

SINTESE E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE HEXAFERRITA DE BÁRIO PRODUZIDAS PELO MÉTODO DOS PERCUSORES POLIMÉRICOS

Sheila Bernhard Galvão¹, sheilabernhard@yahoo.com.br

José Flávio Timóteo Júnior, jftjunior21@yahoo.com.br¹

Gudson Nicolau Melo, gudson.nicolau@gmail.com¹

Kesia Karina Souto, kesiasouto@hotmail.com¹

Carlos Alberto Paskocimas, PASKOCIMAS@ufrnet.br¹

¹Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

Resumo: Nas últimas décadas vários tipos de cerâmicas magnéticas têm sido desenvolvidas para aplicação como magnetos permanentes. As hexaferritas de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) que possuem a estrutura da magnetoplumbita, são amplamente utilizadas como ímãs permanentes devido sua alta coercividade, estabilidade química, baixo custo e apresentam excelentes propriedades magnéticas. Possuem um largo campo de aplicação que vai desde dispositivos eletrônicos, tais como, equipamentos médicos, satélites, sistemas do armazenamento de dados, sistemas de comunicação sem fio entre outros. Existem vários métodos de preparação de partículas ultrafinas de $BaFe_{12}O_{19}$. Neste trabalho estudou-se a síntese das nanopartículas pelo método percusores poliméricos com subseqüentes condições de tratamento térmico, utilizando-se como precursores o carbonato de bário e o nitrato de ferro. Após a síntese as amostras foram caracterizadas por DRX, MEV e caracterização magnética. Os resultados mostram a obtenção de um pó monofásico com tamanhos de partículas em torno de 100nm.

Palavras-chave: Domínios magnéticos; Hexaferrita; método Pechini; nanopartículas; precursores poliméricos.

1. INTRODUÇÃO

A ciência e a tecnologia de materiais têm contribuído extraordinariamente para o conhecimento das propriedades fundamentais da matéria e uso desta em dispositivos tecnológicos. Os materiais magnéticos desempenham papel muito importante em diversas aplicações tecnológicas. As hexaferritas de bário têm sido amplamente usadas como magnetos permanentes, devido a suas excelentes propriedades magnéticas, tais como, alta temperatura de Curie, anisotropia magnética e alta coercividade (Hench, 1990, Huang, 2003, Munir, 1987). Sua estrutura baseia-se em um empacotamento compacto de íons de oxigênio e bário com cátions férricos nas cinco possíveis posições intersticiais, conforme representado na Fig 1 (LIU, 2004, R. Valenzuela, 1994). As hexaferritas de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) são utilizadas em materiais que encontram aplicações em dispositivos eletrônicos, tais como, equipamentos médicos, satélites, sistemas do armazenamento de dados, sistemas de comunicação sem fio entre outros (Folks, 1998, Wohlfarth, 1987). As propriedades gerais deste sistema apresentam-se fortemente relacionadas à microestrutura e morfologia, sendo que, a diminuição no tamanho de partículas resulta em vantagens na maioria das aplicações, principalmente as voltadas à miniaturização de dispositivos em tecnologias modernas. Estes materiais cerâmicos magnéticos, com estrutura do tipo magnetoplumbita $Pb(Fe, Mn)_{12}O_{19}$ (Sandoval, 2008), são convencionalmente preparados por mistura de óxidos. As magnetoplumbitas representam uma parte importante das atuais pesquisas tanto em física do estado sólido, quanto em química e materiais.

Neste trabalho foi estudado a síntese de nanopartículas de $BaFe_{12}O_{19}$ pelo método Pechini (Kakihana, 1996), também conhecido como método dos complexos poliméricos. Este processo tem se mostrado promissor para a síntese de materiais homogêneos em escala atômica, possibilitando a obtenção de pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria controlada, o que, através do método convencional, é bastante difícil, com isso, uma série de novas possibilidades de aplicações tecnológicas podem ser viabilizadas. O método é baseado na obtenção de poliésteres a partir de citratos (PECHINI, 1967). Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliálcool, como o etileno glicol, para promover a polimerização, obtendo-se uma resina polimérica. Em seguida a resina contendo cátions ligados à estrutura polimérica é tratada termicamente para eliminação do carbono e obtenção dos óxidos dos cátions.

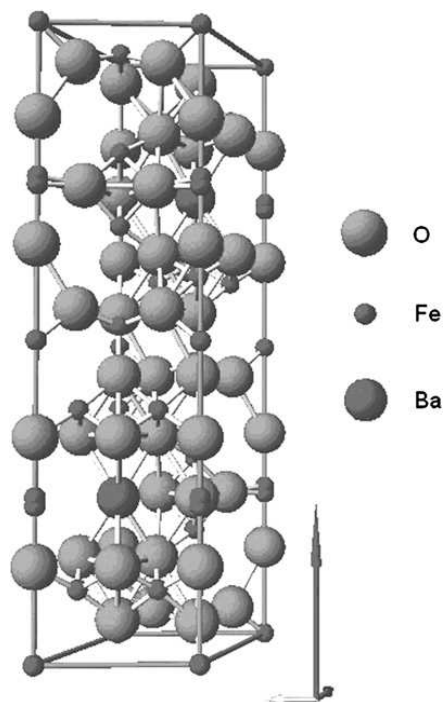


Figura 1. Representação esquemática da célula unitária da hexaferrita de Bário

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água destilada na preparação dos Pós de hexaferrita de bário. Os precursores utilizados foram o nitrato de ferro, carbonato de bário, ácido cítrico anidro e etileno glicol. Inicialmente o processo de síntese dos precursores poliméricos foi realizado de acordo com a relação ácido cítrico/cátions metálicos na proporção de 3,5/1 mols, segundo a sua estequiometria, em um béquer sob agitação constante, com adição de água destilada, para garantir a homogeneização de todos os componentes. No final da reação, um gel de cor amarelo transparente foi formado. O gel foi então calcinado a uma temperatura de 350°C, por 2 horas, para que o óxido desejado fosse obtido. O método de síntese é representado na Fig 2.

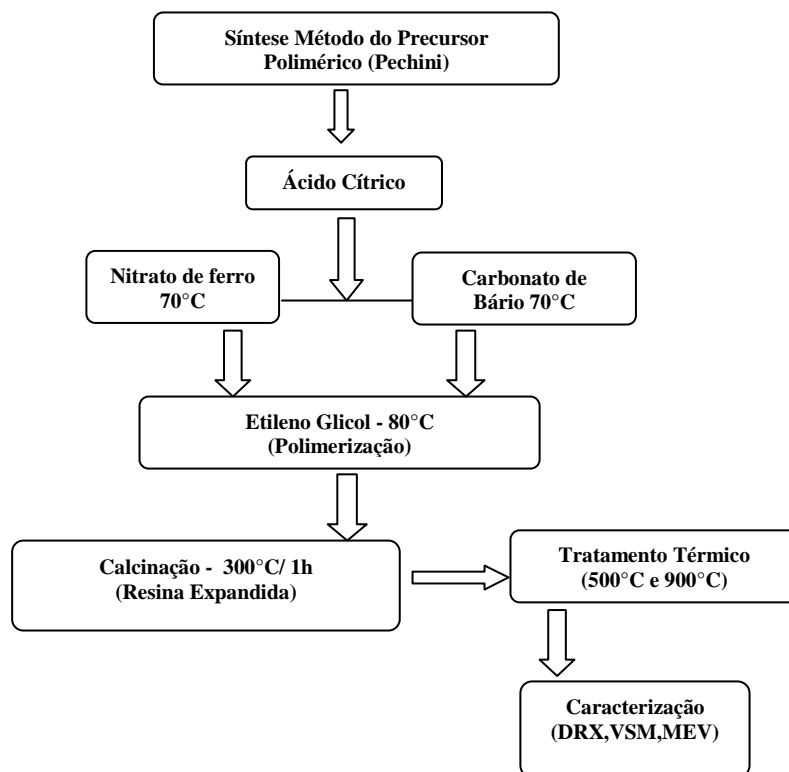


Figura 2. Fluxograma para a preparação da hexaferrita de bário.

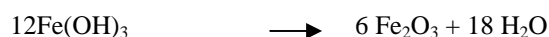
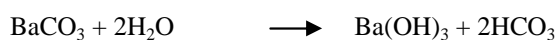
A procedência e o grau de pureza dos reagentes são apresentados na Tab 1. Foi adotada a relação de três mols de ácido cítrico para um mol de metal.

Tabela 1. Reagentes de partida utilizados na síntese do citrato metálico

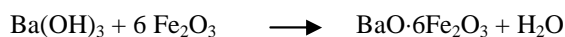
Reagentes de partida	Fórmula Química	Marca	Pureza (%)
Carbonato de Bário	(BaCO ₃)	Vetec	99,95
Etilenoglicol	(C ₂ H ₆ O ₂)	Vetec	99,5
Ácido Cítrico	(C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O)	Vetec	99,9
Nitrato de Ferro	(Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O)	Vetec	98,0

Durante o processo da reação para obtenção das nanopartículas de hexaferrita de bário ocorrem duas ou três etapas para a formação da fase desejada, sendo a etapa principal a formação da fase intermediária, este processo depende tanto do tamanho de partículas das matérias primas como da natureza dos óxidos de partida. A segunda etapa da síntese é a formação da fase desejada BaFe₁₂O₁₉.

Hidrólise e Desidratação



Reação principal:



Reação química completa:



3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras do pó precursor, foram caracterizadas utilizando a técnica de Difração de raios X, em um equipamento Shimadzu/XRD-6000, radiação CuK α , com 40 kV e 40 mA no laboratório institucional da UFRN e os comportamentos de magnetização das amostras obtidas, foram estudadas por meio das curvas de histerese magnética geradas a partir do Magnetômetro de Amostra Vibrante do departamento de física da UFRN, que fornece a variação da magnetização em função da variação do campo magnético aplicado H . A partir das curvas formadas, foram determinar os valores de campo coercivo (H_c) e a magnetização de saturação (M_s). As fases presentes, cálculo do tamanho médio de cristalitos (D_{DRX}) e parâmetros de rede foram determinados por refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios-X, através do programa Maud - Materials Analysis Using Diffraction. A morfologia das amostras selecionadas foi obtida utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Mod. SSX-550 Superscan - Shimadzu (CTGÁS / RN). As amostras foram dispostas em porta amostras metálicas e recobertas com filme de ouro para assegurar a condutividade elétrica adequada. A preparação de amostras em forma de pó para a caracterização por difração de raios X não exige nenhum procedimento muito especial, mas sim de alguns cuidados. Os resultados das análises por difração de raios X das matérias-primas utilizadas são apresentados nas Fig 3 e 4. Os resultados destas análises mostram que os pós de hexaferrita de bário possuem apenas uma fase distinta nas amostras de 800°C e 900°C por 16h (fig 4) e percebe-se um aumento na cristalinidade com o aumento da temperatura nas amostras estudadas. As diferenças das alturas dos picos podem estar relacionadas à maior cristalinidade das fases formadas.

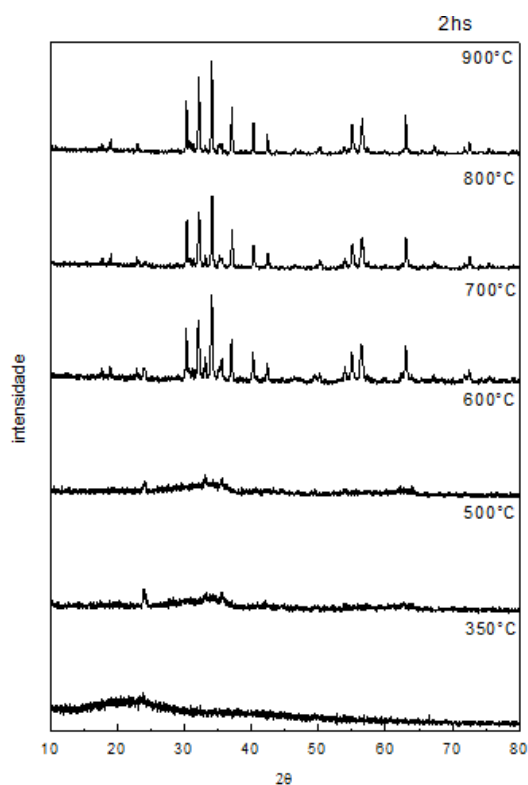


Figura 3 Análise de DRX dos pós das mostras Hex2h, calcinados a diferentes temperaturas.

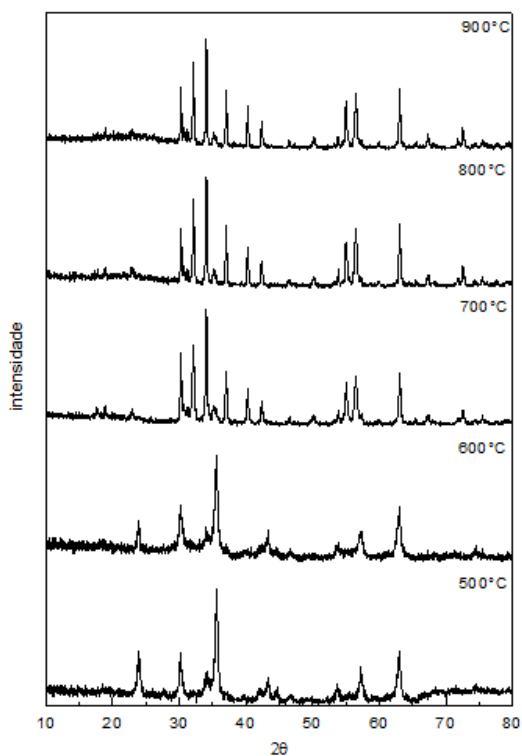


Figura 4 Análise de DRX dos pós das mostras Hex16h, calcinados a diferentes temperaturas.

As figuras 5 e 6 mostraram os padrões de DRX, obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras nas temperaturas de 800°C e 900°C, respectivamente. A hexaferrita refinada mostrou simetria cristalina hexagonal, com parâmetros de rede ($a=b \neq c$) em média de $a=b=5,89 \text{ \AA}$ e $c=23,22 \text{ \AA}$. Com densidade e volume de cela unitária igual a $5,25 \text{ \AA}^3$, e os índices de confiança (Fator-R) para o refinamento de Rietveld dessa estrutura (R_{wp} , R_{exp} e R_b) mostram uma boa convergência para os valores calculados.

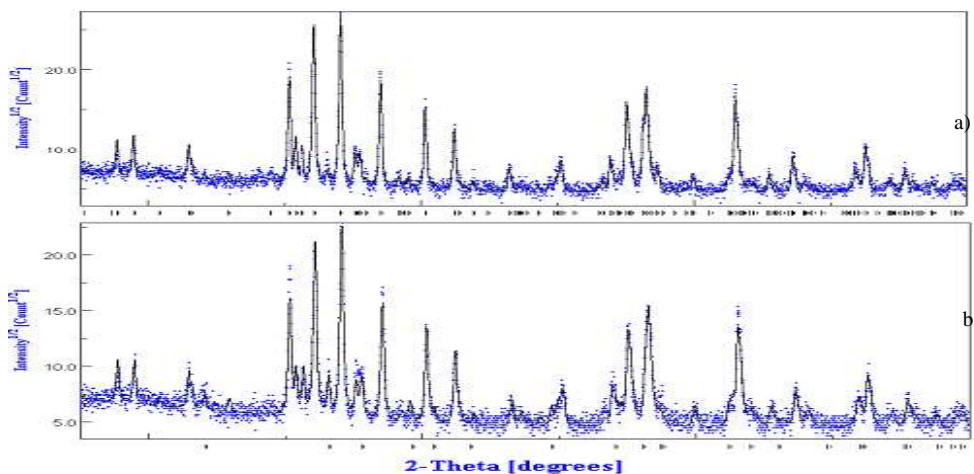


Figura 5 Refinamento de Rietveld a) 800°C e b) 900°C por 2h

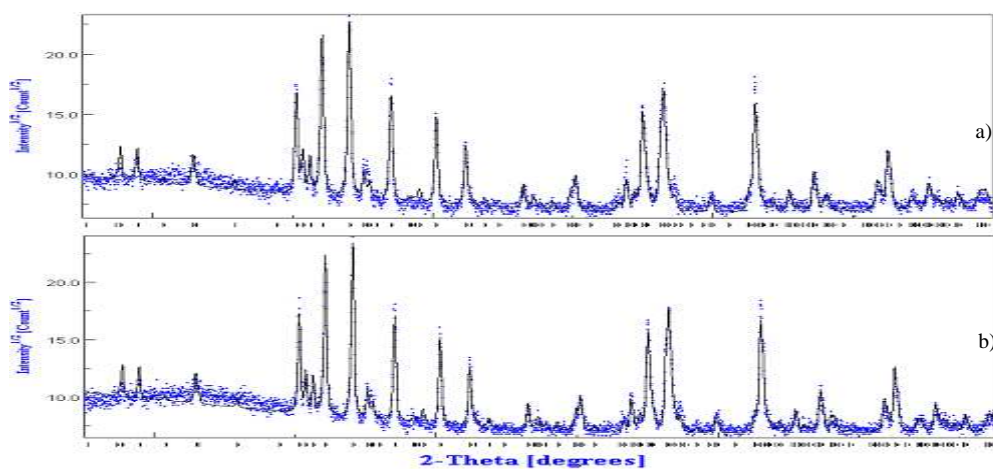


Figura 6 Refinamento de Rietveld a) 800°C e b) 900°C por 16h

Uma das principais características do método Pechini, é possibilitar pós nanométricos, devido à variação das temperaturas de calcinação, com homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, apresentando-se macroscopicamente em forma de aglomerados. Para observar tanto o tamanho quanto as características destes aglomerados, a morfologia dos grãos do puff e das amostras sinterizadas a 900°C por 2, e 16 horas obtidas pelo método Pechini, foram caracterizadas, em forma de pó, através do MEV. Como pôde ser observado (fig 7), a morfologia não é uniforme, apresentando-se aglomerados de tamanhos bem diferentes, dentro de uma área relativamente pequena, mais compacta e com poucos aglomerados. As Figuras 8 e 9, ilustram as micrografias do pó calcinado com fator de ampliação: 10000x e 20000x, respectivamente. As micrografias (fig 8) das amostras calcinadas a 900°C por 2h, mostram que o material apresenta aglomerados grandes, em torno de 5 μm e aglomerados pequenos de formato de placas longitudinais com tamanho em média de 1 μm depositado na superfície dos aglomerados maiores.

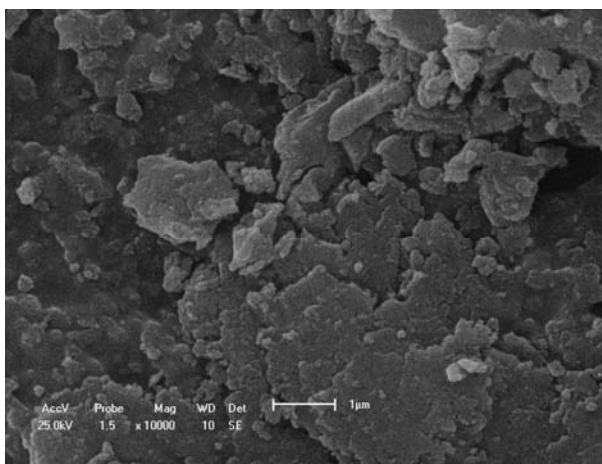


Figura 7 Micrografia do puff a 350°C por 2h, ampliada 20000x

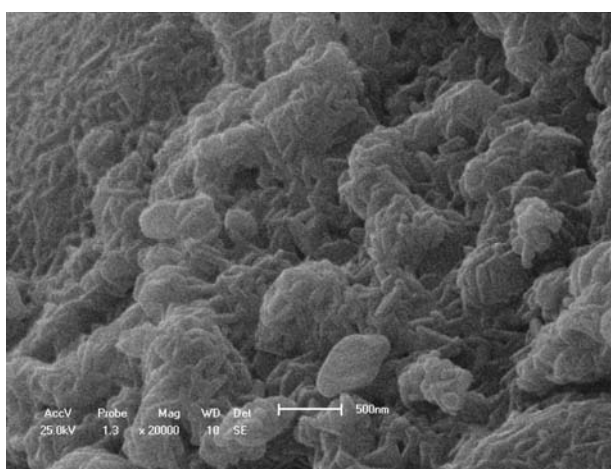


Figura 8 Micrografia do pó de BaFe₁₂O₁₉ a 900°C por 2h, ampliada 20000x

As análises da micrografia (Fig 9) indicaram uma homogeneidade mais elevada na morfologia das partículas, cuja formação é favorecida pelo fenômeno de coalescência de difusão térmica. Este fenômeno é ocasionado pela elevada área superficial das partículas, juntamente com a temperatura de tratamento térmico, que apesar de ser relativamente baixa em relação aos trabalhos apresentados na literatura, foi suficiente para favorecer este fenômeno. Estes dados são bastante coerentes, pois estes grãos de tamanhos nanométricos são responsáveis pela alta coercividade das Hexaferritas de Bário.

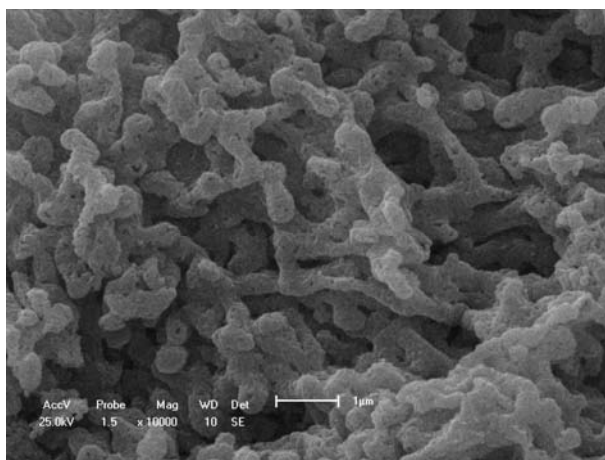


Figura 9 Micrografia do pó de BaFe₁₂O₁₉ a 900°C por 16h, ampliada 10000x

Conforme as fig 10 e fig 11, as curvas de histerese obtidas acima da temperatura de 700°C por 2h e 16h, são típicas de materiais magnéticos duros, por outro lado as curvas obtidas nas temperaturas de 350°C e 600°C por 2h (fig 10), são típicas de materiais superparamagnéticos. Na figura 11 as curvas de histereses em temperaturas acima de 700°C demonstram um comportamento tipo vórtices, este comportamento muito provavelmente esta relacionado a um defeito nas celas unitárias. Foi observado, através das histereses, que a temperatura tem um impacto significativo sobre a coercividade. Contudo, a magnetização de saturação e a remanência permanecem praticamente as mesmas.

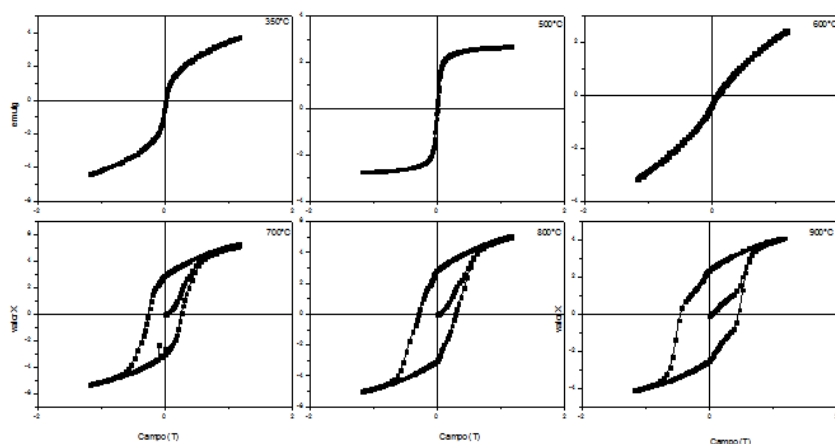


Fig 10. Curva de desmagnetização das partículas magnéticas de Hexaferrita de Bário com patamar de 2 horas

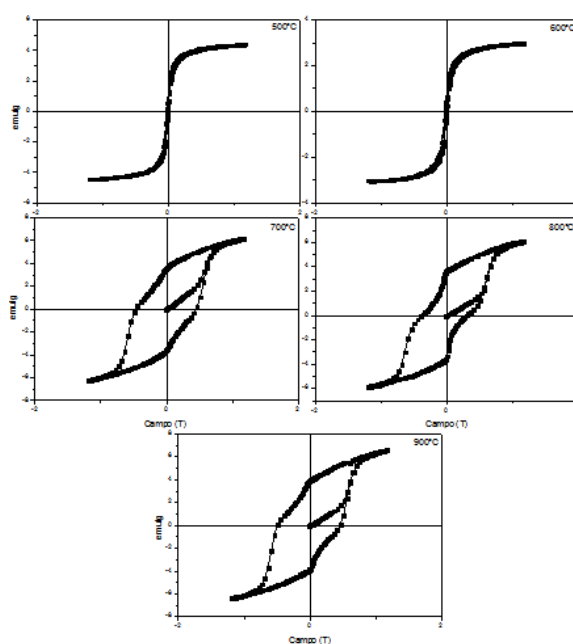


Fig 11. Curva de desmagnetização das partículas magnéticas de Hexaferrita de Bário com patamar de 16 horas

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pela agência de fomento CAPES e ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da UFRN.

5. REFERÊNCIAS

- Folks, L., Woodward, R. C., Magn. J., Magn. Mater. 190 (1998) 28-41.
- Huang, J., Zhuang, H., Li, W., Mater. Res. Bull. 38 (2003) 149-159.
- Hench, L. L., West, J. K., Principles of Electronic Ceramics, John Wiley & Sons, New York (1990) 305-309.
- LIU, X. H, HONG, M. H., SONG, W. D., CHEN, G. X, CHEN, G. X., CHONG, J. F., WANG, J. P., WU, Y. H., CHONG, T. C., “Pulsed Laser Deposition of Oriented Barium Ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) Thin Films”, *Applied Physics A*, v. 78, pp. 423 – 425, 2004;
- Kakihana, M.J. Sol-Gel Sci. Tech. 1996, 6(7), 55.
- Munir, Z.A.; Holt, J.B.; Mater.Sci. J. 1987; 22(2):710-714.
- M. P. Pechini, US Patent 3.330.697 (1967).
- Sandoval, D. M., Gaona, S. J., Caneiro, A., Síntesis y caracterización de Hexaferrita de Bário por El método de combustión, revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2008; 28 (1): 29-37
- Valenzuela, R., Magnetic Ceramics, Chemistry of Solid State Materials e serie. Cambridge, 1994, p. 33.
- Wohlfarth, E. P., Magn. Mater. North-Holland (1987) 3.



COMPROMETIDA COM A PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO
DA ENGENHARIA E DAS CIÊNCIAS MECÂNICAS

VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES NANOPARTICLES OF BARIUM HEXAFERRITE PRODUCED BY THE METHOD OF POLYMERIC

Sheila Bernhard Galvão¹, sheilabernhard@yahoo.com.br

José Flávio Timóteo Júnior, jftjunior21@yahoo.com.br¹

Gudson Nicolau Melo, gudson.nicolau@gmail.com¹

Kesia Karina Souto, kesiasouto@hotmail.com¹

Carlos Alberto Paskocimas, PASKOCIMAS@ufrnet.br¹

¹Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN

Abstract. In recent decades various types of magnetic ceramics have been developed for application as permanent magnets. The barium hexaferrite ($BaFe_{12}O_{19}$) having the magnetoplumbite structure, are widely used as permanent magnets because of its high coercivity, chemical stability, low cost and have excellent magnetic properties, They have a broad scope ranging from electronic devices such as medical equipment, satellite systems, data storage systems, wireless communications among others. There are several methods of preparing ultrafine particles of $BaFe_{12}O_{19}$. We studied the synthesis of nanoparticles by the precursors polymeric method, with subsequent heat treatment conditions, using as precursors the barium carbonate and the iron nitrate. After the synthesis the samples were characterized by XRD, SEM and magnetic characterization. The results presented the attainment of a monophasic powder with particles size around 100 nm.

Keywords: Magnetic domains, Hexaferrite, Nanoparticles, Method Pechini, Polymeric Precursors.