions de O^{2-} , 16 cátions Fe^{3+} e 8 cátions Ni^{2+} e Zn^{2+} , formando 64 sítios tetraédricos (A) e 32 sítios octaédricos [B]. Estes sítios são assim chamados por possuírem ao seu redor 4 ou 6 íons de oxigênio, respectivamente. Na fórmula acima, os cátions metálicos em () ocupam os sítios tetraédricos e os cátions metálicos em [] ocupam os sítios octaédricos (1 e 2).

¹ Mestre em Engenharia Química, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear- CNEN, Tecnologista Pleno I e Universidade Estadual de Campinas, Doutoranda em Engenharia Química.

² Doutor em Física, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear- CNEN, Supervisor e Pesquisador Titular.

As ferritas de Ni e Zn são materiais tecnologicamente importantes devido principalmente às suas aplicações na indústria eletrônica, como por exemplo, na fabricação de núcleos magnéticos e cabeçotes para leitura/gravação de fitas ou discos digitais de alta frequência. Muitas das aplicações requerem alta densidade, baixa porosidade e microestrutura controlada, características de partículas ultrafinas (3).

O método tradicional de fabricação de materiais cerâmicos envolve altas temperaturas ($>1200^{\circ}\text{C}$) e resulta na obtenção de partículas de tamanho médio na ordem de micrômetros. Através de métodos não convencionais, que utilizam temperaturas relativamente baixas, tais como o processamento coprecipitação e sol-gel, pode-se obter ferritas com partículas nanométricas, com alto grau de pureza e homogeneidade.

A coprecipitação consiste na preparação de uma solução contendo os cátions necessários para a formação do produto final, à qual adiciona-se um agente precipitante. O produto final é obtido pelo tratamento térmico do precipitado resultante. O processo sol-gel envolve a transformação de um sol (dispersão líquida de partículas coloidais) num material onde partículas maiores se interconectam para formar uma rede sólida, o gel que é, então, calcinado.

Neste trabalho foram investigadas a obtenção de ferritas de níquel e zinco por coprecipitação e as propriedades hiperfinas deste material. Aqui são também apresentados resultados preliminares da obtenção pelo método sol-gel e caracterização de ferritas dispersas em matriz de alumina.

2) Metodologia

As amostras de ferrita foram preparadas pelo método de coprecipitação, utilizando-se como agentes precursores os nitratos $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dissolvidos em água deionizada, em quantidades estequiométricas para a obtenção de 3,0 g de produto final. Após 2 horas de agitação magnética, adicionou-se à solução precursora o agente precipitante, mantendo-se a agitação por mais 10 minutos. A solução resultante permaneceu em repouso por aproximadamente 20 horas, para decantação do precipitado. O sobrenadante foi retirado e o precipitado lavado com água deionizada. O procedimento lavagem-decantação-separação foi repetido até a solução sobrenadante apresentar pH neutro, de modo a eliminar o NaNO_3 formado durante a reação. O precipitado foi seco em estufa a 100°C , por 24 h, e posteriormente calcinado por 2 horas. Neste procedimento, variou-se os seguintes parâmetros: concentração da solução precursora (C), correspondendo à massa de nitratos de Fe, Ni e Zn por volume de água (1g/20ml e 1g/10ml), tipo de precipitante (NH_4OH , 1,0 M e NaOH , 2,5 M), quantidade de precipitante (30, 70 e 200 ml) e temperatura de calcinação (600 e 750°C). A Tabela I mostra as condições de preparação das amostras.

As soluções sobrenadantes foram analisadas por absorção atômica, para determinação da quantidade de Fe, Zn e Ni perdidos durante a reação. Os pós de ferrita foram analisados por difração de raios-X (com radiação $\text{CuK}\alpha$), para identificação das fases presentes e determinação do tamanho médio

das partículas, e por fluorescência de raios-X, para determinação das porcentagens de óxidos de Fe, Ni e Zn. As propriedades hiperfinas dos pós foram determinadas por espectroscopia Mössbauer. Os espectros foram obtidos usando uma fonte de ^{57}Co (Rh), com fonte e absorvedor a temperatura ambiente, e gravados em um analisador multicanal conectado a um transdutor CMTE. Os espectros foram analisados em linhas Lorentzianas com o auxílio do programa Normos de ajuste, que utiliza o método dos mínimos quadrados.

Tabela I- Condições de preparação das amostras

Amostra	1	2	3	4	5
C (g de nitratos/ml de água)	1/10	1 / 20	1 / 20	1 / 20	1 / 20
Agente precipitante	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NH ₄ OH
Quantidade de precipitante (ml)	70	70	200	200	30
Temperatura de calcinação (°C)	600	600	600	750	600

3) Resultados e discussão

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras 1 e 5. As amostras 1, 2, 3 e 4, onde o precipitante usado foi o hidróxido de sódio (NaOH), apresentaram difratogramas característicos das ferritas de níquel e zinco (4), como o da Figura 2(a) (DRX da amostra 1). Os resultados de fluorescência de raios-X indicam que nestas amostras as porcentagens de óxidos de Fe, Zn e Ni são adequadas para formação da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ou seja, valores próximos a 17% de ZnO, 16% de NiO e 67% de Fe_2O_3 . Estes resultados são confirmados pela técnica de absorção atômica, que mostrou a presença apenas de traços de Fe, Ni e Zn no sobrenadante, indicando que não houve perda significativa destes elementos durante a coprecipitação.

Nos experimentos utilizando-se hidróxido de amônio (NH₄OH) como precipitante, variou-se a quantidade adicionada deste reagente, de 15 a 400 ml. Em todos os casos houve perda significativa de Ni e Zn, por complexação destes elementos pela amônia (5). Estes experimentos são exemplificados pela amostra 5, que apresentou a hematita como fase predominante, como pode ser observado no DRX da Figura 1(b) (4). A perda de Ni e Zn durante a reação é indicada pela cor azulada da solução sobrenadante, pela fluorescência de raios-X (aproximadamente, 12% de NiO e 14% de ZnO) e por absorção atômica (perda de aproximadamente 45% de Ni e 33% de Zn para o sobrenadante). Embora seja possível a obtenção da ferrita de Ni e Zn utilizando-se NH₄OH, como foi demonstrado em outros trabalhos (6), as condições são mais específicas e rigorosas do que no caso da utilização do precipitante NaOH.

O diâmetro médio D das partículas de ferrita, conforme determinado por DRX, é mostrado na Tabela II. D foi determinado pela largura do pico mais intenso do difratograma, usando-se a equação (6):

$$D = 0,9.\lambda / B.\cos\theta,$$

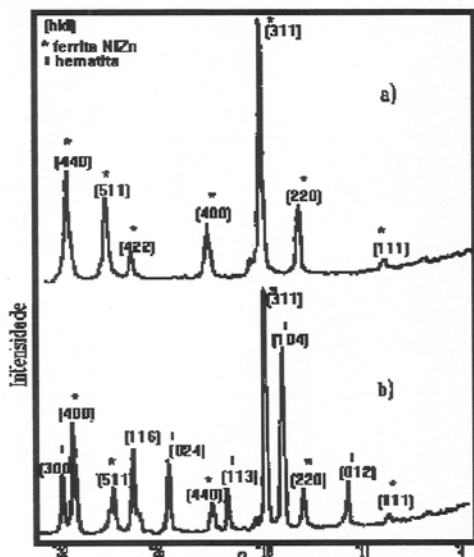


Figura 1 - Difratomogramas de raios-X: a) amostra 1, b) amostra 5.

Comparando-se as amostras 1 e 2, nota-se que a utilização de solução precursora mais concentrada leva à obtenção de ferrita com partículas menores. Isto se deve ao fato de que a concentração elevada de precursores favorece uma maior nucleação de partículas de ferrita, impedindo o crescimento de cristais grandes⁽⁴⁾. Usando-se maior quantidade de NaOH (amostra 2 versus amostra 3) ou temperatura de calcinação mais elevada (amostra 4 versus amostra 3) obtém-se partículas maiores, em acordo com o obtido em outros trabalhos (6 e 7).

A Figura 2 mostra os espectros Mössbauer das amostras 1 a 5, obtidos a temperatura ambiente. Os pontos são os dados experimentais e as linhas contínuas representam os ajustes teóricos.

Os espectros Mössbauer das amostras 3 e 4 foram ajustados utilizando-se dois sextetos magnéticos, correspondendo à distribuição de Fe³⁺ nos sítios tetraédricos (A) e nos sítios octaédricos [B], sendo que os parâmetros hiperfinos derivados dos ajustes estão listados na Tabela III.

Os parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras 3 e 4, à temperatura ambiente, estão de acordo com resultados publicados anteriormente para ferrita estequiométrica de Ni e Zn (1). A relação entre as áreas dos sítios B e A obtida nos ajustes é aproximadamente 3. Este valor é coerente com a distribuição de cátions (Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O₄ para x igual a 0,5, ou seja, a relação Fe[B]/Fe(A) é igual a 3.

Como pode ser notado na Figura 2(a) e (b), as amostras 1 e 2 apresentaram, à temperatura ambiente, espectros típicos de relaxação superparamagnética, ao invés de sextetos bem definidos, como as amostras 3 e 4. Tal comportamento é atribuído ao menor tamanho médio das partículas de ferrita nessas amostras.

sendo λ o comprimento de onda dos raios-X, θ o ângulo de difração e B a largura, à meia altura, do pico mais intenso da amostra. O cálculo de B leva em consideração o alargamento do pico de difração causado pelo equipamento utilizado, obtido pela medida do pico de um padrão (quartzo). Para o cálculo de B, a relação usada foi:

$$B^2 = (B_m)^2 - (B_q)^2,$$

onde B_m refere-se ao alargamento medido diretamente do difratograma e B_q é aquele medido para o quartzo.

Tabela II- Diâmetros médios das partículas

amostra	1	2	3	4	5
D (nm)	23	28	32	40	38

Os espectros Mössbauer das amostras 1 e 2 foram ajustados a uma única distribuição de campos hiperfinos. À temperatura ambiente, tais amostras apresentaram campos hiperfinos médios iguais a 21,4 T e 32,4 T e desvios isoméricos médios iguais a 0,31 mm/s e 0,29 mm/s, respectivamente. A Figura 3 mostra espectros a temperatura ambiente (300K) e a 77K para a amostra 1, indicando que com o abaixamento da temperatura houve a formação de sexteto magnético, confirmando o superparamagnetismo desta amostra. O espectro (e) da Figura 2 ilustra o grande teor de hematita presente na amostra 5.

Tabela III- Parâmetros Mössbauer obtidos para as amostras 3, 4 e 5. (* Com relação ao α -Fe)

Amostra		BHF (T)	*IS (mm/s)	Q (mm/s)
3	sítio A	38,08 \pm 0,12	0,29 \pm 0,003	-0,08 \pm 0,02
	sítio B	44,73 \pm 0,03	0,36 \pm 0,003	-0,21 \pm 0,01
4	sítio A	38,35 \pm 0,27	0,38 \pm 0,003	-0,06 \pm 0,02
	sítio B	45,03 \pm 0,03	0,36 \pm 0,003	-0,01 \pm 0,01
5	F ₂ O ₃	51,0	0,37	0,16
	Outros	51,00 \pm 0,62	0,36 \pm 0,002	-0,26 \pm 0,23

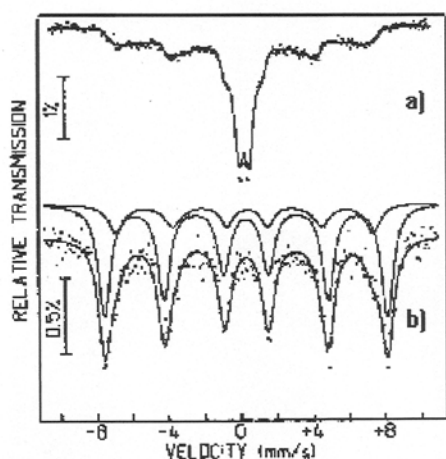


Figura 3- Espectros Mössbauer da amostra 1: (a) 300K e (b) 77K

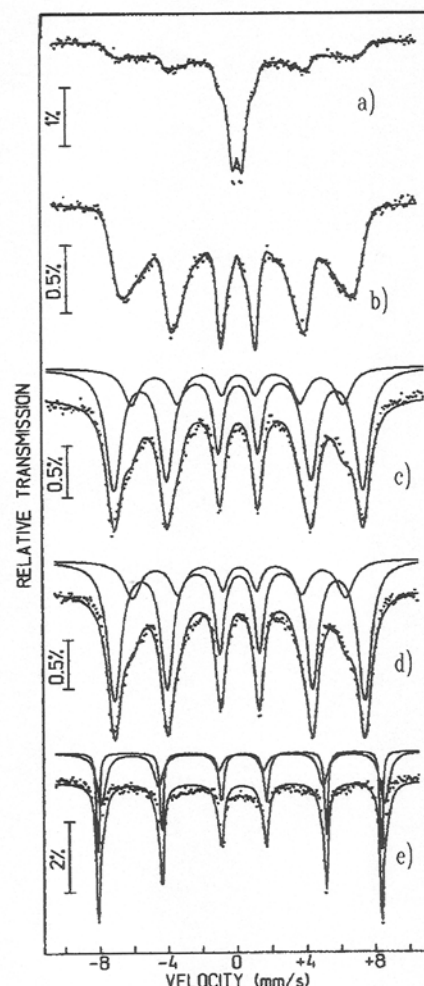


Figura 2- Espectros Mössbauer (300K) das amostras 1(a), 2(b), 3(c), 4(d) e 5(e).

4) Obtenção de ferritas por sol-gel: resultados preliminares

São apresentados aqui os resultados referentes a uma amostra representativa do conjunto de experimentos onde utilizou-se o método sol-gel de preparação de ferritas.

A amostra I foi preparada dissolvendo-se, inicialmente, os nitratos de níquel, zinco e ferro em água deionizada. Após 30 minutos, adicionou-se à solução de nitratos 10 gramas de $Al(OC_3H_7)_3$ e gotas de ácido nítrico concentrado. As proporções molares utilizadas foram as seguintes: 1,0 $Al(OC_3H_7)_3$: 0,5 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$: 0,125 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 0,125 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 75 H_2O : 0,07 HNO_3 . Toda a reação ocorreu sob agitação constante, mantendo-se a temperatura entre 80 e 85°C. Após o volume da mistura reduzir para um terço do volume inicial, a mistura viscosa foi derrada em recipiente plástico, tampado, e

colocado em estufa a 80°C, por 96 horas, para secagem. O material seco foi calcinado a 600°C, por 2 horas e caracterizado por difração de raios-X e por espectroscopia Mössbauer.

O difratograma de raios-X da amostra I indica a presença de ferritas de níquel e zinco, $Zn_1Ni_{1-x}Fe_2O_4$, e também de outros materiais, tais como ZnO_2 e $FeAl_2O_4$ em Al_2O_3 .

Espectros Mössbauer da amostra I a temperatura ambiente (300K) e a 196°C negativos (77K) e foram ajustados pelo programa Normos, utilizando-se um dubleto quadrupolar. O fato de não ocorrer a formação de sexteto magnético a baixa temperatura, como ocorreu para a amostra 1 da coprecipitação, indica que este material é paramagnético, e não superparamagnético. Os valores obtidos para o desvio isomérico foram $0,325 \pm 0,005$ (300K) e $0,432 \pm 0,002$ (77K), que correspondem aos valores encontrados por Daniels e Rosencwaig (1), para ferritas de níquel e zinco com valores de x maior do que 0,8. Os valores de desdobramento quadrupolar encontrados são maiores dos que encontrados na literatura (1). Esta diferença é decorrente da presença de outros materiais além da ferrita de níquel e zinco.

5) Conclusões

Ferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foram obtidas por coprecipitação de nitratos metálicos, usando-se hidróxido de sódio como precipitante. Parâmetros como quantidade de agente precipitante, concentração da solução precursora e temperatura de calcinação, são determinantes no tamanho médio das partículas de ferrita obtidas, influenciando, conseqüentemente, as propriedades hiperfinas de tais materiais. Partículas menores do que 30 nm apresentaram relaxação superparamagnética, à temperatura ambiente, conforme determinado por espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe .

A obtenção de ferrita de NiZn por sol-gel encontra-se em desenvolvimento.

6) Referências

- (1) DANIELS, J.M.; ROSENCWAIG, Canadian J. of Phys., V.48, n.4, p.381-396, 1970.
- (2) CHEN, C.W. Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials, Dover Publ., Inc., NY, 1986.
- (3) PANNAPARAYIL, T.; MARANDE, R.; KOMARNENI, S.. J. Appl. Phys., V.64, n.10, p.5641-5643, 1988.
- (4) Internacional Center for Diffraction Data/Joint Comm. Powder Diffraction Standards, n.8-234, 13-534.
- (5) VOGUEL, A.I. Gravimetria in: Análise Inorgânica Quantitativa, Ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, p.300-308, 1984.
- (6) PASSOS, A.C.; et alli. Anais do 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.774-777, 1995.
- (7) CULLITY, B.D. Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publ. Comp. Inc., 3th ed. p.259-261, 1967.