

Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador

(Synthesis and characterization of ferrite-base spinels with gelatin as directing agent)

A. F. Costa, P. M. Pimentel, D. M. A. Melo, M. A. F. Melo, F. M. Aquino

Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal RN 59072-790

asenetecosta@hotmail.com

Resumo

As ferritas com estrutura tipo espinélio compreendem um grupo de materiais magnéticos muito bem estabelecidos. Contudo, melhoramentos e inovações continuam acontecendo visando novas aplicações e otimização das técnicas de preparação. Dentre os materiais com estrutura espinélio, as ferritas se destacam por possuírem ampla importância tecnológica na área de materiais, com aplicabilidades em sensores de umidade e de oxigênio, materiais de microondas, pigmentos, materiais magnéticos e elétricos, catálise de hidrogenação, filmes finos, revestimentos cerâmicos, dentre outros. Neste trabalho espinélios tipo CuFe_2O_4 e $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ foram sintetizadas usando gelatina como agente direcionador, com a finalidade de produzir partículas nanométricas e homogêneas através de um método simples, rápido e economicamente viável. Os pós foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados confirmaram a viabilidade da rota de síntese utilizada.

Palavras-chave: espinélios, ferritas, método Pechini.

Abstract

The ferrites with spinel type structure comprise a group of magnetic materials very well established. However, improvements and innovations are still happening seeking new applications and optimization of preparation techniques. Among the materials with spinel structure, the ferrite stand out because they have a broad technological importance in the area of materials, with applications in humidity and oxygen sensors, microwave materials, pigments, magnetic materials and electrical, catalytic hydrogenation, thin films ceramic tiles, among others. In this work spinel-type CuFe_2O_4 and $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ were synthesized using gelatin as directing agent with the purpose of producing nanosized homogeneous particles through a simple, fast and affordable method. The ferrites were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results confirmed the feasibility of the used synthesis route.

Keywords: spinel, ferrites, Pechini method.

INTRODUÇÃO

Os espinélios são uma das estruturas cristalinas mais interessantes no desenvolvimento de pigmentos estáveis e quimicamente inertes. Nesta estrutura, íons de diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos quanto em octaédricos. Além disso, existem diversas formas de se arranjar os cátions nesses sítios (espinélio normal e inverso). Essas características levaram ao desenvolvimento de diferentes cores, sendo estas intensas e estáveis, adequadas ao uso como pigmentos [1]. As ferritas são constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, nos quais 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro (Fe_2O_3), ou simplesmente hematita e os 30% restantes é constituído de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente [2]. As ferritas são um grupo de materiais muito bem estabelecido.

Contudo, melhoramentos e inovações continuam ocorrendo, novas aplicações, teorias e técnicas de preparação estão em constante desenvolvimento. Citam-se como exemplo destes melhoramentos as nanopartículas de ferritas magnéticas. Estas nanopartículas sintetizadas quimicamente têm atraído considerável atenção devido suas aplicações em [3, 4]: revestimentos absorvedores de radar, sistemas magnéticos de gravação para armazenamento de informação, catálise, pigmentos e sensores. Muitas destas ferritas comercialmente importantes são sintéticas, mas um dos mais importantes espinélios e, provavelmente, o mais antigo material magnético com aplicações práticas é a magnetita [5]. O método Pechini, também chamado método dos precursores poliméricos, se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido acético ou ácido maleico) e um álcool polihidróxi como o

etileno glicol. O aquecimento da resina polimérica acima de 300 °C causa a quebra do polímero e a expansão da resina forma o que se denomina resina expandida que é constituída de um material semi-carbonizado, mostrando um reticulado macroscópico e frágil, semelhante a uma espuma. A desvantagem do método está na alta quantidade de matéria orgânica que gera uma grande perda de massa [6]. Recentemente trabalhos vêm sendo produzidos utilizando a gelatina como agente polimerizante para a obtenção de óxidos com alta pureza e baixo custo. A gelatina é uma proteína composta por aminoácidos essenciais. Suas características de hidrocolóide e a propriedade de formar géis, termicamente reversíveis, garantem uma infinidade de aplicações, tais como agente de gelificação.

Este trabalho reporta a caracterização estrutural de pós CuFe_2O_4 e $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ através do método de síntese que foi proposto para a preparação desses materiais, com o uso da gelatina como agente polimerizante e coordenante dos íons metálicos. Esse método é relativamente novo e vem sendo usado com sucesso na síntese de materiais nanoestruturados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese dos compostos CuFe_2O_4 e $\text{Cu}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Cr}_2\text{O}_4$, foram utilizados os nitratos de cobre II, e o nitrato de ferro e cromo III Vetec. Em um béquer de 1000 mL, sob aquecimento e agitação, foi dissolvida a gelatina em água destilada. O sistema permaneceu sob aquecimento a aproximadamente 70 °C. Após a dissolução da gelatina, acrescentou-se lentamente o nitrato de ferro III e posteriormente o nitrato de cobre II. No caso dos óxidos substituídos, adicionou-se nitrato de cromo III, por mais 20

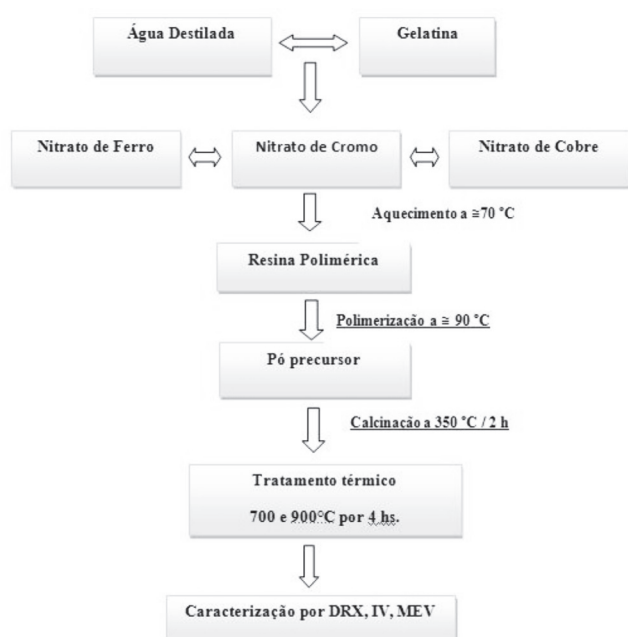


Figura 1: Fluxograma do procedimento de síntese dos pós-precursores.

[Figure 1: Flowchart of the synthesis procedure.]

min. A temperatura foi aumentada para a evaporação da água e formação de uma resina polimérica, a qual foi calcinada a temperatura de 350 °C por 2 h para a remoção da matéria orgânica e formação do pó precursor. Os pós-precursores foram calcinados a 700 e 900 °C e então caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O procedimento descrito para a obtenção dos pós pode ser observado no fluxograma apresentado na Fig. 1.

Foram realizadas análises de difração de raios X em um equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, numa faixa de 2θ entre 20 e 80°. Os tamanhos de cristalito foram obtidos a partir da equação de Scherrer. Foram compactadas pastilhas para análise FTIR na faixa espectral de 4600 a 400 cm^{-1} em espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige-21. A análise morfológica dos pós calcinados foi obtida por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Philips XL-30 ESEM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 700 °C são mostrados nas Figs. 2 e 3. A amostra CuFe_2O_4 , Fig. 2, tem sua cristalização completa a 700 °C com formação das espécies com estrutura do tipo espinélio CuFe_2O_4 (JCPDS 77-0010) em maior proporção, e alguns picos das fases Fe_2O_3 (JCPDS 73-2234) e da fase CuO (JCPDS 72-0629). Os resultados apresentados na Fig. 3 mostram os difratogramas da amostra $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ com a sua cristalização completa também a 700 °C, com formação das espécies Fe_2O_3 (JCPDS 25-1402) e CuO (JCPDS 48-1548).

Considerando que as fases são cristalinas a partir de 700 °C, foi determinada a cristalinidade como também o tamanho médio de cristalito, representados na Tabela I. À medida que aumenta a temperatura de calcinação ocorre um aumento da cristalinidade, bem como do tamanho médio do cristalito. A cristalinidade aumenta porque quanto maior a temperatura, maior a acomodação dos átomos na estrutura

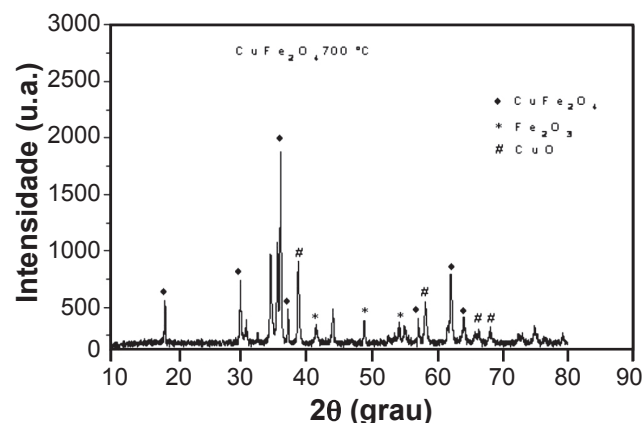


Figura 2: Difratograma de raios X de CuFe_2O_4 calcinada a 700 °C. [Figure 2: X-ray diffraction pattern of the Cu ferrite calcined at 700 °C.]

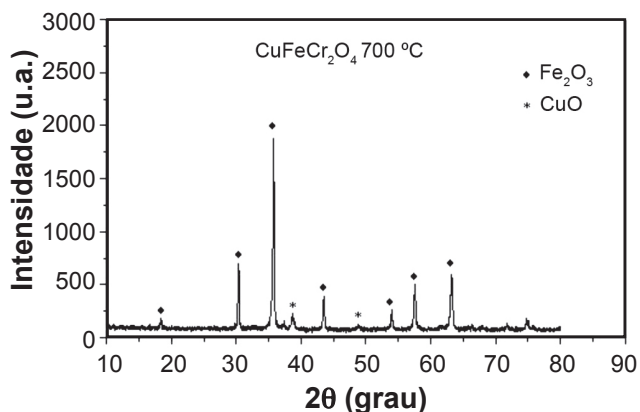


Figura 3: Difratoograma de raios X de $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ calcinada a 700 °C.
[Figure 3: X-ray diffraction pattern of $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ calcined at 700 °C.]

Tabela I - Relação entre temperatura de tratamento térmico, tamanho de cristalito e microdeformação média das amostras calcinadas em diferentes temperaturas.

[Table I - Relationship between annealing temperature, average crystallite size, microdeformity of the samples calcined at different temperatures.]

Amostra	T (°C)	D (nm)	ϵ (%)	Cristalinidade (%)
CuFe_2O_4	700	35.22	0,0028	55.13
CuFe_2O_4	900	52.00	0,0018	71.28
$\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$	700	47.00	0,0021	84.56
$\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$	900	60.11	0,0016	90.85

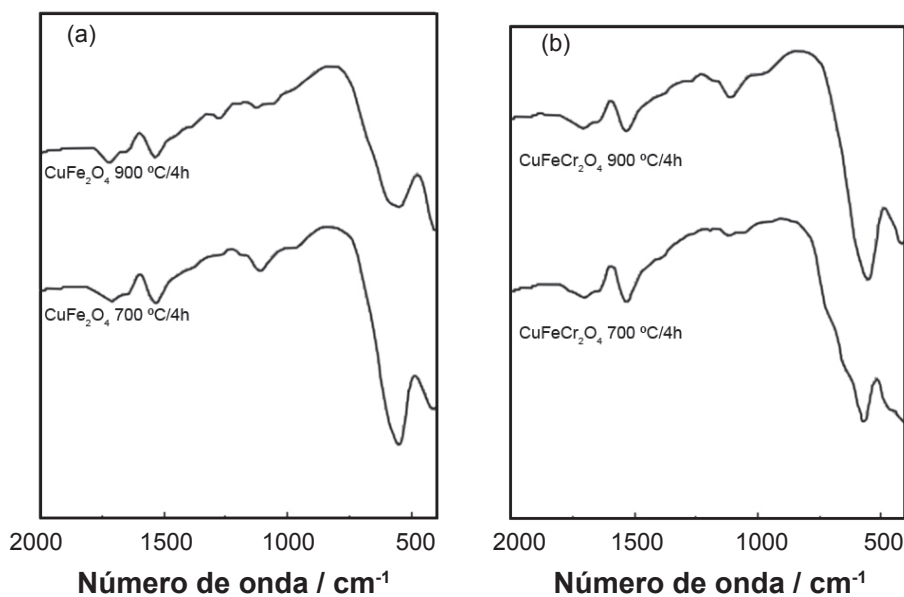


Figura 4: Espectros infravermelho de CuFe_2O_4 e $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ calcinados a 700 °C (a) e 900 °C (b).
[Figure 4: IR spectra of CuFe_2O_4 and $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ calcined at 700 °C (a) and 900 °C (b).]

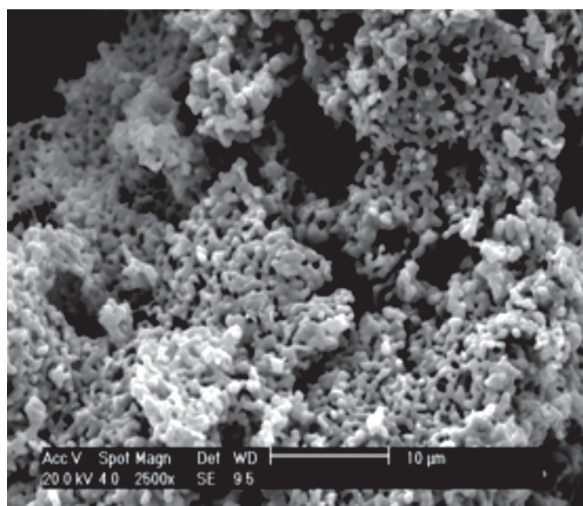
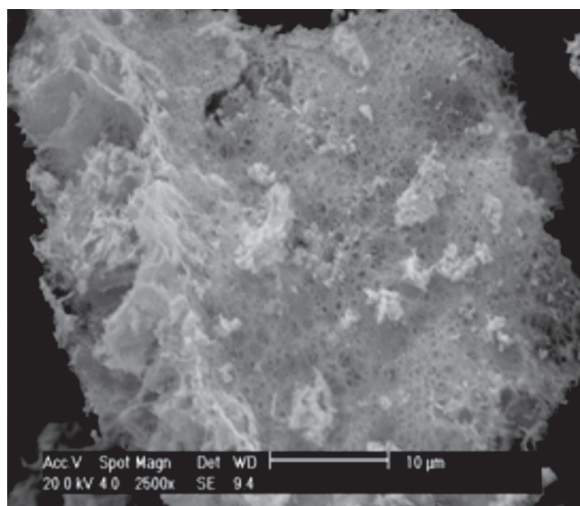


Figura 5: Imagens MEV do espinélio CuFe_2O_4 calcinado a 700 °C (a) e 900 °C (b).
[Figure 5: SEM images of CuFe_2O_4 spinel calcined at 700 °C (a) and 900 °C (b).]

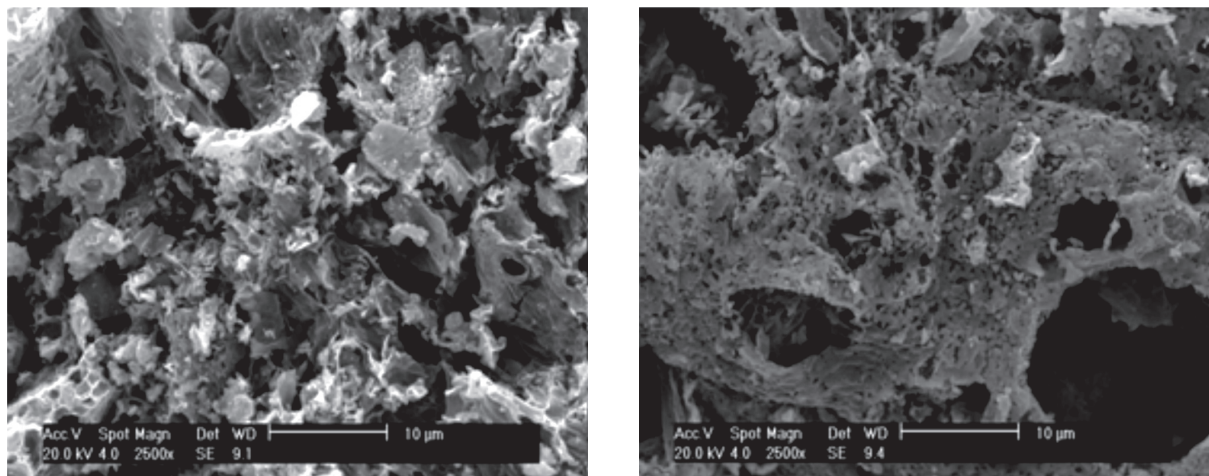


Figura 6: Imagens MEV do espinélio $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ calcinado a 700 °C (c) e 900 °C (d).
 [Figure 6: SEM images of $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ spinel calcined at 700 °C (a) and 900 °C (b).]

cristalina. O surgimento dos cristalitos é termicamente ativado, ocorrendo primeiramente a sua nucleação e, em seguida, o seu crescimento com a temperatura. De uma maneira geral, a microdeformação média diminui com o aumento da temperatura.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras CuFe_2O_4 e $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ tratadas a 700 e 900 °C, são mostrados na Fig. 4. Observam-se bandas características entre 600 e 450 cm^{-1} , referentes à coordenação dos cátions de cobre e ferro com os grupos carboxílicos da gelatina. As bandas em 1614 e 1408 cm^{-1} são referentes à presença de grupos funcionais orgânicos C=O, sendo estes resultados semelhantes aos reportados [7].

As micrografias nas Figs. 5 e 6 mostram os compostos CuFe_2O_4 e $\text{CuFeCr}_2\text{O}_4$ a (c) 700 °C e (d) 900 °C, respectivamente. Foi observada uma morfologia de partículas homogêneas e formação de poros. Essa porosidade ocorre devido à presença da gelatina, que oferece ao sistema uma grande quantidade de matéria orgânica, a qual é removida durante a calcinação e favorece o aparecimento de poros.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados a síntese obtida pelo método dos precursores poliméricos, utilizando gelatina de uso comercial como agente polimerizante, foi mostrado um processo favorável para obtenção de pós nanocristalinos de ferritas de cobre e de cromitas de cobre dopadas com ferro.

Esta nova rota de síntese é rápida, simples e de baixo custo, podendo substituir alguns métodos usuais de síntese. Além destas vantagens, a gelatina é um material não-tóxico e de fácil obtenção. Os resultados obtidos revelaram a obtenção da fase espinélio a 700 °C, o que seria outra vantagem em relação à temperatura de obtenção dessa fase encontrada em outros trabalhos. Também foi observada fase secundária referente ao óxido de cromo.

REFERÊNCIAS

- [1] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, EUA (1976).
- [2] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Springer, Pittsburgh, EUA (2006) 445.
- [3] C. P. L. Rubinger, D. X. Gouveia, J. F. Nunes, C. C. M. Salgueiro, J. A. C. Paiva, M. P. F. Grac, P. Andre, L. C. Costa, *Microwave Opt. Techn. Lett.* **49**, 6 (2007).
- [4] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, S. Seraphin, *Scripta Mater.* **56** (2007) 797-800.
- [5] R. Valenzuela, *Chemistry of Solid State Materials: Magnetic Ceramics*, Cambridge Univ. Press, New York, EUA **4** (1994).
- [6] R. Barbosa, B. S. Barros, R. I. Porto, L. Gama, *Revista Matéria* **10**, 2 (2005) 364-369.
- [7] P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj, M. A. Banares, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 797-807. (*Rec.* 04/07/2010, *Ac.* 30/12/2010)